

**Preparação e caracterização de corpos cerâmicos de
 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0,01$; $0,05$ e $0,10$)**

Marcio Roberto de Freitas

USP/IFSC/SBI



8-2-001645

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física de São
Carlos, da Universidade de
São Paulo, para obtenção do
título de Mestre em Ciências:
Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez

São Carlos - 2005

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Freitas, Marcio Roberto de

“Preparação e caracterização de corpos cerâmicos de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x= 0,01$; $0,05$ e $0,10$).”

Marcio Roberto de Freitas – São Carlos, 2005

Dissertação (Mestrado) – Área de Física Aplicada do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo

2005 - Páginas: 87

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes

Sinterização, corpos cerâmicos, caracterização elétrica e dielétrica.

I. Título



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MARCIO ROBERTO DE FREITAS APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 26/01/2005.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez (Orientador e Presidente) – IFSC/USP

Prof. Dr. José Antonio Eiras – UFSCar

Prof. Dr. Jean Claude M'Peko – IFSC/USP

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez pela oportunidade de realizar este trabalho e pela orientação.

A minha mãe Maria de Lourdes Zanchim Freitas, à meu pai Antonio Benedito de Freitas, pela motivação e apoio incondicionais.

À meus irmãos Denise e André e em especial a minha noiva Telma, por me incentivar e apoiar nos momentos mais difíceis.

Agradeço de todo coração à Dra. Maria Inês Basso Bernardi pela grande amizade, discussões proveitosas, ensinamentos e colaboração nas correções do texto. O meu muito obrigado.

Agradeço aos meus amigos do grupo: Eduardo, André, Ronaldo, Péron, Renato, Cíntia, Seila, Val, Igor, Ariane, Carlinhos, Cris, Zélia, Fábio e Adriano, pelo companherismo.

Em especial agradeço à Talita Mazon pela co-orientação, valiosa amizade e conselhos, ao Ezequiel pelo auxílio nas medidas de impedância, interpretação e discussão dos resultados.

Aos amigos André Ambrósio, Tiago Cazati, Petrus, Miguel pelos momentos de descontração e muitas cervejas que tomamos juntos.

Aos técnicos do GCCMC: Cássio, Luiz, Marcelo. Ao Geraldo e Manuel pela amizade e convivência dentro e fora do ambiente do grupo.

Ao corpo técnico do IFSC e à equipe da Biblioteca do IFSC.

Às secretárias Érica e Miriam (do GCCMC) pela assistência.

À todas as pessoas que ao longo destes anos me ajudaram à realizar este trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	ii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
CAPÍTULO 1	
1.1 INTRODUÇÃO.....	1
1.2 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO	2
1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	3
1.4 MATERIAIS FERROELÉTRICOS.....	3
1.4.1 Características.....	3
1.4.2 Aspectos microscópicos de alguns ferroelétricos.....	7
1.5 OBJETIVO DO TRABALHO.....	8
CAPÍTULO 2	
2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1.1 Titanato de estrôncio e cálcio (SCT).....	9
2.1.2 Polarização em sólidos dielétricos.....	14
2.1.2.1 Comportamento dielétrico sob um campo AC.....	16
2.1.2.2 O Modelo de Brick-Layer.....	18
2.1.3 Propriedades estruturais.....	23
2.1.3.1 Estrutura tipo perovskita.....	23
2.1.4 Sinterização.....	25
2.1.4.1 Diagramas de sinterização.....	31

2.1.5 Porosidade e estrutura de poros.....	32
--	----

CAPÍTULO 3

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.1.1 Processamento de materiais cerâmicos.....	34
3.1.2 Métodos de caracterização.....	37
3.1.2.1 Técnica de sedimentação (Sedigrafia).....	37
3.1.2.2 Análise Térmica Diferencial (DTA).....	39
3.1.2.3 Dilatometria a taxa constante de aquecimento.....	40
3.1.2.4 Difractometria de raios-X (DRX).....	41
3.1.2.5 Método de Arquimedes para a determinação da densidade.....	43
3.1.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	44
3.1.2.7 Espectroscopia de impedância.....	45

CAPÍTULO 4

4.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
4.1.1 Caracterização do pós.....	47
4.1.1.1 Tamanho de partícula e tempo de moagem.....	47
4.1.1.2 Análise Térmica Diferencial (DTA).....	49
4.1.1.3 Difractometria de Raios-X (DRX).....	52
4.1.1.4 Caracterização dos pós calcinados.....	54
4.1.2 Caracterização das cerâmicas.....	58
4.1.2.1 Densidade e microestrutura.....	58
4.1.2.2 Caracterização física do SCT.....	68
4.1.2.2.1 Caracterização elétrica.....	68
4.1.2.2.2 Caracterização dielétrica.....	73

CAPÍTULO 5

5.1 CONCLUSÕES.....	80
----------------------------	-----------

5.2 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....80

CAPÍTULO 6

6.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....82

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1: (a) Mudança na permissividade dielétrica na transição de fase ferroelétrica-paraelétrica; (b) Tratamento de polarização de um material ferroelétrico abaixo do ponto de Curie; (c) Tratamento de polarização de um material ferroelétrico acima de seu ponto de Curie (Pontes, 2001)..... 5
- Figura 2.1: Diagrama de fase do $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ proposto por Mitsui e Westphal..... 12
- Figura 2.2: Diagrama de fase do $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 < x \leq 0,4$). Os círculos abertos corresponde ao trabalho de Ranjan (2001b). Os pontos marcados por triângulos invertidos, diamantes e triângulos "de pé" corresponde a os trabalhos de Bednorz (1984), Bianchi et al (1997) e Guzhva et al (1997), respectivamente..... 13
- Figura 2.3: Representação esquemática dos diferentes mecanismos de polarização..... 15
- Figura 2.4: Diagramas de circuito equivalente: (a) circuito equivalente para um dielétrico real e (b) ângulo de perda dielétrica (Buchanan, 1986)..... 18
- Figura 2.5: (a) Representação da microestrutura de um corpo cerâmico segundo o Modelo de Brick- Layer, (b) Circuito equivalente usado para analisar a impedância desse sistema, onde um elemento RC representa os grãos e o outro os contornos de grão 19
- Figura 2.6: Diagrama de impedância no plano complexo para sistemas caracterizados por dois semicírculos..... 22
- Figura 2.7: (a) Estrutura cristalina do tipo perovskita (materiais com fórmula ABO_3). As esferas azuis, a cinza e as vermelhas representam os íons A, B e O, respectivamente. (b) Estrutura cristalina do Titanato de Estrôncio ($SrTiO_3$). As esferas azuis representam os átomos de estrôncio (Sr) e as vermelhas os de oxigênio (O), que ocupam os vértices dos octaedros (em cinza) em cujo centro estão os átomos de titânio (Ti)..... 24
- Figura 2.8: Célula unitárias: (a) na fase paraelétrica cúbica, (b) na fase ferroelétrica tetragonal e (c) na fase ferroelétrica romboédrica, com os respectivos vetores polarização, P_s (Xu 1991)..... 25
- Figura 2.9: A sinterização é um processo de mudança microestrutural, o qual é resultado da combinação de dois subprocessos: a densificação e crescimento de grãos. As contribuições relativas de cada um dependem da composição e tamanho de partícula (Shaw, 1989)..... 27
- Figura 2.10: Formação de um pescoço durante a sinterização de duas pequenas partículas. A difusão atômica ocorre nas superfícies de contato e promove o aumento da área de contato, dando origem à um pescoço (Smith, 1998)..... 27
- Figura 2.11: Fluxo de átomos na direção oposta ao fluxo de vacâncias, resultando na formação de pescoços (Shaw, 1989) 29

- Figura 2.12: Fluxo de átomos entre regiões com diferentes curvaturas. O átomos tendem fluir de regiões de alta pressão para regiões de baixa pressão, resultando na formação de pescoços (Shaw, 1989).....30
- Figura 2.13 Caminhos alternativos para o transporte de átomos durante o estágio inicial de sinterização (Ashby, 1974).....31
- Figura 3.1: Esquema do processo de preparação dos pós de SCT10, SCT05 e SCT01, via reação do estado sólido.....36
- Figura 3.2: Representação esquemática do método de difração para análise cristalográfica e das condições necessárias à difração. (Guy, 1976).....42
- Figura 4.1: Resultados de sedigrafia e micrografia de MEV dos pós precursores misturados e moídos em diferentes condições de tempo: (a) 24 h. (b) 72 h e (c) 96 h.....47 e 48
- Figura 4.2: Curva de DTA obtida com o aquecimento à 5°C/min, de 23°C até 1500°C, em atmosfera de ar sintético, para a mistura dos pós precursores moídos por 96 horas: (a) SCT01 e (b) SCT05.....49 e 50
- Figura 4.3: Difratoograma de raios X dos pós de: (a) SCT01, (b) SCT05 e (c) SCT10, calcinados à 1100°C por 2 horas. Os difratogramas foram indexados com a ficha (JCPDS: 35-0734). Em destaque temos o desdobramento de picos do SCT10, numa região ampliada de seu difratograma, revelando que a estrutura é tetragonal.....53
- Figura 4.4: Curvas de distribuição acumulada de partícula em massa e frequência (% em massa) em função do diâmetro médio equivalente dos precursores misturados e moídos : (a) Para o SCT01 (b) Para o SCT05 e (c) Para o SCT10.....54 e 55
- Figura 4.5: Micrografias obtidas por MEV para os pós de SCT calcinados à 1100°C por 2h e submetidos à moagem de 24 h: (a) SCT01, (b) SCT05 e (c) SCT10.....56 e 57
- Figura 4.6 - Densidade à verde em função da pressão aplicada para as três amostras de SCT.59
- Figura 4.7 – Curva da densidade relativa em função da temperatura obtida à partir de ensaios dilatométricos e ensaio no forno elétrico para os corpos cerâmicos de SCT, submetidos à uma taxa constante de aquecimento (5°C/min). (JCPDS: 35-0734; $\rho = 5,118 \text{ g/cm}^3$).....60
- Figura 4.8 – Densidade relativa em função do tempo para corpos cerâmicos sinterizados em forno a temperatura de 1300°C. As micrografias ilustradas são do SCT05.....61
- Figura 4.9: Difratoogramas obtidos para as amostras calcinadas à 1100°C por 2 horas e sinterizadas seguindo a rota 1: (a) SCT01, (b) SCT05, e (c) SCT10.....62
- Figura 4.10:(a) SCT01, (b) SCT05 e (c) SCT10 preparadas via rota 1.....65

Figura 4.11:(a) SCT01,, (b) SCT05 e (c) SCT10 preparadas via rota 2.....66

Figura 4.12:(a) SCT01,, (b) SCT05 e (c) SCT10 preparadas via rota 3.....67

Figura 4.13: Diagrama de impedância no plano complexo das amostras de SCT01. Comportamento equivalente pode ser obtido para as amostras SCT05 e SCT10 na mesma temperatura.....69

Figura 4.14 – Diagramas de Arrhenius para as condutividades elétricas das cerâmicas de SCT01, SCT05 e SCT10. correspondendo ao primeiro semicírculo (região do contorno).....71

Figura 4.15 – Diagramas de Arrhenius para as condutividades elétricas das cerâmicas de SCT01, SCT05 e SCT10. correspondendo ao segundo semicírculo (região do grão).....71

Figura 4.16 – Permissividade relativa em função da frequência:.(a) SCT01, (b) SCT05 e (c) SCT10. Todas preparadas via rota 1.....75 e 76

Figura 4.17 – Tangente de perda em função da frequência para cerâmicas de SCT à temperatura de 200°C.....75

Figura 4.18 – Permissividade relativa em função da temperatura para diferentes frequências: (a) SCT01, (b) SCT05 e (c) SCT10.....79

LISTA DE ABREVIATURAS

SCT	$\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$
SCT01	$\text{Sr}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{TiO}_3$
SCT05	$\text{Sr}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{TiO}_3$
SCT10	$\text{Sr}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{TiO}_3$
ST	SrTiO_3
CT	CaTiO_3
PMN	$\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$
PZT	$\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$
PLZT	$\text{Pb,L a}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$
PVA	polivinil álcool
DTA	Análise Térmica Diferencial
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	Difratometria de Raios X

RESUMO

Os objetivos deste trabalho foram preparar corpos cerâmicos de $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ (SCT) ($x = 0,01; 0,05; 0,10$), denominados respectivamente, SCT01, SCT05 e SCT10; e estudar a influência do processamento (conformação e sinterização) nas propriedades elétricas e dielétricas destes. Os corpos cerâmicos foram preparados por três rotas experimentais. O material foi preparado pelo método convencional de reação do estado sólido. Mistura de óxidos, ou carbonatos de partida foi efetuada nas proporções desejadas em um sistema fechado para assegurar a homogeneidade na composição. As caracterizações dos pós sintetizados foram feitas por sedigrafia e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a determinação do tamanho médio de grão e/ou partícula. Em particular, o tamanho de partícula mostra um valor de aproximadamente $1 \mu m$ após calcinação e remoagem. Análise térmica diferencial (DTA) foi aplicada para determinar a temperatura ideal de calcinação, enquanto que difração de raios-X (DRX) foi aplicada, com a finalidade de analisar fases cristalinas presentes na calcinação bem como no material sinterizado. Os pós de SCT sintetizados foram prensados uniaxialmente na forma de pastilhas (com dimensões: 6 mm de diâmetro e 3 mm de espessura). As amostras foram tratadas termicamente em duas diferentes condições (temperatura e tempo) de sinterização, a saber $1300^\circ C/8h$ e $1350^\circ C/3h$, utilizando o convencional envolvendo o aquecimento em forno elétrico de atmosfera aberta. Para uma das rotas experimentais aplicadas, altas densidades relativas foram obtidas para as cerâmicas ($> 97\%$ da densidade teórica) por meio do método de Arquimedes. Estas cerâmicas foram caracterizadas por espectroscopia de impedância no intervalo de temperatura de $25^\circ C$ a $400^\circ C$. Em todas as composições observamos um aumento acentuado na permissividade relativa para temperaturas acima de $200^\circ C$ nas frequências abaixo de 10^6 Hz

ABSTRACT

The main purpose of this work was to prepare ceramics of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (SCT) ($x = 0,01$; $0,05$; $0,10$), labeled respectively, SCT01, SCT05 and SCT10, and then to study the influence of their processing (compressing and sintering) on the final electrical and dielectric properties. The materials were prepared following the conventional ceramic method of solid state reaction, and using three different experimental routes, as discussed in the text. The raw materials, either in the form of oxides or carbonates, were mixed in the required proportions in a closed system to guarantee the composition homogeneity. The characterization of the starting and synthesized SCT powders was carried out by sedimentation and scanning electronic microscopy (SEM) for the determination of the average particle size. In particular, this showed a value of approximately $1 \mu\text{m}$ after calcination and re-grinding. Differential thermal analysis (DTA) was applied in order to determine the ideal calcination temperature, while the X-ray diffraction (DRX) technique was used with the purpose of analyzing the crystalline phases present in the calcined as well as sintered materials. The synthesized SCT powders were uniaxially pressed into disk-shape pellets (with dimensions: 6mm in diameter and 3mm in thickness). The samples were heat treated at two different sintering (temperature and time) conditions, namely $1300^\circ\text{C}/8\text{h}$ and $1350^\circ\text{C}/3\text{h}$, using conventional electric furnaces and open atmosphere. From one of the applied experimental routes, high ceramics' densities, $> 97\%$ of theoretical density, were obtained according to the Archimedes method. These ceramics were characterized by impedance spectroscopy in an interval of temperature ranging from 25°C to 400°C . Particularly, in all the compositions we observed an accentuated increase of the relative dielectric permittivity for temperature above 200°C and frequencies below 10^6 Hz , a result which is discussed in terms of grain boundary contribution.

CAPÍTULO 1

1.1 - INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos são materiais inorgânicos, não metálicos, formado por elementos metálicos e não metálicos, ligados quimicamente entre si fundamentalmente por ligações iônicas e/ou covalentes. Os materiais cerâmicos têm composições químicas muito variadas, desde compostos simples a misturas de várias fases complexas ligadas entre si (Reed, 1995).

As propriedades dos materiais cerâmicos variam muito devido as diferenças de ligações químicas. Em geral, os materiais cerâmicos são duros e frágeis, com pouca tenacidade e ductilidade. São bons isolantes elétricos e térmicos, devido a ausência de elétrons de condução. Em geral, eles apresentam temperaturas de fusão relativamente altas e grande estabilidade química em muitos ambientes hostis, devido à estabilidade das suas fortes ligações químicas (Smith, 1998).

Os fatores de processamento cerâmico como: conformação, ciclo térmico e morfologia dos pós precursores afetam as propriedades físicas (Reed 1995). A correlação entre as propriedades físicas e a estrutura do corpo cerâmico é de extrema importância. É relevante portanto, definir a rota a ser escolhida na preparação de corpos cerâmicos. A finalidade é obter homogeneidade química, diminuição nas temperaturas de calcinação e sinterização.

A rota escolhida no presente trabalho foi a síntese no estado sólido, que é um método convencional utilizado em grande escala. O ideal é a obtenção de um tamanho médio de partícula pequeno ($\leq 1 \mu\text{m}$).

Nas seções seguintes, uma breve introdução de materiais ferroelétricos e suas características será abordada, uma vez que o material em estudo $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ (SCT - titanato de estrôncio e cálcio) se inclui nesta classe de materiais.

A idéia é apresentar todas as propriedades relacionadas com este material. É importante salientar que o objetivo deste trabalho é estudar as propriedades elétricas e dielétricas e não o que diz respeito às propriedades ferroelétricas desta cerâmica.

1.2 – MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

Diversos relatos nos últimos dez anos têm apresentado a viabilidade do uso de materiais ferroelétricos como capacitores sintonizáveis, cujas propriedades desejáveis são: sintonabilidade alta (variação da permissividade elétrica em função de um campo elétrico aplicado), perdas dielétricas baixas e coeficientes de temperatura reduzidos. As aplicações destes materiais, como elementos de atraso de fase, filtros, etc, em sistemas de telecomunicações, estão especialmente voltadas à faixa de microondas. Estudos recentes têm mostrado que o BST (titanato de bário e estrôncio) e o BSCT (titanato de bário estrôncio e cálcio) são adequados para cumprir este papel. Entretanto, o estudo realizado neste trabalho com relação as propriedades elétricas e dielétricas do SCT (titanato de estrôncio e cálcio) é o início de uma investigação de uma potencial aplicação deste material em capacitores sintonizáveis. Como sugestão para trabalhos futuros, um estudo mais detalhado quanto a caracterização ultra-sônica (atenuação e velocidade ultra-sônicas) seria de grande viabilidade a fim de verificarmos sua aplicabilidade.

1.3 – ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

No capítulo 1 introduziremos algumas características básicas dos materiais cerâmicos, bem como uma breve descrição de suas propriedades físicas, entre elas a ferroeletricidade e apresentamos o material estudado neste trabalho.

O capítulo 2 apresenta, de modo sucinto, uma breve revisão bibliográfica sobre o material em estudo: propriedades físicas, propriedades estruturais, conceitos básicos sobre o processo de sinterização e porosidade e estrutura de poros.

No capítulo 3, temos a descrição do processo de preparação dos pós cerâmicos e das técnicas de caracterização empregadas.

O capítulo 4 apresenta os resultados da caracterização dos pós, avaliação da densidade dos corpos cerâmicos obtidos para as diferentes rotas experimentais e caracterização física dos corpos cerâmicos sinterizados de maior densidade relativa.

E, por fim, no capítulo 5 são feitas as considerações finais e sugestões para futuros trabalhos.

1.4 - MATERIAIS FERROELÉTRICOS

1.4.1 - Características

O descobrimento da ferroeletricidade teve início, mesmo que involuntariamente, em intensos e consecutivos estudos das propriedades dielétricas e piezoelétricas de determinados cristais polares. A verificação de certas anomalias nestas propriedades físicas incentivou estudos mais profundos, os quais culminaram com a descoberta da ferroeletricidade. Embora descoberta há apenas 80 anos, esta propriedade física já

possuiu relevante importância no meio acadêmico, a qual foi impulsionada principalmente nas últimas décadas pelos crescentes interesses tecnológicos. (Moreno-Gobbi et al, 2000; Lente, 2001; Sung-Gap, 2003).

A principal característica dos materiais ferroelétricos é possuírem uma polarização espontânea mesmo na ausência de campo elétrico externo, devido a uma transformação estrutural em todo o cristal, gerando microrregiões polares chamadas domínios ferroelétricos. A polarização espontânea dos ferroelétricos explica sua resposta pouco comum (relativamente aos dielétricos) a um campo elétrico aplicado. Um domínio com polarização em uma direção tem domínios vizinhos polarizados em outras direções, geralmente a 180° ou a 90° com o primeiro domínio. Quando esse material é sujeito a um campo elétrico, o processo de polarização inicial consiste do aumento em volume de domínios orientados favoravelmente às expensas dos domínios restantes. Cada material ferroelétrico tem uma temperatura característica, chamada de temperatura de Curie (T_c) (Guy, 1976). Esta temperatura é onde ocorre a transição da fase ferroelétrica/paraelétrica (Figura 1.1.a).

Um material dielétrico típico simplesmente aumenta ou diminui sua polarização reversivelmente, à medida que o campo elétrico aumenta ou diminui. A primeira característica para distinguir um material ferroelétrico de outros materiais polares é o fato da orientação da polarização espontânea poder ser alterada pela aplicação de um campo elétrico externo. Esta resposta manifesta-se por intermédio de uma curva de histerese numa resposta da polarização a um campo elétrico externo, Figura 1.1.b. Acima desta temperatura (Figura 1.1.c), o material deixa de apresentar polarização espontânea (Chiang et al, 1997).

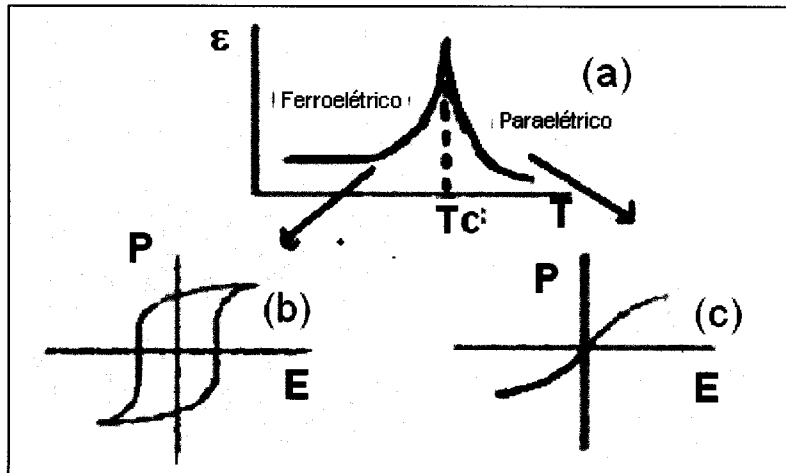


Figura 1.1: (a) Mudança na permissividade dielétrica na transição de fase ferroelétrica-paraelétrica; (b) Ciclo de histerese P-E de um material ferroelétrico abaixo do ponto de Curie; (c) Curva P-E de um material ferroelétrico acima de seu ponto de Curie (Guy, 1976; Pontes, 2001).

Como observado na Figura 1.1a, a constante dielétrica aumenta quando a temperatura se aproxima do ponto de Curie (T_c). Acima deste ponto (T_c), a constante dielétrica diminui com a temperatura e, muitas vezes, exibe comportamento de acordo com a Lei de Curie-Weiss:

$$\epsilon_r(T) = \frac{C}{(T - T_c)} \quad (1.1)$$

em que C é a constante de Curie.

Dentre as cerâmicas ferroelétricas, uma das mais usadas é aquela à base de chumbo, tais como o $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN), $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT) e o $(Pb,La)(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PLZT). As desvantagens dos materiais à base de chumbo são a volatilidade e a

toxicidade do PbO . Como atualmente existe a preocupação com o meio ambiente, visando sua preservação, pesquisadores do mundo todo buscam soluções alternativas que diminuam ou excluam a utilização de elementos poluentes. Pesquisas estão sendo realizadas para encontrar novos materiais com componentes não tóxicos (Ravez & Simon, 1999). Além disso, nos últimos anos, materiais ferroelétricos óxidos tem sido objeto de constantes investigações científicas pela vasta gama de possibilidades de uso que apresentam na indústria eletro-eletrônica, correspondendo atualmente a mais de 70% dos materiais utilizados em sensores e atuadores. Esses dispositivos têm sido desenvolvidos tanto na forma policristalina (cerâmicas ou filmes finos) quanto na monocristalina. Estudos recentes (Fujimoto et al, 1998; Ribeiro et al, 1999; Ranjan et al, 2000) de suas propriedades dielétricas, piroelétricas, piezoelétricas e ópticas têm ampliado cada vez mais o potencial tecnológico dessa classe de materiais.

Com relação aos filmes finos ferroelétricos, há duas razões para a rápida expansão das atividades direcionadas a estes, são elas: a disponibilidade de diversas técnicas de deposição dos filmes finos e a identificação dos filmes finos ferroelétricos, como um candidato potencial para o desenvolvimento de memórias não voláteis (FeRAM's) e de memórias de acesso aleatórias dinâmico (DRAM's) para computadores (Pontes, 2001, Sung-Gap, 2003).

No estudo de materiais ferroelétricos há dois parâmetros de grande importância que devem ser ressaltados: a tangente de perda ($tg \delta$) e a permissividade relativa ϵ . Um exemplo ilustrativo para a aplicação dessa classe de materiais é a miniaturização dos dispositivos de memória baseados em componentes capacitivos, pois capacitores com maior permissividade relativa podem possuir parâmetros geométricos reduzidos. Por este motivo, materiais ferroelétricos que possuem altos valores de permissividade, são ideais para este fim. Com a finalidade de evitar alterações na informação

armazenada, é desejável que ϵ seja estável com a temperatura e a frequência do sinal, e que a tangente de perda (ou perda dielétrica) seja pequena.

1.4.2 - Aspectos microscópicos de alguns ferroelétricos

Evidentemente, todas as propriedades ferroelétricas e dielétricas são, de alguma forma, dependentes das características microscópicas dos materiais. Entretanto, é comum observarmos que materiais estruturalmente similares apresentam diferenças entre suas propriedades físicas. O que pode ocorrer nestes casos é a influência de parâmetros externos (por exemplo, campo externo aplicado) que modificam as características estruturais dos ferroelétricos. Discutiremos no próximo capítulo alguns aspectos relacionados à estrutura cristalina dos materiais ferroelétricos com estrutura do tipo perovskita. Esta estrutura está entre as mais importantes e versáteis, onde a partir de modificações adequadas, significativas mudanças nas propriedades físicas podem ser induzidas (Bhalla, 2000).

O $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ é bastante conhecido por exibir algumas características as quais, provavelmente, surgem de uma desordem induzida por adição de pequenas quantidades de Ca^{2+} . Quando $0,002 < x < 0,016$, o material é um paraelétrico quântico. Para $0,016 < x < 0,12$, o material apresenta comportamento ferroelétrico tipo relaxor ou vítreo (Bednorz, 1984). A maioria dos trabalhos existentes na literatura se concentra nas tentativas de explicar suas propriedades físicas e também o comportamento de transição de fase e anomalias que surgem devido a adição de cálcio (Mitsui, 1961; Bednorz, 1984; Ranjan, 1999; Ranjan, 2001).

1.5 – OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo principal deste trabalho foi preparar cerâmicas de $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x = 0,01; 0,05; 0,10$) e estudar a influência do processamento (conformação e sinterização) nas propriedades elétricas e dielétricas dos corpos cerâmicos. O trabalho foi baseado em três rotas experimentais distintas, escolhidas após ensaios preliminares efetuados em nosso Grupo de Pesquisa. As rotas são:

Rota 1: Os pós (sem peneirar) foram misturados ao ligante orgânico (PVA) e em seguida prensados à 40 MPa para a obtenção de pastilhas. Estas, então, foram sinterizadas em forno na condição 1300°C por 8 horas.

Rota 2: Os pós (sem peneirar) foram misturados ao ligante orgânico (PVA) e em seguida prensados à 40 MPa. Numa etapa posterior, as pastilhas produzidas foram sinterizadas em forno na condição 1350°C por 3 horas.

Rota 3: Os pós foram "peneirados" através de uma peneira com abertura de 100 mesh e, sem adição de PVA, foram prensados à 40 MPa. As pastilhas produzidas foram sinterizadas em forno na condição 1350°C por 3 horas.

Discutiremos em detalhes todo o processo de preparação dos pós, bem como a influência dessas rotas experimentais distintas na caracterização das cerâmicas obtidas com relação à densidade. Posteriormente, será feito um estudo mais detalhado das propriedades elétricas e dielétricas no intervalo de temperatura de 25°C à 400°C dos corpos cerâmicos que mostraram ter uma maior densidade relativa.

CAPÍTULO 2

2.1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.1 – Titanato de estrôncio e cálcio (SCT)

Desde a descoberta que a adição de *Ca* ao *SrTiO₃* (ST) estabiliza a fase ferroelétrica contra flutuações quânticas, devido a substituição do *Sr* por *Ca* no sítio do ST, várias pesquisas vem sendo realizadas na tentativa de explicar os diferentes comportamentos de transição de fase, que surgem dependendo da quantidade de cálcio adicionada (Muller, 1979). Vários estudos (Mitsui, 1961; Bednorz, 1984) mostram que cerâmicas de SCT com $0,01 \leq x \leq 0,10$ exibem um “*ciclo de histerese*”, característico de cerâmicas ferroelétricas à temperaturas relativamente baixas. Para uma composição onde $0,002 < x < 0,016$ o SCT é um paraelétrico quântico, isto é, sua alta constante dielétrica implica grandes flutuações ferroelétricas, as quais estabilizam quântica-mecanicamente na fase paraelétrica abaixo de 4 K. Em outras palavras, se a transição ocorre em temperaturas suficientemente baixas, flutuações quânticas entram em jogo podendo influenciar a resposta do sistema fortemente. Estes autores observaram que a temperatura de transição aumenta com o aumento da concentração de cálcio até $x = 0,016$.

A diminuição no valor de pico da constante dielétrica na temperatura de transição tem uma relação direta com o aumento da concentração de *Ca*. Para $0,016 < x < 0,12$, o material apresenta um comportamento ferroelétrico tipo relaxor ou tipo vítreo. O comportamento relaxor normalmente resulta de uma desordem induzida por adição de cálcio. Em óxidos (com estrutura do tipo *ABO₃*), a substituição de íons de diferentes tamanhos, valências e polarizabilidades em ambos os sítios *A* e *B* do cristal

produzem defeitos dipolares podendo introduzir um grau de desordem suficientemente alto, impedindo a formação de estados com ordem de longo alcance (Samara, 2001). Neste intervalo de composição $0,016 < x < 0,12$, a curva de constante dielétrica versus temperatura não obedece a lei de Curie-Weiss, mas apresenta um expoente efetivo similar ao conhecido em sistemas relaxores ferroelétricos (Pandey, 1995; Takesue et al, 1999).

Alguns pesquisadores (Bednorz, 1984; Vugmeister, 1990) observaram que o dopante introduzido no ST ocupa posições de rede distantes do centro, devido ao pequeno raio atômico.

Ranjan et al. (2000) observaram que para a composição $0,002 < x < 0,12$ a desordem induzida pela substituição de Ca na matriz incipiente ferroelétrica de ST conduz a degradação da resposta da constante dielétrica com a temperatura, semelhante ao que ocorre em ferroelétricos relaxores.

Ranjan et al (2001b) encontraram que o pico da temperatura T_c aumenta com o aumento da concentração de íons Ca^{2+} para $0,18 \leq x < 0,40$. A permissividade relativa aumenta para temperaturas abaixo de 300K, até mostrar um pico em 226, 167 e 153 K para $x = 0,30$; 0,25 e 0,23, respectivamente. Através do gráfico de permissividade relativa versus temperatura para quatro diferentes frequências (5, 10, 50 e 100 KHz), estes autores verificaram que a tangente de perda diminui com o aumento da frequência para $x = 0,30$. Outro resultado deste mesmo trabalho diz que a permissividade máxima diminui com o aumento da concentração de íons Ca^{2+} para concentrações acima de $x = 0,40$.

Bianchi et al (1997) encontram que a transição de fase antiferrodistoriva ocorre à 125 K para $x = 0,007$. Guzhva et al (1997) tem reportado que esta transição de fase ocorre à 148K. Levando-se em conta, que a temperatura de transição do ST puro é

105K, estes estudos sugerem que a temperatura de transição de fase antiferrodistorstiva deve aumentar à uma taxa de aproximadamente 30 K por mol% de CaTiO_3 (CT). Ranjan (1999a) em seu trabalho, encontrou uma temperatura de transição de 290 K para $x = 0.06$. Em essência, isto sugere que o comportamento da transição de fase permanece igual ao do ST até 6 mol% de Ca. Para $x = 0,12$, a temperatura de transição foi 373 K. Em um outro trabalho, Ranjan (1999b) reportou que em altas temperaturas, estudos de raios-X revelaram, no comportamento de transição de fase do SCT com $0,12 \leq x \leq 0,21$, a existência de uma fase intermediária entre as fases ortorrômbica (a temperatura ambiente) e cúbica (a altas temperaturas).

Alguns modelos estão sendo empregados visando entender melhor, por exemplo, a dinâmica como relaxor e o comportamento de transição de fase. Cálculos sobre a dependência da concentração com a polarização espontânea, temperatura de Curie e susceptibilidade dielétrica para o SCT foram reportados em trabalhos anteriores (Wang, 1998a,b).

Mitsui and Westphal (1961) em estudos de difratometria de raios-X determinaram os parâmetros da cela unitária do SCT ($0 \leq x \leq 0,20$). Observaram reflexões 422 da perovskita cúbica e concluíram que a estrutura do SCT a temperatura ambiente é tetragonal para $x > 0,10$, similar à estrutura tetragonal do ST abaixo de 105K, como ilustra a Figura 2.1. Acima de $x = 0,016$, a substituição de Ca ocasiona

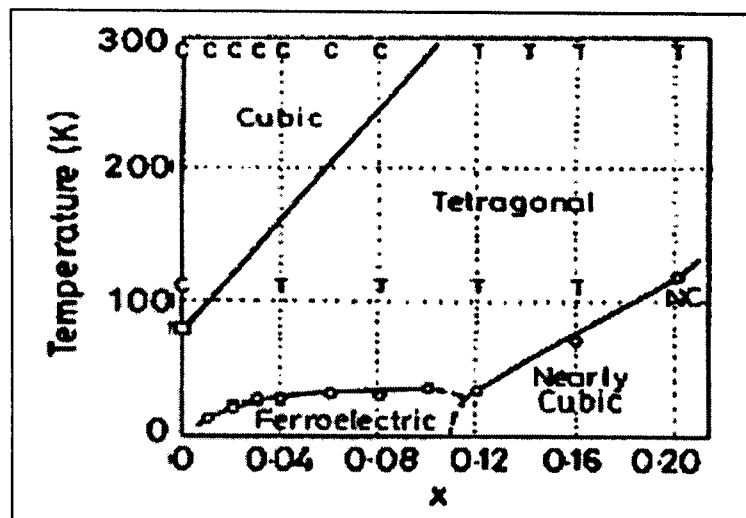


Figura 2.1: Diagrama de fase do $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ proposto por Mitsui e Westphal (1961).

uma elevação na temperatura de transição ferroelétrica quântica, e ainda propuseram que a estrutura do SCT para $x > 0.10$ no regime ferroelétrico quântico é pseudocúbica (vide Figura 2.1).

A temperatura ambiente, o refinamento da estrutura considerando todas as reflexões da rede com as reflexões da perovskita, claramente revela uma simetria ortorrômbica para $x \geq 0,12$ (como a do CT), embora os parâmetros da cela unitária refinados indiquem uma rede pseudotetragonal. Para $x \leq 0,06$ a estrutura é cúbica (como a do CT) com parâmetro de rede $a = 3,912 \text{ \AA}$ (Ranjan, 1999a).

Qin et al (2000) reportaram a sequência de transição de fase com o aumento da concentração de Sr para ortorrômbica $Pnma$ ($0 \leq x \leq 0,4$), ortorrômbica $Bmmb$ ($0,45 \leq x \leq 0,6$), tetragonal $I4/mcm$ ($0,65 \leq x \leq 0,9$) para cúbica $Pm3m$ ($x \geq 0,95$).

Ranjan et al. (2001a) realizaram um estudo detalhado sobre a evolução de fases cristalográficas no $(Sr_{1-x}Ca_x)TiO_3$ com a composição (x), usando difração de raios X, difração de neutrons, microdifração de elétrons e difração de elétrons de feixe

convergente (CBED). Observaram que a estrutura do SCT é não cúbica para $x \geq 0,06$, isto mostra que quatro tipos diferentes de fases ortorrômbricas aparecem no SCT com o aumento da concentração de íons Ca^{2+} à temperatura ambiente: (i) cúbica para $x < 0,06$; (ii) ortorrômbrica OI para $0,09 \leq x < 0,36$; (iii) ortorrômbrica OII para $0,36 \leq x \leq 0,40$; (iv) ortorrômbrica OIV para $0,40 < x \leq 0,55$ e para $x > 0,55$. A estrutura do SCT no intervalo de composição $0,06 \leq x < 0,09$ pode ser ou tetragonal ou ortorrômbrica, mas não é cúbica. Os resultados também apresentaram que o grupo espacial do SCT no intervalo de composição $0,35 < x \leq 0,40$ é $Pbcm$ e para $0,40 < x \leq 0,55$ é $Pbnm$.

Ranjan (2001c) combinando seus resultados com aqueles de Bednorz (1984) e Mitsui (1961) propôs um novo diagrama de fase para o SCT ($0 < x \leq 0,4$) como ilustra a Figura 2.2. À altas temperaturas, a estrutura do SCT é cúbica para todas as composições. Na temperatura ambiente a estrutura do SCT é cúbica para $x < 0,06$ e ortorrômbrica para $x \geq 0,06$.

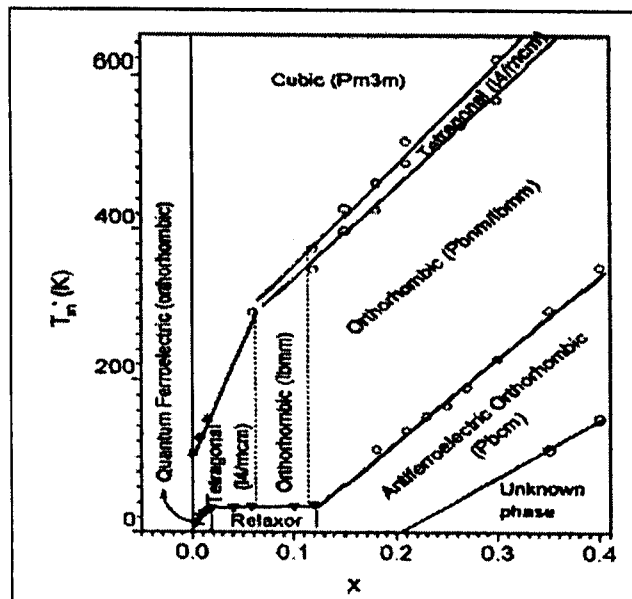


Figura 2.2: Diagrama de fase do $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 < x \leq 0,4$). Os círculos abertos correspondem ao trabalho de Ranjan et al (2001b). Os pontos marcados por triângulos invertidos, diamantes e triângulos "de pé" correspondem aos trabalhos de Bednorz (1984), Bianchi et al (1997) e Guzhva et al (1997), respectivamente.

2.1.2 – Polarização em sólidos dielétricos

Um material dielétrico, sob a ação de um campo elétrico \vec{E} , tem suas cargas elétricas deslocadas a fim de neutralizar parcialmente o campo aplicado. A formação e orientação de dipolos no dielétrico permite uma neutralização total das cargas, sendo assim, surge uma polarização \vec{P} no dielétrico (Buchanan, 1986). Se considerarmos este dielétrico linear, temos $\vec{P} = \chi_e \epsilon_0 \vec{E}$. Deste modo, o deslocamento elétrico total \vec{D} é:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = (\epsilon' - i\epsilon'') \vec{E} \epsilon_0 \quad (2.1)$$

onde:

ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo ($\approx 8,85418 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 / \text{N.m}^2$);

ϵ' é a parte real da permissividade elétrica, e

ϵ'' é a parte imaginária da permissividade elétrica.

Se considerarmos que um átomo (ou íon) individual não está diretamente sujeito ao campo elétrico aplicado \vec{E} , mas sim a um campo local denominado \vec{E}_{local} , cujo módulo é diferente de \vec{E} , temos (Kingery, 1975):

$$\vec{P} = \alpha N \vec{E}_{local} \quad (2.2)$$

onde:

α é o termo de proporcionalidade ou polarizabilidade intrínseca do material;

\vec{E}_{local} é o campo elétrico devido à interação entre o campo elétrico \vec{E} e os átomos;

N é o número de átomos (ou íons) por unidade de volume.

A soma de distintos mecanismos de polarização nos dá a polarizabilidade total α_T de um dielétrico (Kingery, 1975):

$$\alpha_T = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_o + \alpha_s \quad (2.3)$$

onde: α_e é a polarizabilidade eletrônica, α_i é a polarizabilidade iônica, α_o é a polarizabilidade dipolar (orientacional), e α_s é a polarizabilidade de cargas espaciais.

Esses mecanismos estão representados na Figura 2.3:

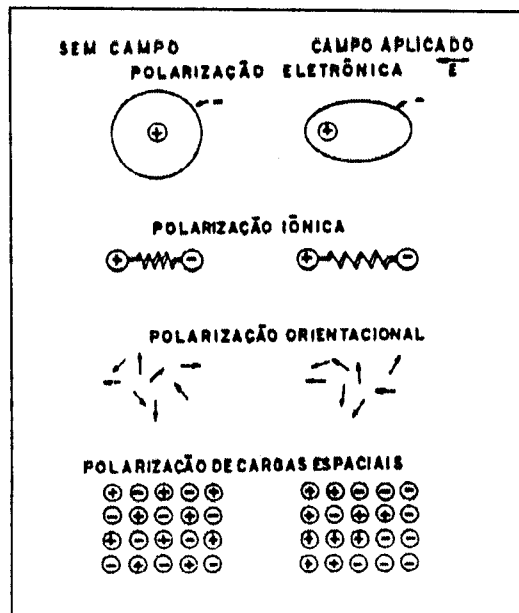


Figura 2.3: Representação esquemática dos diferentes mecanismos de polarização (Kingery, 1975).

2.1.2.1 – Comportamento dielétrico sob um campo AC

Em um dielétrico ideal, sob a atuação de um campo \vec{E} , a resposta dos mecanismos de polarizabilidade é instantânea. Na prática, entretanto, um dielétrico real apresenta uma inércia associada ao tempo de reação dos mecanismos, representado pelo tempo de relaxação τ , necessário para responder ao campo. Deste modo, a polarizabilidade passa a ter uma dependência com a frequência do campo aplicado (Kingery, 1975).

A polarização eletrônica α_e é devida ao deslocamento da nuvem eletrônica de sua posição de equilíbrio e ocorre em todos os sólidos até a frequência do visível ($\cong 10^{16} \text{ Hz}$). A polarização iônica α_i ocorre na região abaixo de 10^{13} Hz . As polarizações eletrônica e iônica são aproximadamente instantâneas (independentes da frequência para valores menores que 10^{16} Hz) e são altamente dependentes da composição do material. Em oposição, a polarização dipolar e polarização por cargas espaciais são extremamente dependentes da frequência e da temperatura, ocorrendo em baixas frequências ($10^2 - 10^8 \text{ Hz}$) (Hench, 1990). Quando o campo que polariza o material é aplicado em modo alternado, os dipolos elétricos não são capazes de seguir instantaneamente a oscilação. O campo oscilante e a reorientação dos dipolos ficam defasados, originando uma dissipação de energia no sistema. A grandeza que quantifica este fenômeno é a permissividade complexa $\epsilon^* = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$, onde a parte real ϵ' é a permissividade relativa associada ao processo de polarização, e ϵ'' traduz o fator de dissipação dielétrica do material (Macdonald, 1987; Macedo, 2003).

Se uma voltagem do tipo senoidal ($V(t) = V_0 e^{i\omega t}$) é aplicada a um meio com constante dielétrica k , a corrente total I gerada será dada por (Buchanan, 1986):

$$I = \frac{dQ}{dt} = i\omega CV = i\omega C_0 \varepsilon_0 k' V \quad (2.4)$$

onde I representa o fluxo de corrente e ω é a frequência angular da voltagem aplicada.

No entanto, para um dielétrico real a corrente I tem componentes vetoriais I_c e I_R como ilustrado na Figura 2.4, representada por um circuito análogo de uma resistência em paralelo com um capacitor. A corrente I_c representa uma corrente capacitiva proporcional a carga armazenada no capacitor (defasada de 90° em relação a voltagem) e está associada ao armazenamento de cargas devido à orientação de dipolos (Zheludev, 1971). Esta condição pode ser representada por uma permissividade complexa ou constante dielétrica

$$I = i\omega C_0 \varepsilon_0 (k' - ik'') V = i\omega C_0 \varepsilon_0 k' V + \omega C_0 \varepsilon_0 k'' V = I_c + I_R \quad (2.5)$$

A razão entre as correntes I_r e I_c é denominada de fator de dissipação dielétrica ou $\text{tg} \delta$ (Figura 2.4),

$$\text{tg} \delta = \left| \frac{I_R}{I_c} \right| = \frac{\omega C_0 \varepsilon_0 k'' V}{\omega C_0 \varepsilon_0 k' V} = \frac{k''}{k'} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.6)$$

uma vez que $\varepsilon' = \varepsilon_0 k'$ e $\varepsilon'' = \varepsilon_0 k''$.

A corrente I_r , proporcional a ε'' na equação (2.6), é a corrente ativa em fase com o campo aplicado. Esta é uma corrente de perda gerada por duas fontes

principais: (i) migração de cargas, ou seja, condutividade dc e (ii) dissipação de energia decorrente da inércia ao movimento de rotação e/ou oscilação dos dipolos (Hench, 1990).

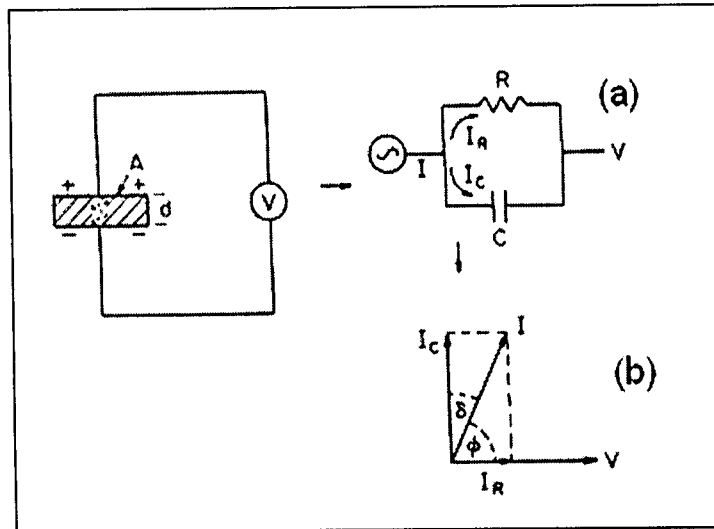


Figura 2.4: Diagramas de circuito equivalente: (a) circuito equivalente para um dielétrico real e (b) ângulo de perda dielétrica (Buchanan, 1986).

2.1.2.2 – O Modelo “brick-layer”

No ajuste dos dados experimentais, pode-se utilizar circuitos equivalentes, cujos componentes (resistores, capacitores e indutores) simulam o comportamento dielétrico das amostras. À partir de parâmetros determinados R (resistência) e C (capacitância), pode-se calcular a resistividade, condutividade e permissividade relativa do material. É possível associar partes de circuitos às contribuições do grão e contorno de grão separadamente. O modelo “brick-layer” (Macdonald, 1987) relaciona a microestrutura da cerâmica à um conjunto de grãos cúbicos interfaceados por contornos de grão planos, como ilustra a Figura 2.5. No formalismo matemático utilizado, considera-se um sistema composto por dois circuitos RC ligados em série, pois as relaxações dielétricas do grão e contorno de grão obedecem bem à este

formalismo. Num primeiro passo, vamos definir a expressão da impedância para o circuito RC em paralelo e posteriormente apresentar o formalismo matemático deste modelo.

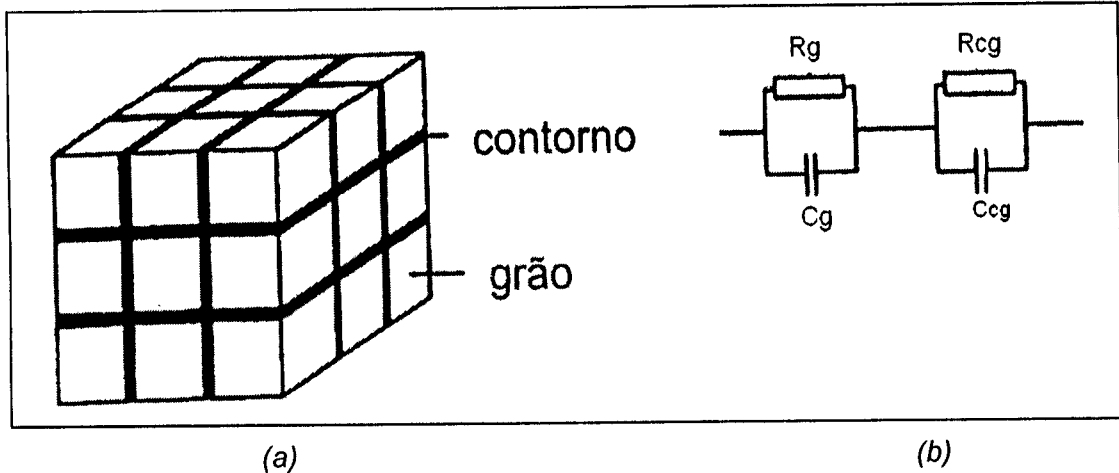


Figura 2.5: (a) Representação da microestrutura de um corpo cerâmico segundo o modelo "brick-layer", (b) Circuito equivalente usado para analisar a impedância desse sistema, onde um elemento RC representa os grãos e o outro os contornos de grão.

Consideremos que a tensão aplicada a este circuito RC seja do tipo,

$$V^*(\omega, t) = V_0 e^{i\omega t} \quad (2.7)$$

A componente resistiva da corrente será dada pela lei de Ohm,

$$i^*_R(t) = \frac{V^*(t)}{R} = \frac{V_0}{R} e^{i\omega t} \quad (2.8)$$

A componente capacitiva será,

$$i^*_c(t) = C \frac{d}{dt}(V_0 e^{i\omega t}) = i\omega C V^*(t) \quad (2.9)$$

Somando-se as componentes resistiva e capacitiva da corrente, encontramos:

$$i^*(t) = \frac{V^*(t)}{R} + i\omega C V^*(t) \quad (2.10)$$

A expressão para impedância pode ser obtida substituindo-se a equação 2.10 na relação $V(\omega, t) = Z(\omega)i(\omega, t)$:

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad (2.11)$$

onde $\tau = RC$ é o tempo de relaxação do sistema. Rescrevendo a equação (2.11), separando a parte real e imaginária e substituindo RC por τ , temos:

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{[1 + (\omega\tau)^2]} - i \frac{R\omega\tau}{[1 + (\omega\tau)^2]} = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (2.12)$$

Esta é a equação para impedância de um circuito RC em paralelo.

Considerando Z^* em função de Z' e Z'' na equação 2.12, temos:

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (2.13)$$

esta é a equação de uma circunferência de raio $R/2$. Assim, a representação dos dados experimentais de impedância no plano complexo fornece um arco semicircular cujo diâmetro corresponde ao valor da resistência elétrica R . Neste semicírculo, cada ponto corresponde a um valor de frequência, e no ponto máximo (que corresponde à frequência ω_0) tem-se,

$$Z' = Z'' = R/2 \quad (2.14)$$

Combinando as equações (2.12) e (2.14),

$$\omega_0 \tau = 1 \quad (2.15)$$

em que ω_0 é a frequência de relaxação.

Cada elemento RC (Figura 2.5) gera um semicírculo no plano complexo. Em materiais cerâmicos é comum apresentar diagramas com dois semicírculos (Figura 2.6), um correspondente aos grãos (em geral em frequências mais altas) e outro correspondente aos contornos dos grãos (em geral em menores frequências) (McDonald, 1987).

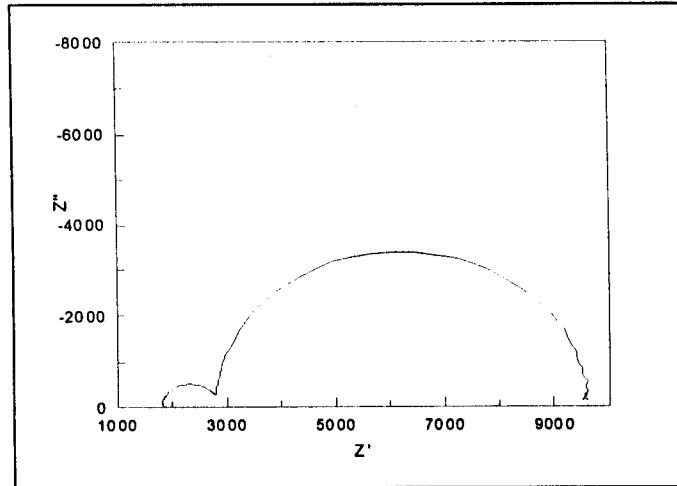


Figura 2.6: Diagrama de impedância no plano complexo para sistemas caracterizados por dois semicírculos (Mcdonald, 1987).

A partir dos valores obtidos nos ajustes dos dados experimentais é possível determinar R e C para ambas as contribuições (grãos e contornos). Com essas informações de resistência, e as dimensões das amostras, pode-se calcular a resistividade ou a condutividade elétrica. Para sistemas submetidos a um processo térmico, estas propriedades (resistividade ou condutividade) seguem geralmente a lei de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / kT) \quad (2.16)$$

onde E_a é a energia de ativação do processo de condução, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em Kelvin e σ_0 é a condutividade elétrica quando $T \rightarrow \infty$.

2.1.3 – Propriedades estruturais

2.1.3.1 Estrutura tipo perovskita

Um grupo muito importante de materiais ferroelétricos é o que apresenta a mesma estrutura perovskita do mineral CaTiO_3 . Estes ferroelétricos foram intensamente estudados devido a sua relativa simplicidade estrutural em relação aos demais cristais (Herbert, 1982; Lente, 2001).

A maioria dos compostos com fórmula ABO_3 tem estrutura do tipo perovskita (Galasso, 1969). A estrutura é cúbica de corpo centrada (Magon, 1993; Smith, 1998). Esta estrutura, apresentada na Figura 2.7.a, pode ser descrita considerando que os cátions A formam uma cela unitária cúbica simples, sendo que os cátions B (menores) localizam-se no centro desta cela e os íons O no centro das faces do cubo. Os íons O são, na grande maioria dos casos, íons de oxigênio (O^{2-}). Os compostos com esta estrutura são caracterizados pela modificação das propriedades cristalográficas, eletrônicas e físicas, devido a substituição dos cátions A ou B por outros cátions A' ou B' com diferentes raios e cargas. A substituição dos cátions A' ou B' nos sítios A ou B em ABO_3 , corresponde à alterações das distâncias das ligações $A\text{-O}$ e/ou $B\text{-O}$ (Hirata, 1996).

Este tipo de estrutura consiste no empacotamento de íons A^{a+} ($a = 1, 2, 3$) e íons O^{2-} . Todos os interstícios octaédricos, circundados por íons O^{2-} , são ocupados por íons B^{b+} e deste modo a estrutura pode ser vista como um arranjo cúbico de

octaedros BO_6 , onde o íon A^{a+} ocupa os espaços entre esses octaedros (Figura 2.7.b). A distância Ti-O no SrTiO_3 (isoestrutural ao BaTiO_3) é 1.95 Å.

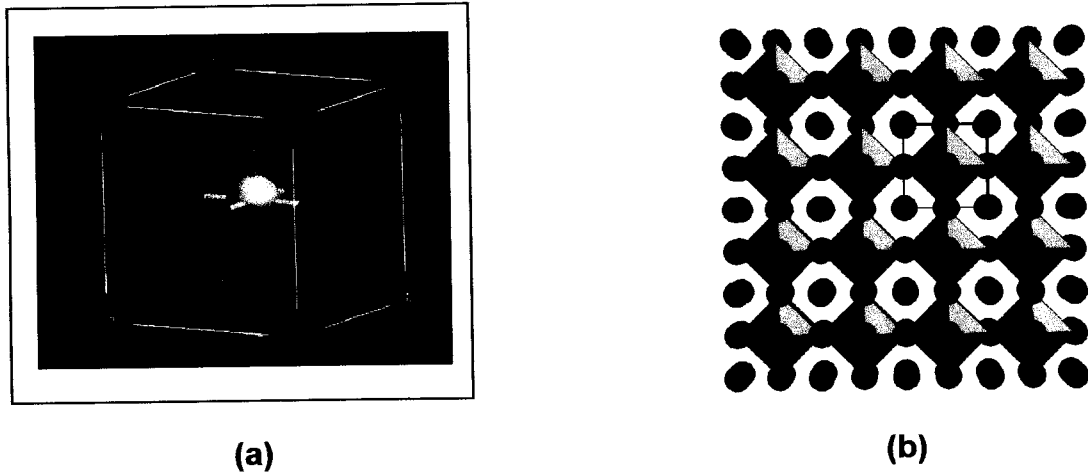


Figura 2.7: (a) Estrutura cristalina do tipo perovskita (materiais com fórmula ABO_3). As esferas azuis, a cinza e as vermelhas representam os íons A, B e O, respectivamente. (b) Estrutura cristalina do Titanato de Estrôncio (SrTiO_3). As esferas azuis representam os átomos de estrôncio (Sr) e as vermelhas os de oxigênio (O), que ocupam os vértices dos octaedros (em cinza) em cujo centro estão os átomos de titânio (Ti).

Na fase paraelétrica os íons A^{a+} e B^{b+} estão localizados geometricamente equidistantes dos íons O^{2-} , ou seja, a estrutura é cúbica e apresenta centro de simetria. Na fase polar ou ferroelétrica, os íons A e B estão deslocados na mesma direção em relação ao centro geométrico, conferindo assim polarizabilidade à rede. Estes deslocamentos são causados pela variação da energia livre de diferentes estruturas quando a temperatura é alterada. Nesta fase polar, a estrutura perovskita pode apresentar, por exemplo, as simetrias tetragonal ou romboédrica. A fase tetragonal pertence ao grupo $4mm$ com a direção de polarização ao longo do eixo-c,

com $a = b \neq c$. A fase romboédrica possui $a = b = c$ e $\alpha \neq 90^\circ$. Esta fase corresponde ao grupo $3m$, com o eixo polar na direção $[111]$.

A Figura 2.8 ilustra, respectivamente, as celas unitárias: (a) na fase paraelétrica cúbica, (b) na fase ferroelétrica tetragonal e (c) na fase ferroelétrica romboédrica.

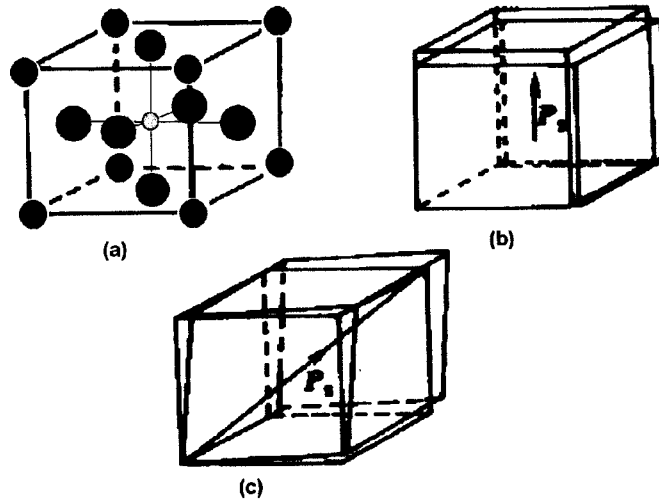


Figura 2.8: Celas unitárias: (a) na fase paraelétrica cúbica, (b) na fase ferroelétrica tetragonal e (c) na fase ferroelétrica romboédrica, com os respectivos vetores polarização, P_s (Xu 1991).

Resumindo, compostos do tipo ABO_3 apresentam na fase paraelétrica uma estrutura perovskita e na fase ferroelétrica uma perovskita distorcida. A ferroeletricidade é uma característica de compostos com estrutura perovskita distorcida (Bunget, 1984).

2.1.4 – Sinterização

O processo no qual um compacto de um pó (cristalino ou não) é tratado termicamente para formar um sólido único é chamado de sinterização (Shaw, 1989). É

o estágio final do processamento cerâmico, definida como um processo de redistribuição de matéria à alta temperatura, estimulado pelo gradiente de energia livre associado à grande área superficial das partículas do compacto. As partículas se atraem e se comprimem a fim de eliminar os poros, ou seja, a sinterização é acompanhada pela densificação do material. Durante este processo, há um aumento da resistência mecânica do compacto.

Para ocorrer a sinterização é necessário que a energia superficial do sistema se reduza. Pode ocorrer de duas formas: pela redução da área superficial e das interfaces do compacto (crescimento de grãos) ou pela substituição das interfaces sólido-gás por interfaces sólido-sólido (densificação), que são menos energéticas. A Figura 2.9 ilustra que para densificar uma porção de um compacto em seu estado à verde, é necessário que haja movimento de material de alguma região das partículas para a região de contato entre elas, formando os chamados "pescoços" (Figura 2.10) e posteriormente preenchendo poros. Deste modo, as modificações microestruturais estão intimamente ligadas com a combinação de dois efeitos: crescimento de grãos e densificação. Pode-se dizer que a microestrutura de um corpo cerâmico depende de suas condições de sinterização, e é fator determinante das propriedades físicas deste material.

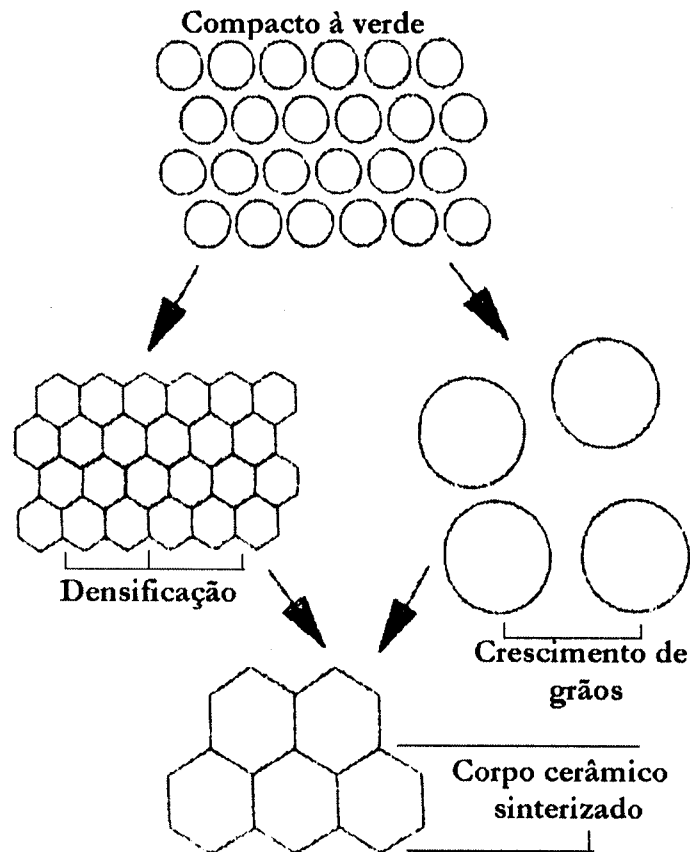


Figura 2.9: A sinterização é um processo de mudança microestrutural, o qual é resultado da combinação de dois subprocessos: a densificação e crescimento de grãos. As contribuições relativas de cada um dependem da composição e tamanho de partícula (Shaw, 1989).

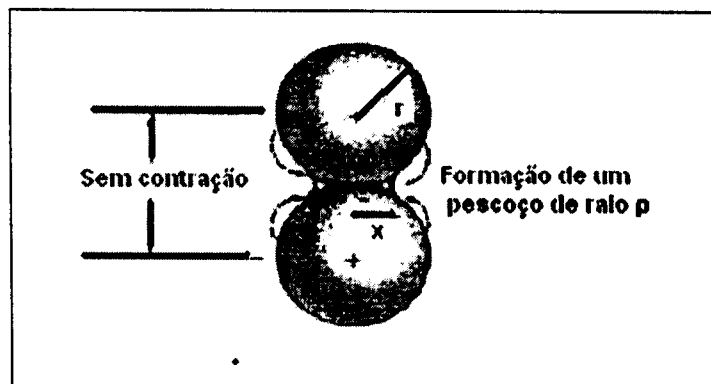


Figura 2.10: Formação de um pescoço durante a sinterização de duas pequenas partículas. A difusão atômica ocorre nas superfícies de contato e promove o aumento da área de contato, dando origem à um pescoço (Smith, 1998).

O processo de sinterização é usualmente modelado em três estágios: inicial, intermediário e final. No estágio inicial define-se que as partículas individuais do compacto à verde são unidas através da formação de pescoços ou dos contornos entre as mesmas, com significativa redução da área superficial livre e da porosidade, mas com pouco crescimento de grãos. No estágio intermediário, ocorre um crescimento de grãos acentuado e fechamento de poros, acompanhado de densificação. E por fim, o estágio final caracteriza-se pela eliminação de poros residuais e crescimento de grãos com pouca ou nenhuma densificação.

No nível atômico, a força-motriz necessária para que ocorra a sinterização está intimamente ligada às diferenças de curvatura que necessariamente ocorrem em diferentes partes das três dimensões do compacto. Em outras palavras, cria-se uma diferença na concentração de vacâncias e no potencial químico, levando ao transporte de massa. A equação de Gibbs-Thomson relaciona a energia de superfície com o raio de curvatura:

$$C(r) = C_{\infty} e^{\left(\frac{2\gamma\Omega}{rkT}\right)} \quad (2.17)$$

onde $C(r)$ é a concentração de vacâncias na superfície com raio de curvatura r , C_{∞} é a concentração de vacâncias em um plano, γ é a energia de superfície e Ω é o volume ocupado por uma vacância. Nos pós compactos, a concentração de vacâncias será diferente em regiões de curvaturas diferentes, resultando em gradientes de vacâncias e, portanto, fluxo de vacância. A taxa do transporte de massa é descrita pela primeira lei de Fick para a difusão:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.18)$$

onde J é o fluxo de vacâncias. D é o coeficiente de difusão e $\frac{dc}{dx}$ é o gradiente de concentração de vacâncias.

A Figura 2.11 ilustra que durante o estágio inicial de sinterização haverá um fluxo total de vacâncias a partir do pescoço formado entre as partículas.

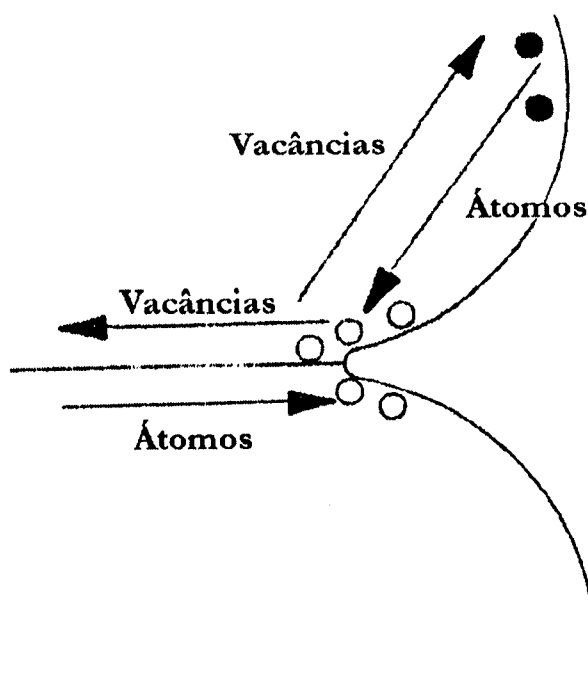


Figura 2.11: Fluxo de átomos na direção oposta ao fluxo de vacâncias, resultando na formação de pescoços (Shaw, 1989).

Este fluxo de vacâncias é exatamente equivalente ao fluxo de átomos na direção oposta, portanto resultando na formação de pescoços.

É útil considerarmos, no caso de cerâmicas, uma representação alternativa da força motriz para o movimento dos átomos, isto é, que o fluxo de átomos seja proveniente de diferenças normais de pressão (gradiente de pressão), o qual ocorre em regiões do sólido das superfícies com diferentes curvaturas. Esta representação conduz ao fluxo de difusão, o qual pode ser escrito como:

$$J = -\frac{D}{kT} \frac{dP}{dx} \quad (2.19)$$

onde $\frac{dP}{dx}$ é o gradiente de pressão. Os átomos tendem a se mover das regiões de maior pressão para as de menor pressão (Figura 2.12). Esta pressão, normal à superfície é inversamente proporcional ao raio de curvatura.

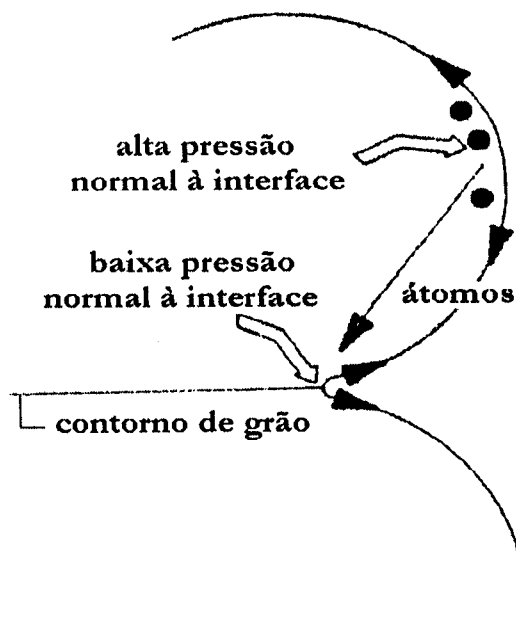
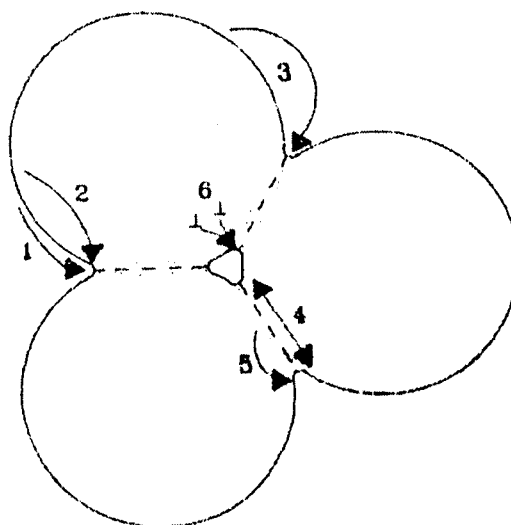


Figura 2.12: Fluxo de átomos entre regiões com diferentes curvaturas. Os átomos tendem a fluir de regiões de alta pressão para regiões de baixa pressão, resultando na formação de pescoços (Shaw, 1989).

2.1.4.1 – Diagramas de sinterização

Para o entendimento de como ocorria o processo de sinterização, considerava-se nos primeiros estudos que existia no máximo três ou quatro mecanismos de transporte de massa. Posteriormente, Ashby (1974) listou seis mecanismos distintos de transporte de material. É possível a combinação de todos estes mecanismos em todos os três estágios de sinterização. A Figura 2.13 apresenta os mecanismos de transporte de massa durante a sinterização.



Número do mecanismo	Caminho do transporte	Fonte de átomos
1	Difusão de superfície	Superfície
2	Difusão volumétrica	Superfície
3	Evaporação / Condensação	Superfície
4	Difusão via contorno de grão	Contorno de grão
5	Difusão volumétrica	Contorno de grão
6	Difusão volumétrica	Deslocações

Figura 2.13: Caminhos alternativos para o transporte de átomos durante o estágio inicial de sinterização (Ashby, 1974).

2.1.5 – Porosidade e estrutura de poros

Muitas partículas de minerais naturais, agregados calcinados e outros aglomerados contêm interstícios, microfissuras e poros. Estes defeitos variam amplamente em tamanho e estrutura e podem ou não serem acessíveis. Detalhes gerais da superfície e poros internos podem ser observados microscopicamente, examinando superfícies externas e fraturadas ou superfícies polidas de estrutura interna. O tamanho aproximado dos poros é prontamente obtido por análise de imagens (Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV, por exemplo). No entanto, as descrições quantitativas e volumétrica da distribuição do tamanho de poro em imagens estruturais em duas dimensões é um problema muito complexo.

Os poros em uma cerâmica podem ser interconectados ou fechados. A porosidade aparente “mede” os poros interconectados e determina a permeabilidade ou a facilidade com que gases e fluidos vazam pelo componente cerâmico. A porosidade aparente é determinada pesando-se a cerâmica à seco (W_d). Então pesando-se a cerâmica que está suspensa em água (W_s) e depois que esta for removida da água (W_w), temos:

$$P_A = \frac{W_w - W_d}{W_w - W_s} \times 100 \quad (g/cm^3) \quad (2.20)$$

A porosidade verdadeira inclui ambos os poros: interconectados e fechados. A porosidade verdadeira que correlata melhor as propriedades da cerâmica é:

$$P_v = \frac{\rho - B}{\rho} \times 100 \quad (2.21)$$

onde $B = \frac{W_d}{W_w - W_s}$ é a densidade volumétrica e ρ é a densidade verdadeira da cerâmica. A densidade volumétrica é o peso da cerâmica dividido pelo seu volume.

A porcentagem final de poros é a porosidade verdadeira P_v subtraída da porosidade aparente P_A (Askeland, 1994).

$$M = P_v - P_A = \text{Porosidade final} \quad (2.22)$$

A fração de poros fechados é: $\frac{M}{P_v}$.

CAPÍTULO 3

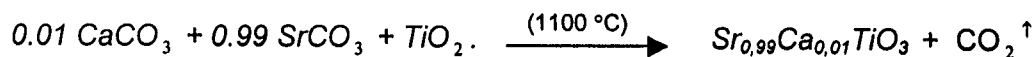
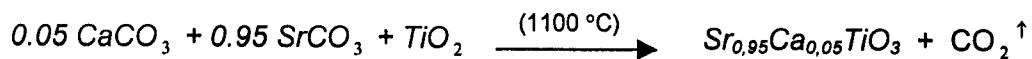
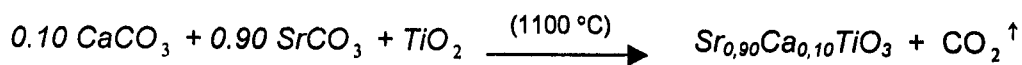
3.1 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1 – Processamento de materiais cerâmicos

Em linhas gerais, a preparação de amostras cerâmicas envolve as etapas de síntese, na qual os pós de partida são reagidos para formar a fase desejada. A síntese dos pós cerâmicos empregados neste estudo foi feita pelo método convencional de síntese do estado sólido. Cerâmicas de SCT com composições:



foram preparadas, conforme as razões estequiométricas:



A Tabela 3.1 revela as características dos reagentes empregados nesse estudo. Quantidades apropriadas destes reagentes (ou precursores) foram pesadas em um balança analítica (Mettler-Toledo PR2003) e submetidas ao processo de moagem em moinho de bolas Marconi, modelo MA500, com a finalidade de diminuir o tamanho médio de partícula dos precursores e obter uma mistura homogênea dos pós. Submeteu-se a mistura a tempos de moagens sucessivos de 12 horas, em que se realizou o acompanhamento da evolução do tamanho de partícula utilizando a técnica

de sedigrafia. A moagem foi realizada por 96 horas em um recipiente de plástico contendo os precursores, álcool isopropílico e cilindros de zircônia (com dimensões 0.94 x 0.96 mm). Utilizou-se a proporção em volume de 1:1:5 para os reagentes, álcool isopropílico e cilindros de ZrO_2 , respectivamente.

Em seguida, os pós foram secos em estufa a 100°C e caracterizados por DTA, no intervalo de temperatura de 23°C à 1500°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min., utilizando como atmosfera ar sintético e alumina como material de referência, com o intuito de obtermos o intervalo de temperatura onde ocorre a formação de fases.

Tabela 3.1 - Reagentes utilizados para a produção dos pós via reação no estado sólido.

<i>Reagentes</i>	<i>Fórmula Química</i>	<i>Fabricante</i>	<i>Grau de Pureza (%)</i>
Óxido de Titânio	TiO_2	Riedel-de Haen	99,99
Carbonato de Cálcio	$Ca CO_3$	Riedel-de Haen	99,99
Carbonato de Estrôncio	$SrCO_3$	Riedel-de Haen	97,00

Posteriormente os pós foram calcinados a 1100 °C por 2 horas em cadinho de platina 5%Ir em forno de atmosfera aberta. O fluxograma de preparação dos compactos à verde está representado esquematicamente na Figura 3.1. As amostras calcinadas nas condições já indicadas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), com a finalidade de verificar a formação de fases. Efetuamos uma moagem de

24 horas antes da conformação para a quebra de aglomerados que se formaram durante o processo de calcinação.

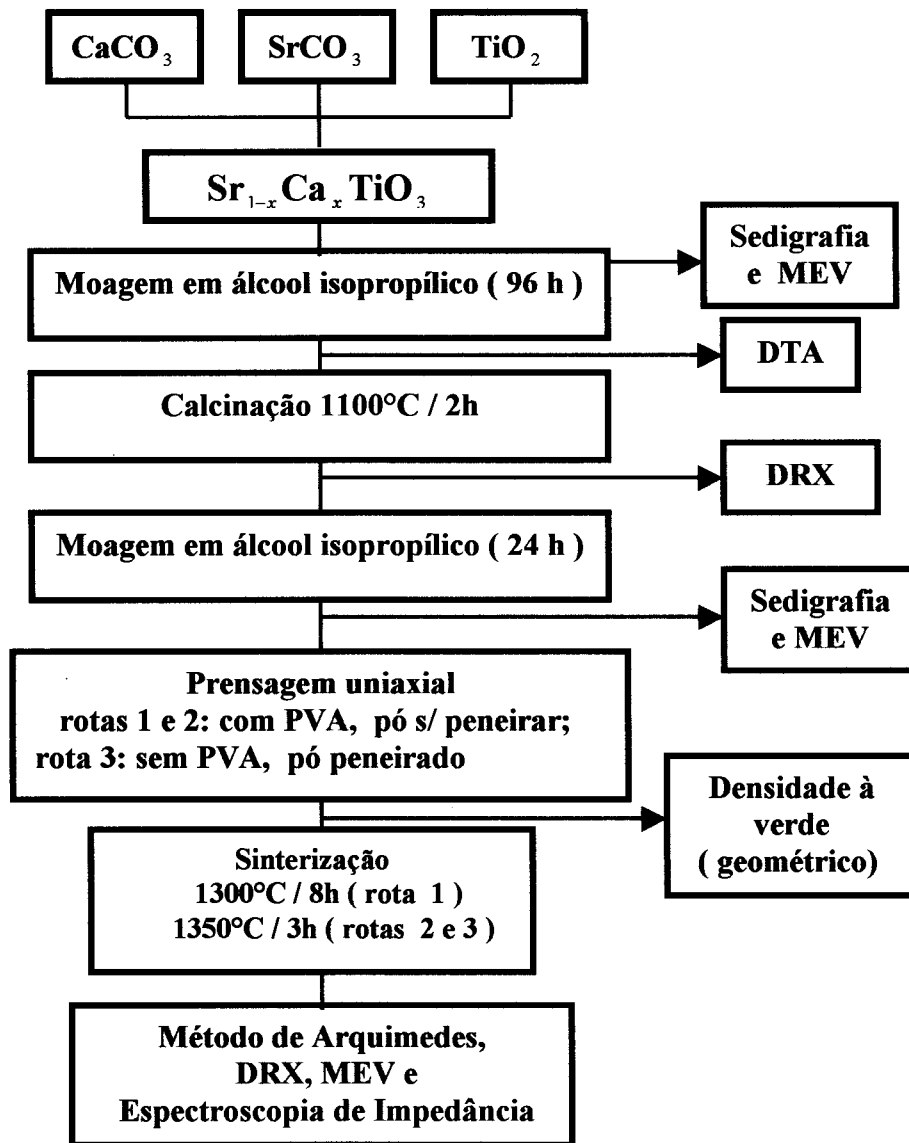


Figura 3.1: Esquema do processo de preparação dos pós de SCT10, SCT05 e SCT01, via reação do estado sólido.

Após a moagem final, os pós foram secos em estufa a 100 °C. Determinamos duas condições para os pós antes da conformação:

- (a) os pós foram misturados em almofariz ao ligante orgânico (solução aquosa de polivinil álcool 0,1 g/ml) e conformados, por prensagem uniaxial a 40 MPa, na forma de pastilhas de 6 mm de diâmetro e de 3 mm de espessura.
- (b) os pós foram peneirados e prensados uniaxialmente na forma de pastilhas (com as mesmas dimensões descritas acima) a 40 MPa sem introdução do ligante orgânico (PVA).

Em seguida, as pastilhas foram sinterizadas em duas diferentes condições de temperatura e tempo: 1300°C/8h e 1350°C/3h, visando a obtenção de cerâmicas densas. Após a sinterização as cerâmicas obtidas foram caracterizadas pelo método de Arquimedes , MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), DRX (Difratometria de Raios-X) e espectroscopia de impedância.

3.1.2 – Métodos de caracterização

3.1.2.1 - Técnica de sedimentação (Sedigrafia)

A técnica de sedimentação foi utilizada neste trabalho para o controle do tamanho médio de partícula dos pós moídos. O processo de moagem proporciona uma redução considerável no tamanho das partículas. No entanto, existe um limite para esta redução, após o qual a continuidade do processo irá apenas introduzir impurezas nas amostras, advindas dos meios de moagem. Para determinar este limite, foram realizadas anteriormente a este trabalho medidas do tamanho médio de partículas em amostras coletadas ao longo do período de moagem usando um sedígrafo de modelo Sedigraph 5100, marca Micromeritics. O equipamento fornece a curva de massa acumulada em função do diâmetro e o histograma de distribuição de tamanho de

partícula. Na medida, a célula de sedimentação, contendo a amostra dispersa em água, sofre um deslocamento vertical contínuo em relação a um feixe de raios-X. A concentração das partículas em suspensão, como função do tempo e altura de sedimentação, é determinada pelo espalhamento deste feixe.

A análise do tamanho de partícula por sedimentação está baseada na medida da velocidade limite (V) da partícula que cai sob a ação da gravidade em um fluido sem turbulência. Supondo partículas esféricas, este diâmetro é calculado pela Lei de Stokes para a força de atrito do fluido sobre o corpo esférico em queda:

$$F_s = -K\eta v \quad (3.1)$$

onde $K = 3\pi D$ é um fator de forma e η é a viscosidade do fluido. Assim, tem-se:

$$D^2 = \frac{18\eta v}{(\rho - \rho_0)g} \quad (3.2)$$

onde D é o diâmetro da partícula esférica e, ρ é a densidade do material, ρ_0 é a densidade do fluido utilizado e g é a aceleração da gravidade. Para partículas não esféricas, o diâmetro de Stokes é o diâmetro da esfera de mesmo material que tenha a mesma velocidade de sedimentação sob as mesmas condições.

3.1.2.2 - Análise Térmica Diferencial (DTA)

A técnica de análise térmica diferencial (DTA, do inglês: *Differential Thermal Analysis*) baseia-se no monitoramento da variação de temperatura à taxa constante entre a amostra e um material padrão. Diferenças entre as temperaturas da amostra e da referência ocorrerão sempre que a amostra passar por algum processo endotérmico (absorve energia) ou exotérmico (libera energia).

A curva de DTA registra a diferença entre as temperaturas da amostra e da referência em função da temperatura da fonte de calor. As reações exotérmicas e endotérmicas correspondem, respectivamente, a picos e vales nesta curva. Transições de fase, desidratação e reações de redução produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos (Hatakeyama & Quinn, 1999). A análise da variação da massa da amostra durante o processo térmico nos fornece as curvas da análise termogravimétrica (TG) (Reed, 1995).

Neste trabalho, o objetivo desta análise foi determinar a temperatura ideal para a calcinação e observar a ordenação das fases do pó, o qual continha a mistura dos precursores utilizados.

O equipamento utilizado foi um STA 409 cell Thermische Analyse, Netzsch. A análise foi feita em atmosfera de ar sintético, a uma taxa constante de aquecimento de 5°C/min, no intervalo de temperatura de 23°C à 1500°C para duas das três diferentes composições utilizadas.

3.1.2.3 - Dilatometria a taxa constante de aquecimento

A dilatometria a taxa constante de aquecimento foi utilizada na determinação da temperatura de sinterização. Esta técnica baseia-se na monitoração da expansão ou retração unidimensional de uma amostra sob efeito do aumento ou diminuição da temperatura, a qual varia a uma taxa programada. Empregada na otimização de ciclos térmicos, a dilatometria mostra-se uma técnica poderosa na análise qualitativa dos processos mais básicos envolvidos na sinterização, como a densificação e crescimento de grão.

A dilatometria determina a retração linear ($\gamma = \Delta L/L_0$) da amostra submetida a uma temperatura controlada. O procedimento para se efetuar as medidas consiste em “passar” um fluxo de gás em um forno tubular contendo um porta-amostra e uma ponta de prova que é sensível a variações das dimensões lineares da amostra. Esta ponta de prova é interfaceada a uma unidade de controle e gerenciamento de dados.

As amostras utilizadas nas medidas eram pastilhas cilíndricas, com dimensões de 6 mm de diâmetro por 8 mm de altura, conformados por prensagem uniaxial a 40 MPa. Para a determinação da densidade à verde utilizamos o método geométrico. A densidade obtida foi de 52% a 60% da densidade teórica. Os ensaios dilatométricos foram realizados em atmosfera de ar sintético, sob uma taxa de aquecimento de 5 °C/min no intervalo de temperatura de 25 °C a 1150 °C utilizando-se o dilatômetro (NETZSCH – 402 PC). Para a determinação da densidade a partir dos dados de retração linear utilizamos a equação (Askeland, 1994).

$$\rho = \frac{\rho_0}{\left(1 - \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3}$$

3.1.2.4 - Difractometria de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X utilizada neste trabalho é o *método do pó*. Nesta técnica, usa-se uma amostra em pó, para que exista uma orientação aleatória de muitos cristais, assegurando assim que algumas das partículas estão orientadas, em relação ao feixe de raios-X, de modo a satisfazer as condições de difração da lei de Bragg. Para a determinação de estruturas cristalinas por difração de raios-X utiliza-se um difratômetro de raios-X que tem um contador de radiação para detectar o ângulo e a intensidade do feixe difratado. À medida que o contador se move num goniômetro circular (Figura 3.2) que está sincronizado com a amostra, um registrador representa automaticamente a intensidade do feixe difratado, numa gama de valores 2θ . Deste modo, pode-se registrar, simultaneamente, os ângulos dos feixes difratados em função dos ângulos de difração 2θ . A análise das fases presentes nos pós calcinados empregou esta técnica.

A técnica consiste na incidência de um feixe de raios-X sobre a amostra, segundo um ângulo θ . Em materiais cristalinos, cada plano cristalográfico hkl se comporta como um espelho semi-transparente, refletindo parte dos raios e transmitindo a outra parte (Figura 3.2). A interferência construtiva entre os raios refletidos dá origem aos picos no padrão de difração.

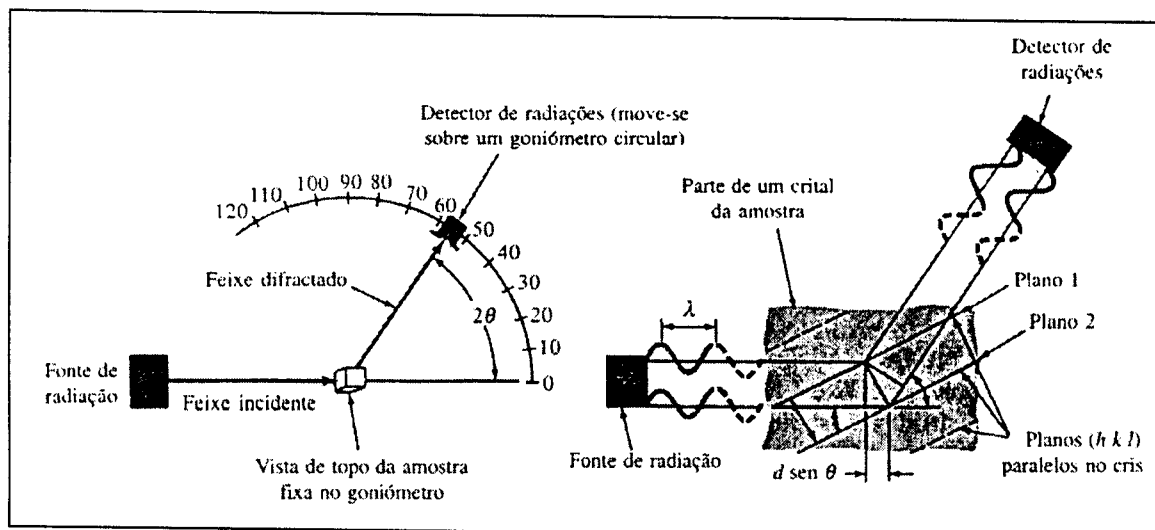


Figura 3.2: Representação esquemática do método de difração para análise cristalográfica e das condições necessárias à difração. (Guy, 1976)

A condição para interferência construtiva é dada pela Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.3)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é a distância interplanar e θ o ângulo de incidência do feixe.

As medidas de difração de raios-X pelo método do pó foram realizadas no difratômetro automático Rigaku-Rotaflex modelo RU-200B, com radiação $K\alpha$ do Cu, pertencente ao Grupo de Cristalografia do FFI/IFSC/USP, em um intervalo de varredura 2θ entre 20° e 80° , com passo de $0,02^\circ$ à temperatura ambiente.

A análise qualitativa da fase em estudo foi feita utilizando-se o banco de dados cristalográficos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA).

3.1.2.5 - Método de Arquimedes para a determinação da densidade

Com o intuito de determinarmos as densidades dos corpos cerâmicos utilizamos o método de Arquimedes. Este método é baseado na lei de Arquimedes segundo a qual o volume de um sólido pode ser determinado medindo-se o empuxo sofrido por ele, quando este se encontra imerso em um líquido de densidade conhecida. Em materiais porosos, o volume considerado é o volume total do sólido, ou seja, o volume de poros abertos e fechados.

Na execução de nossas análises, medimos a massa seca (M_d) dos corpos cerâmicos. Posteriormente, estes corpos foram imersos em água destilada submetendo-os a um aquecimento de 100 °C por um período de 2 horas. Em seguida colocados em água destilada a temperatura ambiente por um período de 24 horas. Antes de medir o volume, o excesso de água era retirado da amostra com um papel absorvente umedecido. As amostras, então, foram colocadas sobre a balança a fim de determinarmos a massa úmida (M_u). Utilizamos uma balança digital (Mettler Toledo, modelo AG285). O processo de medida consistia em colocar sobre a balança um béquer contendo água destilada e um suporte metálico ao qual era acoplada uma pequena cesta de latão, que ficava suspensa e imersa em água. Após tarar a balança, colocava-se a amostra na cesta, de tal forma que a medida era efetuada em imersão (M_s). Durante o processo de medida a temperatura da água foi monitorada através de um termômetro para a determinação da densidade do líquido. As densidades foram calculadas através da relação

$$\rho_s = \frac{M_d}{M_u - M_s} \rho_l \quad (3.4)$$

onde ρ_l é a densidade do líquido (água), corrigida para a temperatura ambiente e ρ_s é a densidade do corpo cerâmico (Askeland, 1994).

3.1.2.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada na observação da evolução microestrutural das cerâmicas como resultado do processo de sinterização, e também na verificação do tamanho de partícula dos pós calcinados, nos casos em que estes apresentavam aglomerados, e conseqüentemente, a medida em sedígrafo não era possível.

Diversas interações ocorrem entre o feixe eletrônico e a amostra (Lawes, 1987), cada uma sendo portadora de informações específicas. A técnica baseia-se na interação de um feixe eletrônico colimado e monocromático com a região superficial da amostra, que emite tanto raios-X quanto elétrons secundários. Enquanto os raios-X são usados para análise química, os elétrons secundários são utilizados na construção de uma imagem da superfícies da amostra, da qual podemos extrair informações à respeito da forma e distribuição de fases, bem como dos contornos e tamanho de grãos de corpos cerâmicos (Padilha, 1986; Macedo, 2003).

Esta técnica foi utilizada neste trabalho para caracterizar os pós calcinados, bem como para os corpos sinterizados quanto a microestrutura.

O processo de preparação das amostras dos pós calcinados consistiu em dispersá-los em acetona e homogeneizar a mistura colocando-a no ultra-som por 1 hora. Em seguida retiramos uma amostra da solução e depositamos uma gota sobre uma placa de vidro fixada em pedestal metálico e efetuamos seu recobrimento com ouro em uma câmara de *sputtering*.

A preparação das cerâmicas para observação no MEV, envolveu sua limpeza em ultra-som, fixação em pedestal metálico e seu recobrimento com ouro. As amostras sinterizadas em forno foram polidas com lixa d'água 600, 1200 e 2000, respectivamente, e pó de alumina de $0.3 \mu\text{m}$ e $1 \mu\text{m}$. Após cada sessão de polimento, as amostras eram levadas ao ultra-som por 5 minutos para limpeza. Num passo seguinte foram submetidas a ataque térmico por 20 minutos à uma temperatura 30°C inferior a temperatura de sinterização.

Com relação ao tamanho de partícula dos pós calcinados, e também a análise do tamanho de grão dos corpos cerâmicos sinterizados, fizemos uma estatística utilizando três micrografias para cada amostra. À partir dos valores medidos, calculamos o valor médio e o desvio padrão da média.

O tamanho médio de grãos foi determinado através do seguinte método: em cada micrografia foram traçadas linhas aleatórias (6 linhas), medindo-se a quantidade de interceptos em cada imagem (cerca de 100). O tamanho médio de grãos foi determinado pela expressão:

$$T = 1,56D \quad (3.5)$$

onde T é o tamanho médio de grãos e D é a distância média entre os interceptos das linhas aleatórias traçadas sobre as micrografias (Senda and Bradt, 1990).

O equipamento utilizado foi o Digital Scanning Microscope, DSM 960, Zeiss.

3.1.2.6 - Espectroscopia de impedância

A medida de condutividade elétrica constitui um dos meios mais versáteis e sensíveis na caracterização de defeitos e mecanismos de mobilidade (transporte elétrico) em sólidos. Uma técnica alternativa para avaliação de propriedades elétricas

e dielétricas de materiais a base de óxidos é a espectroscopia de impedância. Nessa técnica, a amostra a ser analisada é submetida a uma tensão senoidal de fraca amplitude $V(t) = V_{max} \exp(i\omega t)$, de frequência variável $f = \frac{\omega}{2\pi}$, e em resposta temos uma corrente $I(t) = I_{max} \exp i(\omega t + \phi)$, onde ϕ é o ângulo de fase entre a tensão e a corrente. A escolha do melhor formalismo para a análise dos resultados experimentais dependerá das propriedades que se quer enfatizar. No caso de fenômenos de condução e, ao mesmo tempo, polarizações nos eletrodos, a representação em impedância ou admitância mostra-se mais apropriada. Neste trabalho adotamos a representação em impedância. As medidas foram realizadas por meio de um analisador de impedância *Solartron 1260* interfaceado a um computador. Para a execução das medidas, realizamos o seguinte procedimento:

- polimento das pastilhas com lixa d'água 2000 e posterior limpeza em ultra-som, imersas em acetona.
- Secagem em estufa a 100°C, e em seguida colocamos nas amostras eletrodos de prata. Estas foram tratadas termicamente à 200°C por 30 minutos, com a finalidade de adesão dos eletrodos garantindo contato elétrico nas faces das pastilhas.

Foram realizadas medidas aplicando-se tensões de 1V. O intervalo de frequência utilizada é compreendida entre 1 e 10⁷Hz para temperaturas entre 25 °C e 400 °C.

CAPÍTULO 4

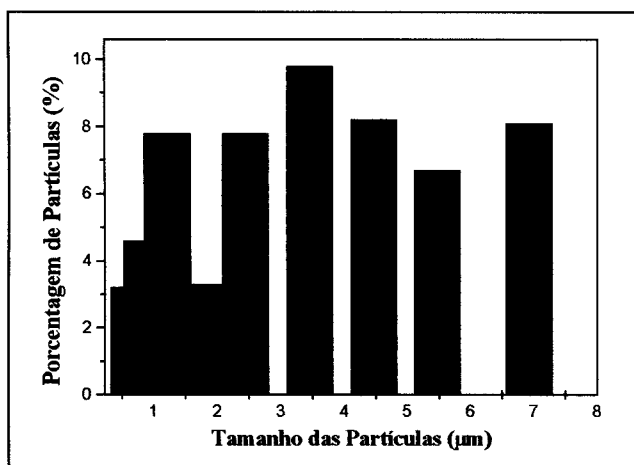
4.1 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1.1 – Caracterização dos pós

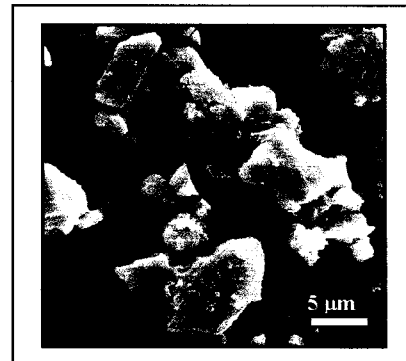
4.1.1.1 – Tamanho de partícula e tempo de moagem

Durante a preparação de cerâmicas por síntese do estado sólido, o ideal é utilizar pós precursores com tamanho de partículas pequeno, para favorecer uma maior reatividade entre os compostos precursores e, conseqüentemente, reduzir o tempo de calcinação. No entanto, há um limite para esta redução do tamanho de partícula. A partir deste limite, como já assinalado antes, a continuidade do processo apenas estaria aumentando a possibilidade de contaminação dos precursores.

As Figuras 4.1 (a,b e c) apresentam o acompanhamento do tamanho de partícula durante a moagem dos precursores SrCO_3 , CaCO_3 e TiO_2 (misturados), através dos resultados de sedigrafia e micrografias de MEV.



(a)



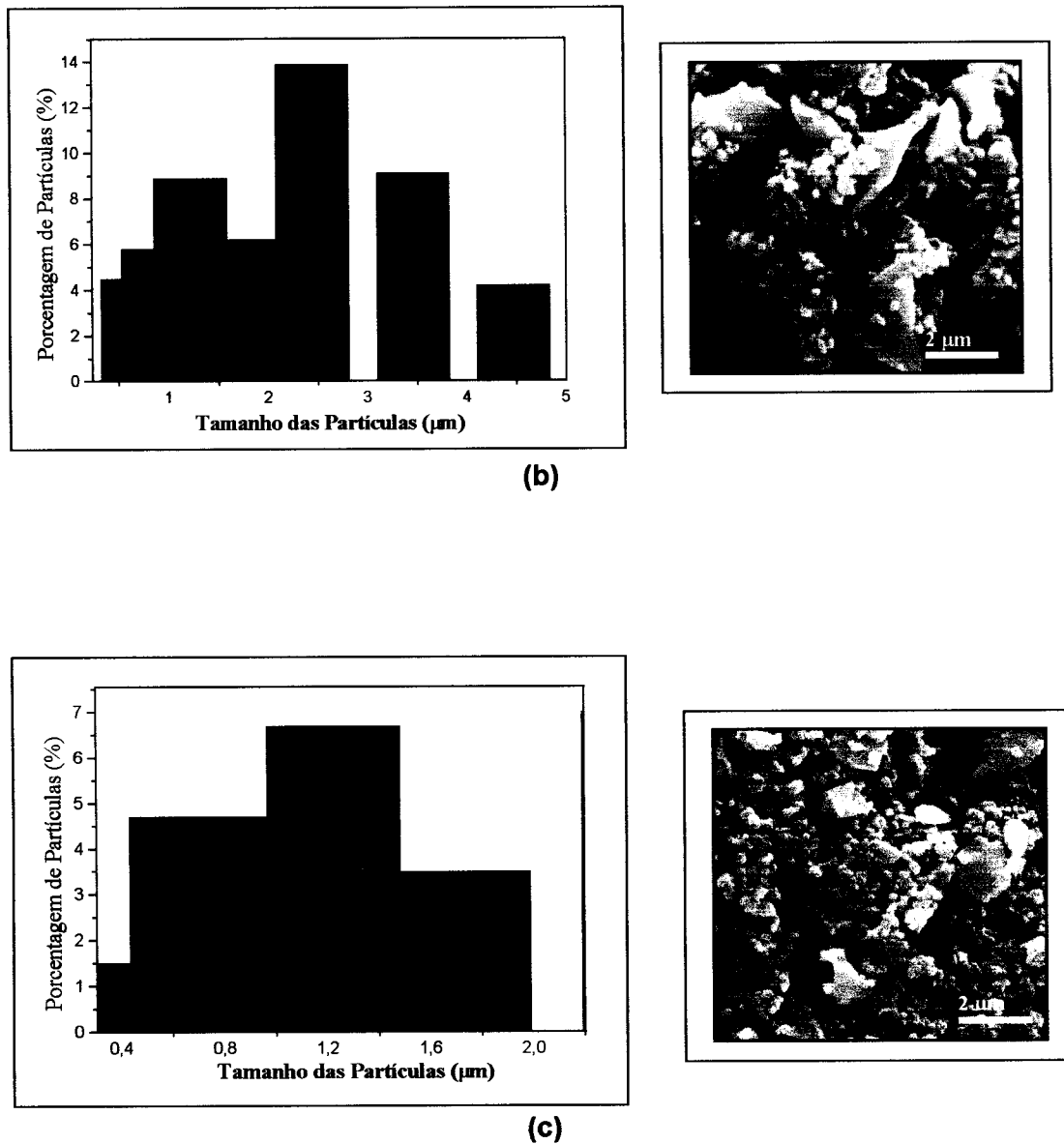


Figura 4.1: Resultados de sedimentação e micrografia de MEV dos pós precursores misturados e moídos em diferentes condições de tempo: (a) 24 h, (b) 72 h e (c) 96 h

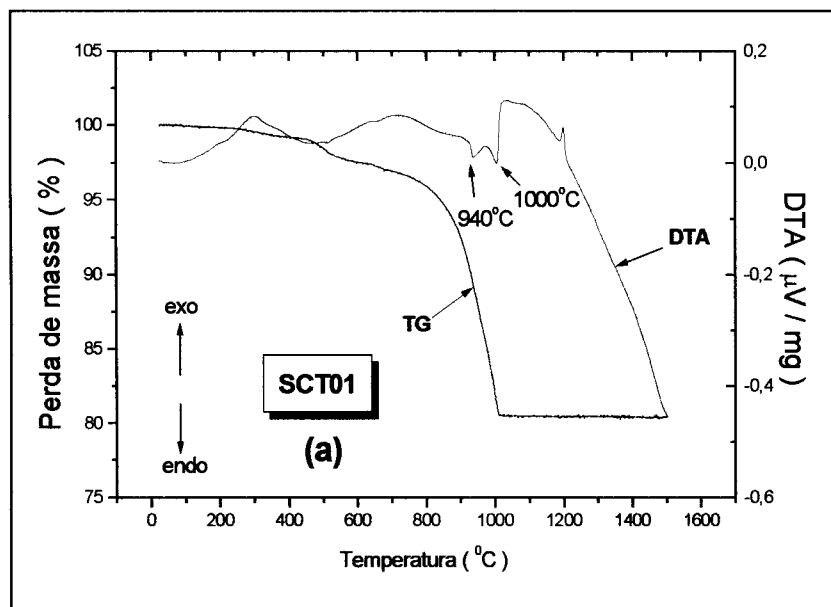
Podemos observar uma diminuição acentuada do tamanho de partícula com o aumento do tempo de moagem e o intervalo de distribuição do tamanho de partículas se torna mais estreito. Comparando o tamanho médio de partículas obtido por sedimentação e por MEV, observamos que há uma pequena diferença nos valores para as

amostras moídas por um tempo maior que 72 h. O tamanho médio de partículas obtido por MEV, para a amostra moída por 96 h está em torno de 0,4 μm , enquanto que o valor obtido por sedigrafia é de 1,5 μm . Esta diferença está relacionada à aglomeração das partículas durante a análise de sedigrafia. Para tentar diminuir este efeito, experimentos foram realizados com diversos defloculantes, como: poliacrilato de amônia, álcool isopropílico e detergente. Os resultados mais satisfatórios foram obtidos com o detergente.

Como observamos uma distribuição do tamanho médio de partícula bastante estreita após a moagem por 96 horas, optamos por estabelecer este tempo para a moagem dos pós precursores.

4.1.1.2 – Análise Térmica Diferencial (DTA)

Após a mistura e moagem por 96 horas, os pós precursores foram caracterizados por análise térmica diferencial. Curvas de DTA e TG foram obtidas para o SCT01 e SCT05 como ilustra a Figura 4.2 (a e b).



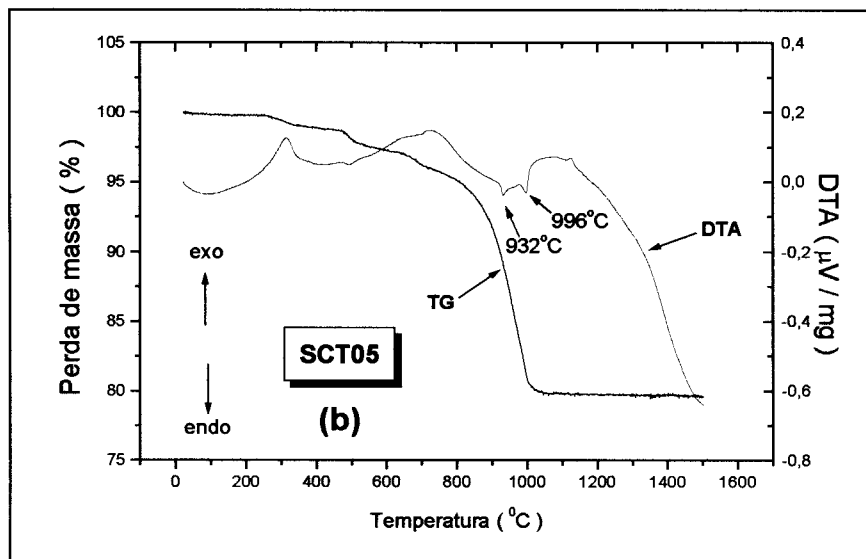
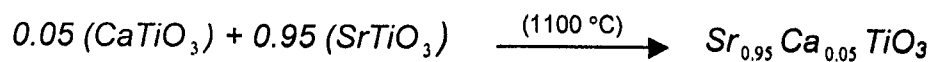
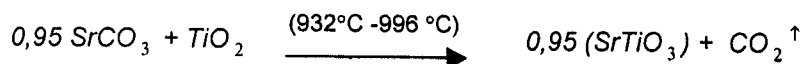
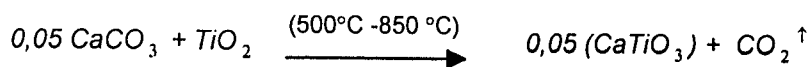
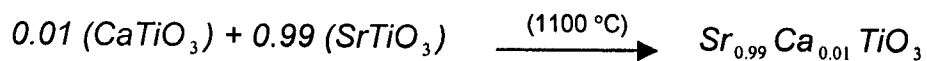
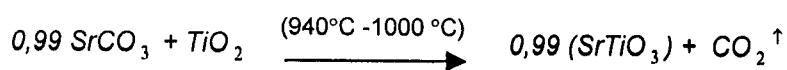
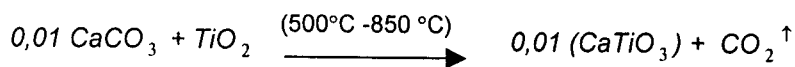


Figura 4.2: Curva de DTA obtida com o aquecimento à 5°C/min, de 23°C até 1500°C, em atmosfera de ar sintético, para a mistura dos pós precursores moídos por 96 horas: (a) SCT01 e (b) SCT05.

Nas curvas de DTA e TG das Figuras 4.2a e 4.2b (SCT01 e SCT05, respectivamente), verificamos a presença de uma banda exotérmica correspondente à uma perda de massa de 1% até a temperatura de 400°C para ambas as amostras. Esta perda é atribuída à resíduos de álcool isopropílico utilizado durante o processo de moagem. No intervalo de temperatura de 500°C à 850°C é observado uma banda exotérmica, denotando uma perda de massa em torno de 5%, em ambas as Figuras 4.2a e 4.2b, atribuída, por sua vez, à decomposição do CaCO_3 , formação da fase CaTiO_3 e o início da liberação de CO_2 (Mackenzie, 1970, Jeong-Gu, 2004). É possível verificar nas curvas de DTA a presença de dois picos endotérmicos em ambas as Figuras 4.2a e 4.2b. Estes picos se encontram em 940°C e 1000°C para o SCT01 (Figura 4.2a) e em 932°C e 996°C para o SCT05 (Figura 4.2b), e foram atribuídos à

transições estruturais (provavelmente de ortorrômbica para hexagonal) que ocorrem no $SrCO_3$ (Gruver, 1950a,b; Dietrich, 1960). Estas transições estruturais são acompanhadas de perda de massa, referentes à saída de CO_2 . A perda total de massa é de 13% em ambos os casos (SCT01 e SCT05). A partir de $1000^\circ C$, não há mais perda de massa, indicando que completou-se a formação das fases $CaTiO_3$ e $SrTiO_3$ (Gruver, 1950b). Uma banda exotérmica com o máximo em $1100^\circ C$ é finalmente observada nas curvas de DTA das Figuras 4.2a e 4.2b. Esta banda foi atribuída a reação entre $CaTiO_3$ e $SrTiO_3$ para a formação da fase SCT. Desta forma, o processo de formação desta fase pelo método utilizado pode ser descrito pelas seguintes reações para o SCT01 (Figura 4.2a) e SCT05 (Figura 4.2b), respectivamente:



Esta análise pode ser estendida ao SCT10, uma vez que apresenta comportamento similar ao SCT01 (Figura 4.2a) e SCT05 (Figura 4.2b).

4.1.1.3 – Difractometria de Raios-X (DRX)

Após a caracterização dos pós precursores por DTA, estes foram calcinados a 1100°C por 2 horas e caracterizados por DRX para verificar a formação de fases cristalizadas, ou seja, a formação da fase SCT. Os difratogramas de raios X obtidos para os pós: *SCT10*, *SCT05* e *SCT01*, representados na Figura 4.3, foram comparados com a ficha (JCPDS 35-0734) para o *SCT01* e *SCT05* e a ficha (JCPDS 47-0226) para o *SCT10*. Verifica-se apenas a presença de uma fase cristalina com estrutura cristalina cúbica para *SCT01* e *SCT05*, indexadas a partir da ficha do ST (JCPDS 35-0734) (Mitsui, 1961; Ranjan, 1999a,b) e estrutura tetragonal para o *SCT10* indexada pela ficha (JCPDS 47-0226) (Ranjan, 1999a). Isto significa a incorporação do íon cálcio no sítio A da perovskita, pois o tamanho iônico similar entre os cátions Sr^{2+} e Ca^{2+} facilita a formação de soluções sólidas com a estequiometria desejada (Hirata, 1996).

Em destaque mostramos uma região ampliada revelando o desdobramento de picos no difratograma do *SCT10*, similar à estrutura tetragonal. Os valores dos parâmetros de rede foram calculados e refinados pelo método dos mínimos quadrados (Pinheiro, 1985). Obtemos $a = 3,907 \text{ \AA}$ (*SCT01*) e $a = 3,906 \text{ \AA}$ (*SCT05*). Estes resultados corroboram com o valor do parâmetro de rede obtido da ficha JCPDS 35-0734 ($a = 3,905 \text{ \AA}$ – estrutura cúbica) e com os resultados obtidos por Mitsui (1961) e Ranjan (1999a,b). Para o *SCT10*, obtemos $a = b = 3,915 \text{ \AA}$ e $c = 3,890 \text{ \AA}$. Estes valores estão em concordância com a ficha JCPDS 47-0226 ($a = b = 3,917 \text{ \AA}$ e

$c = 3.888 \text{ \AA}$ - estrutura tetragonal) e também com os resultados obtidos por Ranjan (1999a).

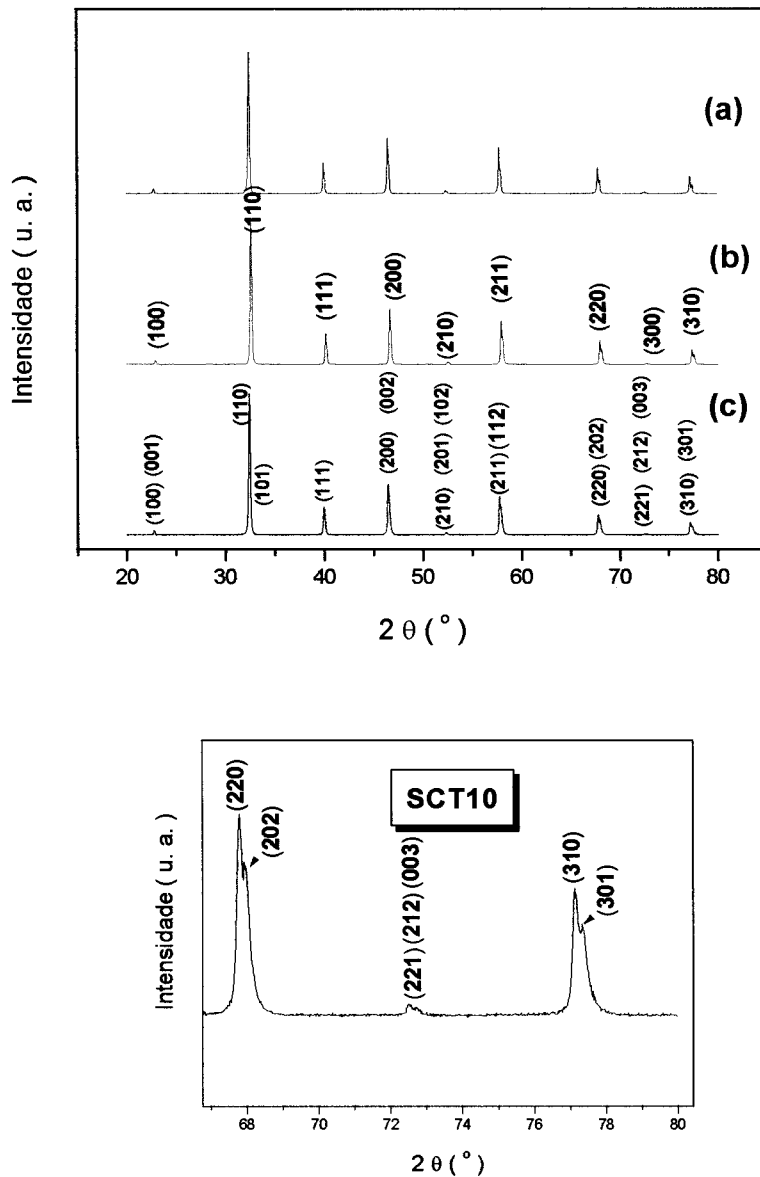
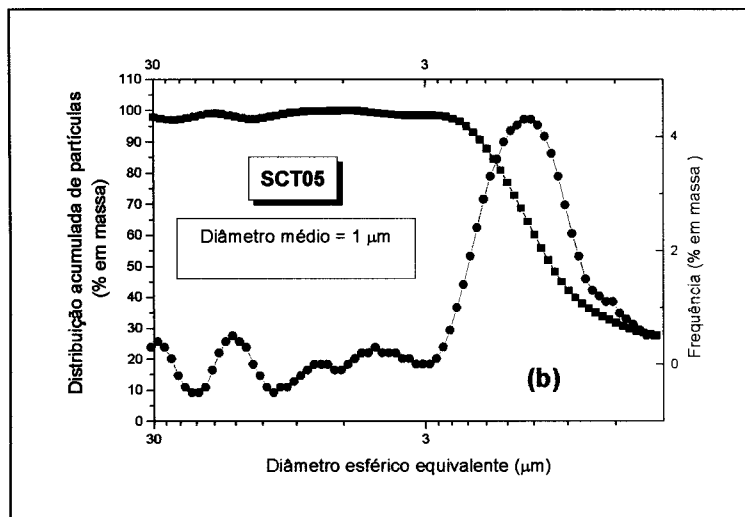
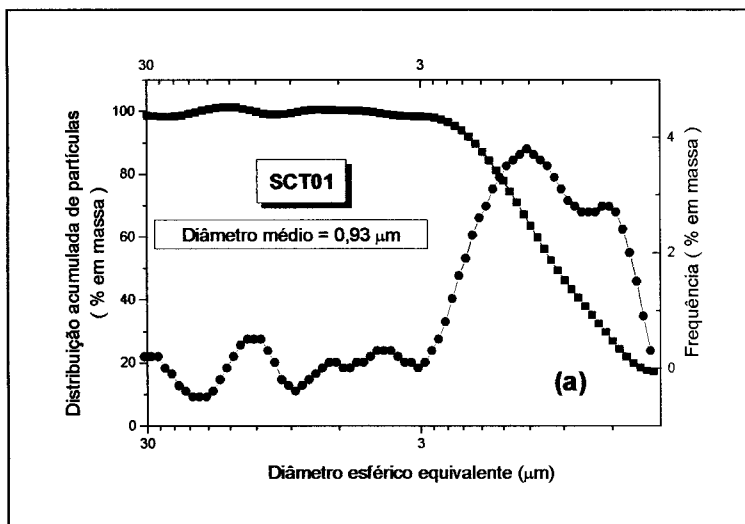


Figura 4.3: Difratoograma de raios X dos pós de: (a) SCT01, (b) SCT05 e (c) SCT10, calcinados a 1100°C por 2 horas. Os difratogramas foram indexados com a ficha (JCPDS: 35-0734). Em destaque temos o desdobramento de picos do SCT10, numa região ampliada de seu difratograma, revelando que a estrutura é tetragonal.

4.1.1.4 – Caracterização dos pós calcinados

Pós com tamanho médio de partículas abaixo de $1 \mu m$ são convenientes para a obtenção de cerâmicas densas à temperaturas relativamente baixas. Na Figura 4.4 são apresentadas a distribuição do tamanho médio de partículas dos pós de SCT após a calcinação e moagem de 24 horas para as três composições: *SCT01*, *SCT05* e *SCT10*. Os valores de diâmetro médio de partícula (D_{p50}) e intervalo de tamanho de partículas são apresentados na Tabela 4.1. Observa-se que o intervalo de distribuição do tamanho médio de partículas aparentemente não é estreito.



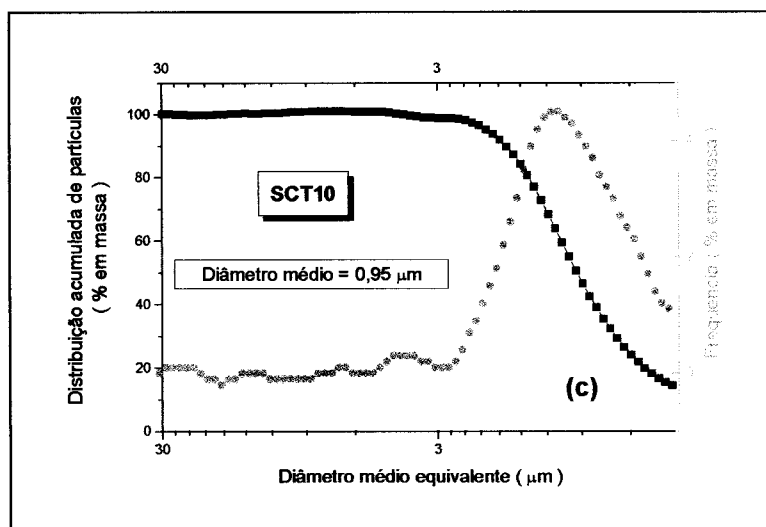


Figura 4.4: Curvas de distribuição acumulada de partícula em massa e frequência (% em massa) em função do diâmetro médio equivalente dos pós calcinados e moídos por 24 h : (a) SCT01 (b) SCT05 e (c) SCT10.

Tabela 4.1 - Diâmetro médio de partículas dos pós de SCT obtidos por sedigrafia

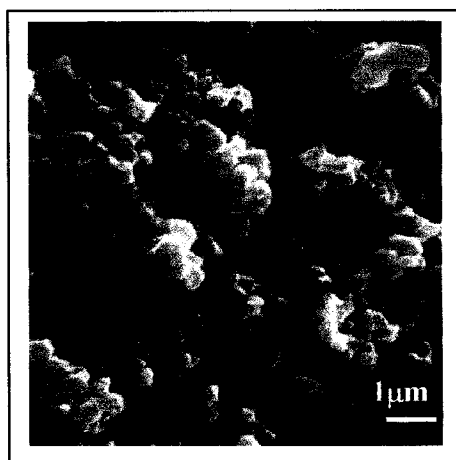
Amostra	D_{p50} (μm)	Intervalo do tamanho de partícula (μm)
SCT01	0,93	2,1 – 0,5
SCT05	1,0	2,0 – 0,8
SCT10	0,95	1,9 – 0,5

A distribuição larga de diâmetro médio das partículas dos pós de SCT, é um indicativo que o material tem tendência a se aglomerar. Como fizemos anteriormente durante a análise dos pós precursores, utilizamos como defloculante o detergente, a fim de minimizarmos este efeito.

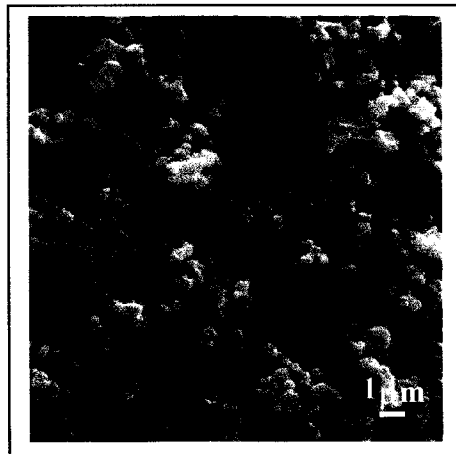
Para as amostras em questão, verificamos uma redução considerável para as primeiras 24 horas de moagem em relação ao tamanho médio de partícula após moagem de 96 h. Assim sendo, optou-se então por interromper o processo de moagem

neste tempo, já que a continuidade do processo poderia introduzir impurezas advindas dos meios de moagem.

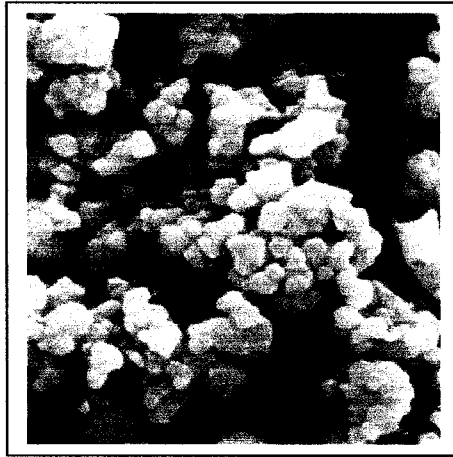
Com o intuito de verificarmos os resultados obtidos por sedigrafia, utilizamos outro método de caracterização. Determinou-se então, o tamanho médio de partículas utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Três imagens foram feitas e analisadas para cada composição sintetizada. A Figura 4.5 ilustra micrografias obtidas por MEV dos pós calcinados para as três composições em questão.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.5: Micrografias obtidas por MEV para os pós de SCT calcinados à 1100°C por 2h e submetidos à moagem de 24 h: (a) SCT01, (b) SCT05 e (c) SCT10.

Em consequência da moagem, observa-se nas Figuras 4.5a, 4.5b e 4.5c que as partículas apresentam uma morfologia mais próxima à esférica. Pode ser observado também, uma maior aglomeração das partículas nas três figuras. Esta é uma característica de pós com granulometrias muito baixas. Por meio da análise das imagens obtidas, mediu-se a maior dimensão de 100 partículas para cada grupo de pó.

O diâmetro médio de partículas encontrado para o SCT01 após a calcinação foi de $(0,8 \pm 0,1)\mu\text{m}$ (Figura 4.5.a). Para o SCT05 (Figura 4.5.b) obtemos um tamanho médio de partículas de $(1,0 \pm 0,1)\mu\text{m}$ e para o SCT10 tivemos $(0,9 \pm 0,2)\mu\text{m}$ (Figura 4.5.c).

Na Tabela 4.2 são apresentados os tamanhos médios de partículas obtidos através das micrografias para os pós calcinados.

Tabela 4.2 - Diâmetro médio de partículas dos pós de SCT obtidos por MEV

Amostra	Diâmetro médio (μm)
SCT01	$0,8 \pm 0,1$
SCT05	$1,0 \pm 0,1$
SCT10	$0,9 \pm 0,2$

Comparando os resultados da Tabela 4.2 com aqueles da Tabela 4.1, concluímos que a moagem por 24 horas foi suficiente para que obtivéssemos um tamanho médio de partículas da ordem de $1\mu\text{m}$.

De acordo com Michaelis (Vasilos, 1968), a diminuição do tamanho de partículas gera uma interação mais significativa entre suas superfícies devido às forças de atração de Van der Waals, formando aglomerados que podem ser quebrados com a aplicação de pressão durante a prensagem uniaxial.

4.1.2 – Caracterização das cerâmicas

4.1.2.1 – Densidade e microestrutura

Os pós de SCT conformados com diferentes densidades à verde foram prensados em moldes (pastilhadores), uniaxialmente na forma de pastilhas, seguindo-se as condições *a* e *b* para os pós, descritas anteriormente no capítulo 3, seção 3.1. Um estudo da densidade à verde em função da pressão uniaxial aplicada foi efetuado e os resultados estão listados na Figura 4.6. Verifica-se que acima de 40 MPa a densidade relativa não sofre alteração significativa. Aumentar a pressão levaria a geração de defeitos prejudiciais nos corpos cerâmicos. Posteriormente, os corpos

cerâmicos foram sinterizados em duas diferentes condições: à 1300°C por 8 horas e 1350°C por 3 horas.

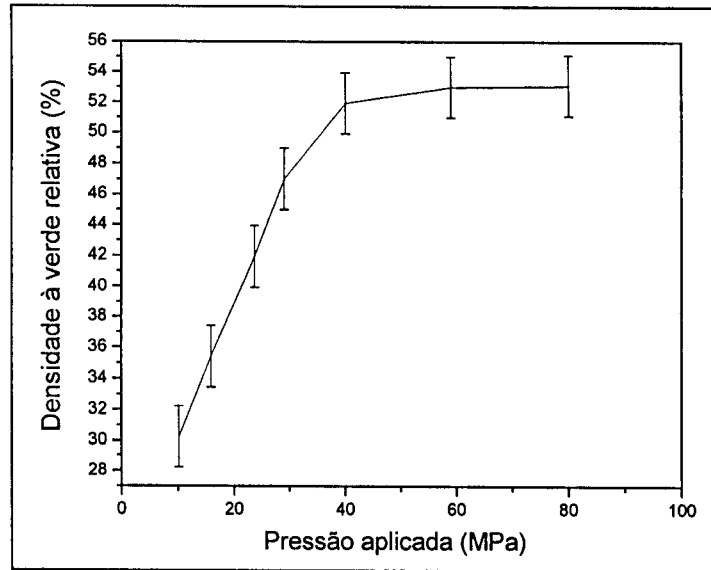


Figura 4.6 - Densidade à verde em função da pressão aplicada para as três amostras de SCT.

Para uma melhor avaliação da temperatura de sinterização dos corpos cerâmicos realizamos ensaios dilatométricos, como mostrado na Figura 4.7. Devido a limitação de nosso dilatômetro (NETZSCH - 402 PC), cuja temperatura máxima de uso é de 1150°C, completamos as nossas observações na Figura 4.7 realizando ensaios em forno elétrico com pós prensados na forma de pastilhas, submetidos à mesma taxa de aquecimento utilizada no dilatômetro (5°C/min), e utilizando o patamar de 1 minuto para cada temperatura reportada. A densidade das pastilhas foi determinada através das medidas de suas dimensões, ou seja, pelo método geométrico. A Figura 4.7 apresenta os resultados obtidos para a densidade relativa das pastilhas sinterizadas em função da temperatura. Podemos notar que a temperatura ideal de sinterização encontra-se entre 1250°C e 1350°C.

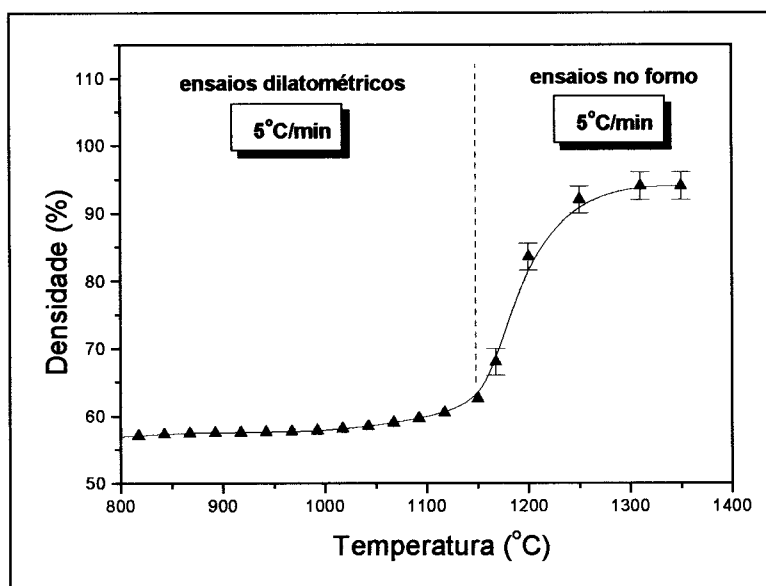


Figura 4.7 – Curva da densidade relativa em função da temperatura obtida à partir de ensaios dilatométricos e ensaios no forno elétrico para os corpos cerâmicos de SCT, submetidos à uma taxa constante de aquecimento (5°C/min). (JCPDS: 35-0734; $\rho = 5,118 \text{ g/cm}^3$).

Na Figura 4.8 apresentamos a evolução das densidades relativas em função do tempo de sinterização para amostras sinterizadas a 1300°C. Podemos observar um aumento significativo na densidade para o tempo de 3 horas (aproximadamente 80%), com seu pico máximo entre 6 e 8 horas. Neste intervalo de tempo, temos como limite a densidade relativa de $(90 \pm 1)\%$. É possível verificar também que se aumentando o tempo de sinterização ocorre um aumento no tamanho de grão e surgimento de porosidade aberta, conforme nos revelaram as micrografias.

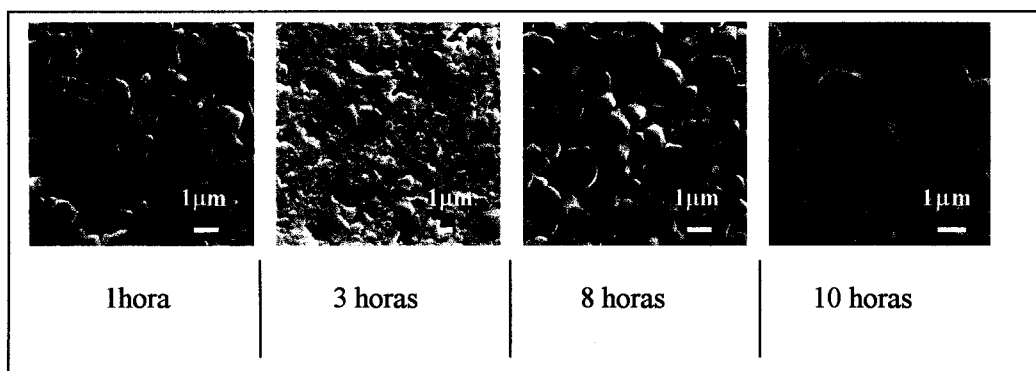
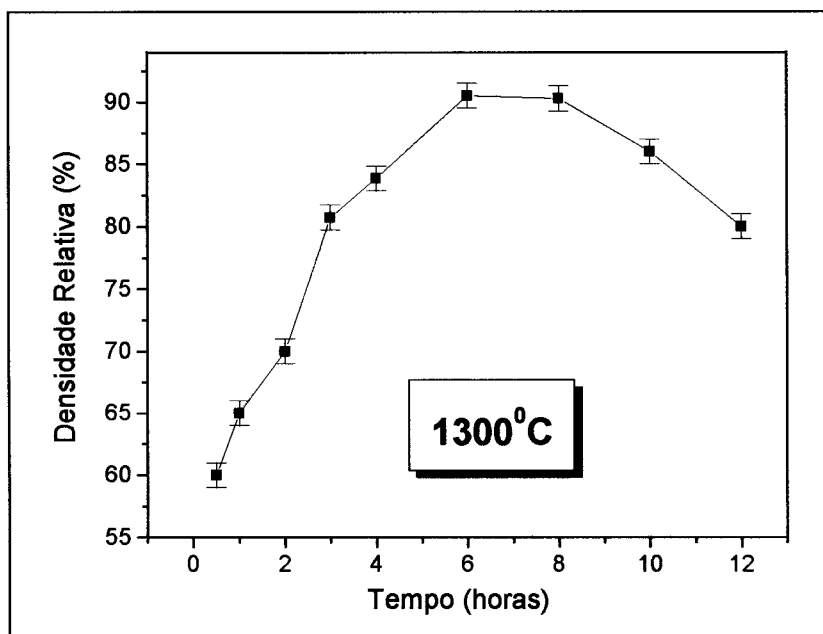


Figura 4.8 – Densidade relativa em função do tempo para corpos cerâmicos sinterizados em forno a temperatura de 1300°C . As micrografias ilustradas são do SCTO5. Note que após 8 horas ocorre o aparecimento de poros abertos.

Com o propósito de verificarmos qual é a melhor condição de sinterização para a obtenção de cerâmicas densas foram realizadas três rotas experimentais distintas, descritas no capítulo 1, seção 1.4.

Para as amostras produzidas pelas rotas 1 e 2 realizamos um estudo variando a taxa de aquecimento do forno. Os melhores resultados de densidades relativas foram obtidos quando os corpos foram aquecidos com taxa de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 400°C ,

permanecendo neste patamar por 5 horas, de modo a eliminar qualquer material residual indesejável (por exemplo, PVA), e então levados à temperatura de sinterização com taxa de 10°C/min.

Na Figura 4.9 é apresentado o difratograma a partir dos compactos triturados e sinterizados nas condições 1300°C por 8 horas (rota 1).

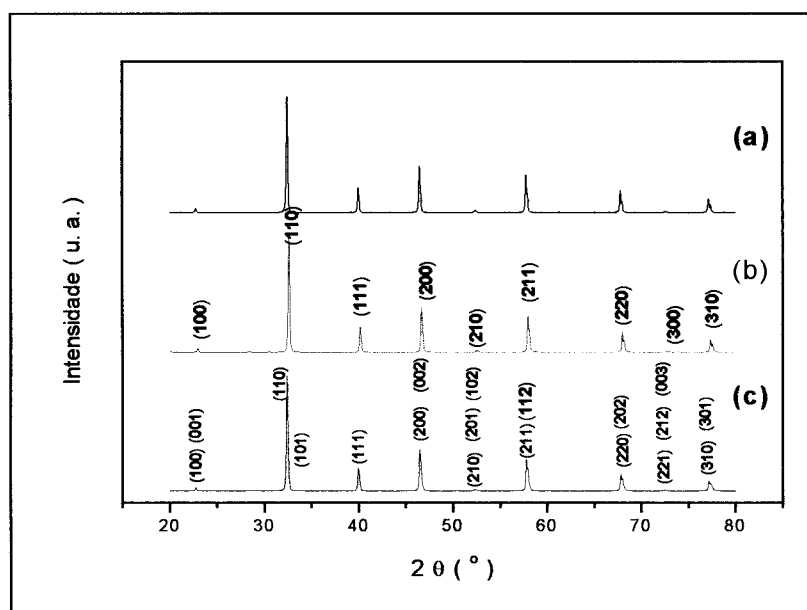


Figura 4.9: Difratogramas obtidos para as amostras calcinadas à 1100°C por 2 horas e sinterizadas seguindo a rota 1: (a) SCT01, (b) SCT05, e (c) SCT10.

Para as amostras SCT01 e SCT05, indexadas pela ficha JCPDS 35-0734, não ocorreu o aparecimento de fase espúria após a sinterização. As cerâmicas apresentaram apenas a fase ST cúbica. Por outro lado, a amostra SCT10 apresentou uma estrutura tetragonal, sendo indexado pela ficha cristalográfica (JCPDS 47-0226). Como já assinalado anteriormente, o raio iônico similar entre os cátions Sr^{2+} e Ca^{2+} é

um fator que deve facilitar a formação de soluções sólidas de SCT (Hirata, 1996).

A realização de um refinamento dos difratogramas obtidos, pelo método de Rietveld, seria de grande valia para uma melhor precisão e discussão dos resultados, a saber: parâmetros de rede, volume da cela unitária, posições atômicas, etc.

A etapa seguinte consistiu em medir a densidade das cerâmicas obtidas através do método de Arquimedes e calcular suas respectivas porosidades, utilizando a densidade teórica do ST ($\rho_{teórica} = 5,118 \text{ g/cm}^3$, ficha JCPDS 35-0734 e ficha JCPDS 47-0226). A Tabela 4.3 revela os valores de densidade e porosidade, calculados para SCT01, SCT05 e SCT10, para as três rotas de preparo.

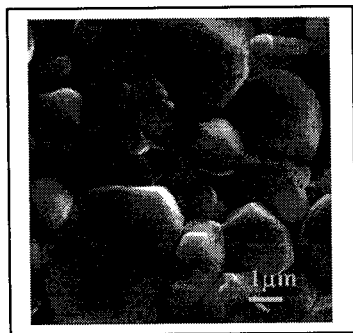
Tabela 4.3: Medidas de densidade através do método de Arquimedes e valores calculados das porosidades das cerâmicas de SCT preparadas via rotas 1, 2 e 3.

Amostras	Rota 1		Rota 2		Rota 3	
	Densidade	Porosidade	Densidade	Porosidade	Densidade	Porosidade
SCT01	(98 ± 1)	(2 ± 1)	(94 ± 1)	(6 ± 1)	(96 ± 1)	(4 ± 1)
SCT05	(97 ± 1)	(3 ± 1)	(94 ± 1)	(6 ± 1)	(95 ± 1)	(5 ± 1)
SCT10	(97 ± 1)	(3 ± 1)	(94 ± 1)	(6 ± 1)	(95 ± 1)	(5 ± 1)

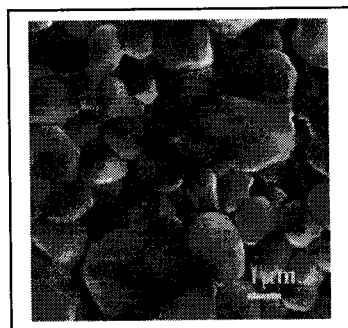
Analisando os dados tabelados (Tabela 4.3), observamos que as amostras preparadas via rota 1 tiveram valores de densidade relativa maiores em relação às demais rotas de preparação. Estes resultados corroboram com aqueles apresentados na Figura 4.8, pois as pastilhas sinterizadas nas condições descritas na rota 1 (1300°C por 8 horas) segue perfeitamente o comportamento descrito na relação densidade relativa *versus* tempo de sinterização.

As micrografias das pastilhas sinterizadas são apresentadas para as três composições nas Figuras 4.10 (rota 1), 4.11 (rota 2) e 4.12 (rota 3). Apresentamos duas micrografias (centro e borda da pastilha) para cada composição e para cada rota de preparação.

É possível observar analisando as Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 uma acentuada diferença no que diz respeito ao fechamento de poros durante o processo de sinterização. As micrografias da Figura 4.10 nos revelaram um fechamento de poros satisfatório, cujas amostras têm altos valores de densidade. Na Figura 4.11 verificamos a existência de muitos poros, o que por consequência gera valores de densidade muito baixos (vide Tabela 4.3). Certamente as condições de prensagem e sinterização utilizadas na preparação dessas amostras (rota 2) não são ótimas. Para as micrografias da Figura 4.12 tivemos, de certa forma, um considerável fechamento de poros, mas com valores de densidade abaixo das amostras preparadas via rota 1 (Figura 4.10). Portanto, concluímos que o método mais apropriado de prensagem e condição de sinterização, aos quais submetemos nossas amostras é àquele descrito na rota 1.

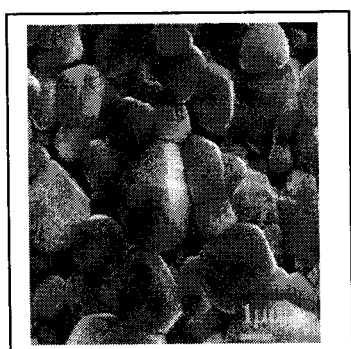


SCT01 (centro)

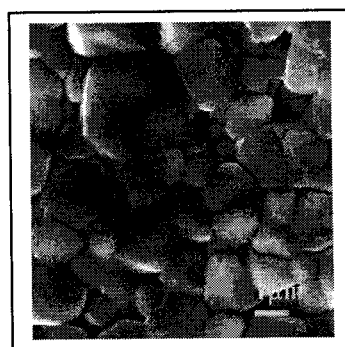


SCT01 (borda)

(a)

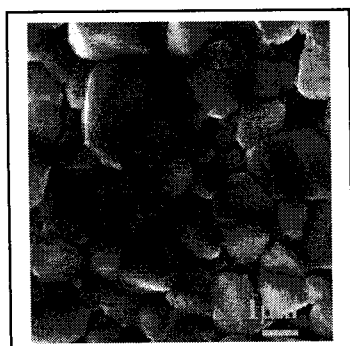


SCT05 (centro)

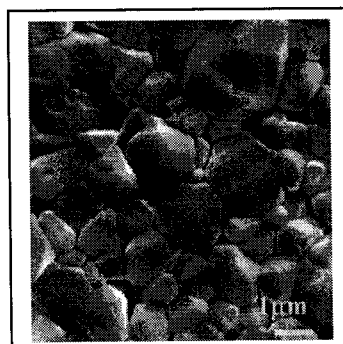


SCT05 (borda)

(b)



SCT10 (centro)



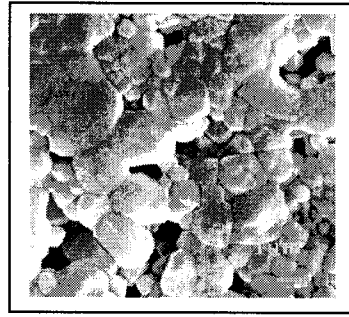
SCT10 (borda)

(c)

Figura 4.10:(a) SCT01, (b) SCT05 e (c) SCT10 preparadas via rota 1.

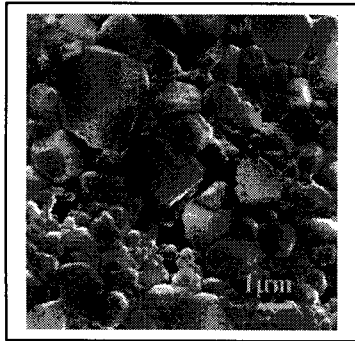


SCT01 (centro)

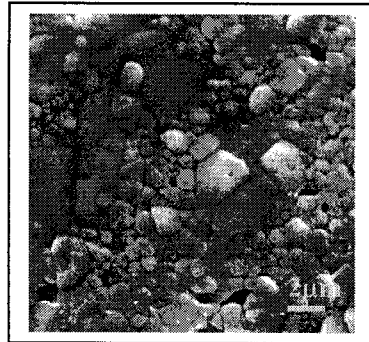


SCT01 (borda)

(a)



SCT05 (centro)

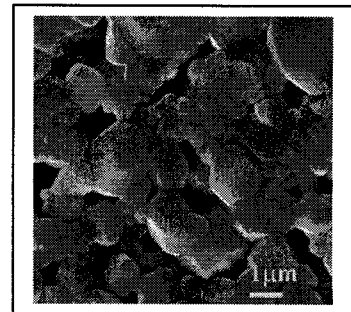


SCT05 (borda)

(b)



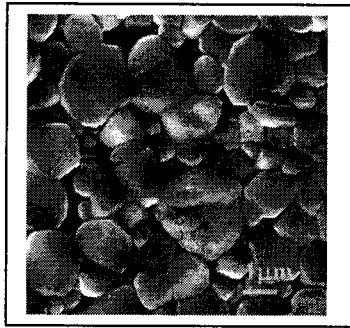
SCT10 (centro)



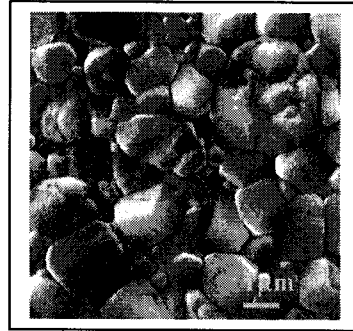
SCT10 (borda)

(c)

Figura 4.11:(a) SCT01,, (b) SCT05 e (c) SCT10 preparadas via rota 2.

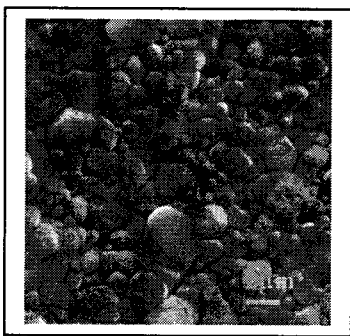


SCT01 (centro)

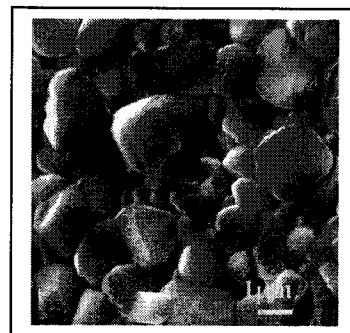


SCT01 (borda)

(a)

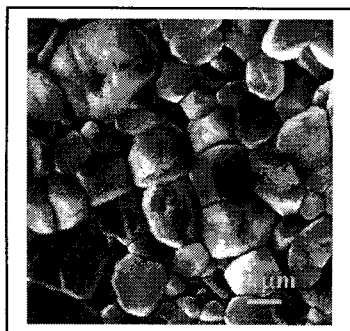


SCT05 (centro)

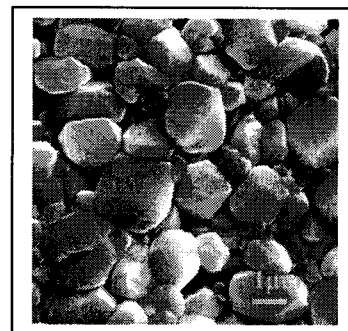


SCT05 (borda)

(b)



SCT10 (centro)



SCT10 (borda)

(c)

Figura 4.12:(a) SCT01, (b) SCT05 e (c) SCT10 preparadas via rota 3.

4.1.2.2 – Caracterização física do SCT

4.1.2.2.1 – Caracterização elétrica

A Figura 4.13 apresenta o diagrama de impedância do *SCT01* no plano complexo, caracterizado pela presença de dois semicírculos, obtido à temperatura de 400°C e normalizado pelo fator geométrico (área da face da pastilha dividida pela sua espessura). Cada semicírculo poderia ser modelado por uma capacitância (C) ideal e uma resistência (R) conectadas em paralelo, cada arranjo é caracterizado por um tempo de relaxação único, seguindo o modelo clássico de Debye (Cole, 1941). Em nosso caso, os semicírculos apresentam uma pequena descentralização em relação ao eixo das abcissas, o que pode ser explicado pela existência não apenas de um único tempo de relaxação, mas de uma distribuição de tempos de relaxação no sistema, o que constitui uma modificação ou extensão do modelo original de Debye (Jonscher, 1978). Para fins de ajuste, esta descentralização não foi considerada, pois não provocou uma alteração considerável nos resultados simulados para R e C. O diâmetro desses semicírculos normalizados tem uma relação de proporcionalidade com a resistividade do material, ou seja, quanto maior o diâmetro, maior a resistividade.

Neste diagrama (da Figura 4.13) cada ponto experimental corresponde a uma frequência de medida, aumentando da direita para a esquerda no gráfico. Efeitos de polarização de eletrodo são observados, geralmente, apenas para frequências abaixo de 100Hz (Macedo, 2003) e não foram considerados neste estudo, por não terem influência considerável na faixa de frequência das nossas medidas. Comportamento semelhante foi observado para as amostras *SCT05* e *SCT10* durante a análise dos resultados, dispensando a ilustração de seus diagramas. Os dados experimentais

foram ajustados com o *software Zview*, (Johnson, 2000) utilizando-se o modelo "brick-layer" discutido no capítulo 2, seção 2.1.2. O circuito equivalente total, considerando a ocorrência de dois semicírculos, é também mostrado na Figura 4.13, e consiste de dois sub-circuitos RC, cada um com os elementos (resistivos e capacitivos) conectados em paralelo, e ambos conectados em série. Como se pode observar, o ajuste está em boa concordância com os pontos experimentais, indicando uma conformidade entre resultados obtidos e modelo proposto.

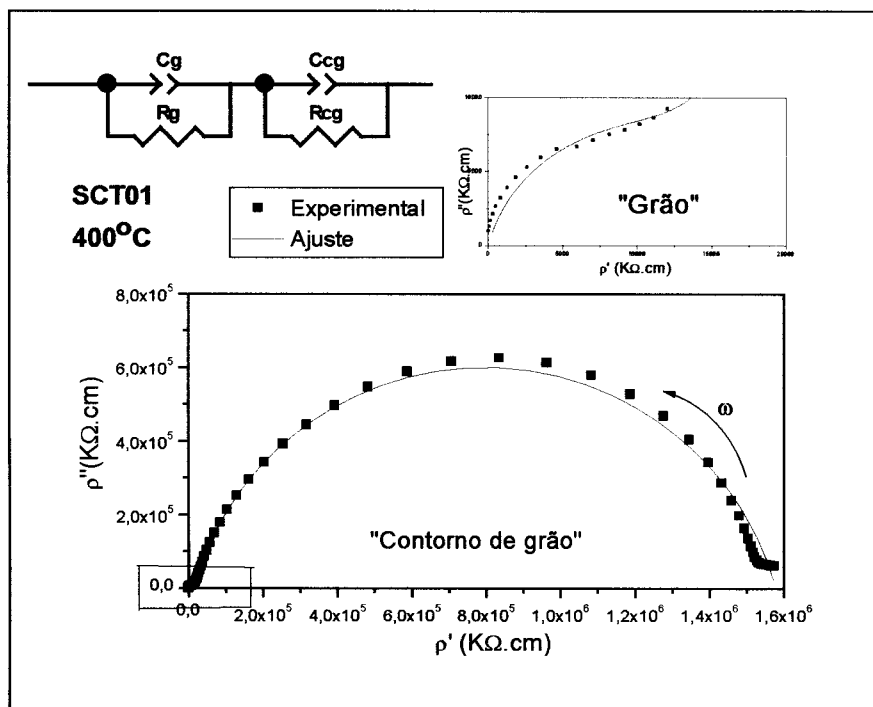


Figura 4.13: Diagrama de impedância no plano complexo das amostras de SCT01. Comportamento equivalente pode ser obtido para as amostras SCT05 e SCT10 na mesma temperatura.

Em destaque, apresenta-se na Figura 4.13 o semicírculo do grão (ampliado). O ponto máximo dos semicírculos corresponde à frequência de relaxação que, por sua vez, tem dependência com a temperatura em que se efetuou a medida. No diagrama de impedância de uma cerâmica, cada semicírculo está intimamente ligado à uma região distinta. Para o material estudado, e seguindo-se uma larga literatura sobre

espectroscopia de impedância aplicada a materiais cerâmicos (Von Hippel, 1954; MacDonald, 1987; Hench, 1990; Brosda, 1996), da esquerda para a direita, o primeiro semicírculo foi atribuído à região do grão, e o segundo à região de contorno de grão. Observando o ajuste dos dados experimentais, nota-se que o semicírculo correspondente à região do grão tem o diâmetro (resistividade) bastante reduzido em relação ao contorno. Além disso, a região de contorno no material possui predominantemente um volume menor, sendo assim, pode-se afirmar que esta é significativamente mais resistiva que a região do grão na temperatura estudada.

Nas Figuras 4.14 e 4.15 apresentamos os resultados de condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para cerâmicas preparadas via rota 1 para o contorno de grão e grão, respectivamente. Para cada amostra, ajustou-se os resultados a uma reta, segundo a lei de Arrhenius (equação 2.16). As energias de ativação foram calculadas e são apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Energias de ativação (E_a) dos processos condutivos em cerâmicas de SCT produzidos via misturas de óxidos (rota 1).

<i>Amostra</i>	<i>E_a (eV) (Região do contorno)</i>	<i>E_a (eV) (Região do grão)</i>
SCT01	1,63 ± 0,03	1,06 ± 0,08
SCT05	1,87 ± 0,03	0,92 ± 0,07
SCT10	1,77 ± 0,03	0,90 ± 0,08

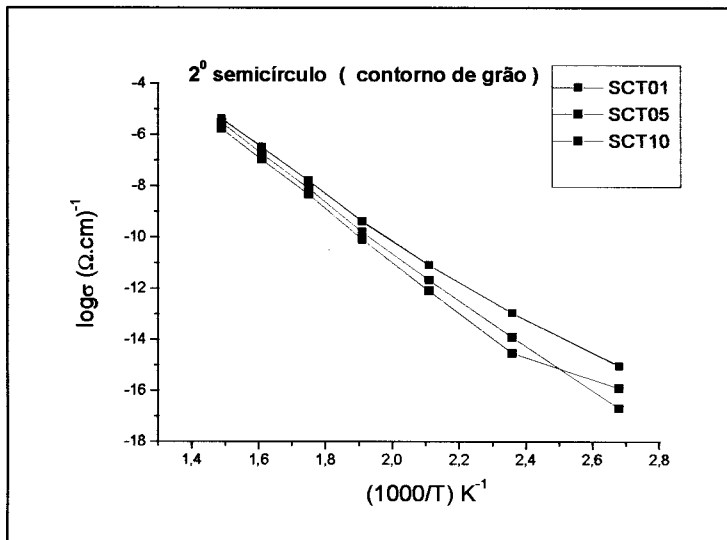


Figura 4.14 – Diagramas de Arrhenius para as condutividades elétricas das cerâmicas de SCT01, SCT05 e SCT10 correspondendo ao segundo semicírculo (região do contorno).

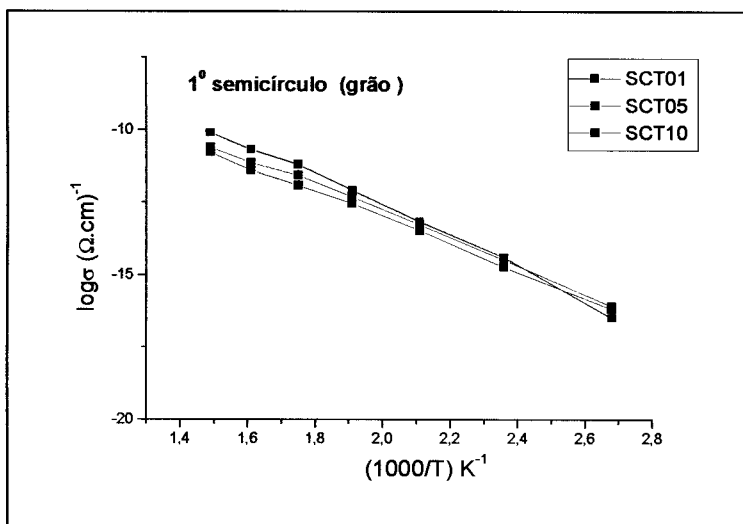


Figura 4.15 – Diagramas de Arrhenius para as condutividades elétricas das cerâmicas de SCT01, SCT05 e SCT10 correspondendo ao primeiro semicírculo (região do grão).

Da equação 2.16 (lei de Arrhenius) observa-se que a energia de ativação é obviamente o parâmetro que determina o grau de variação da resistividade com a temperatura. Em consequência, como a região do contorno de grão possui maiores valores de energia de ativação do que o grão, sua resistividade varia mais do que a do grão para um mesmo intervalo de temperatura. Assim é possível, de forma geral, um contorno de grão ser mais resistivo do que o grão a baixas temperaturas, e passar a ser menos resistivo do que o grão a temperaturas elevadas (Macedo, 2003). Este comportamento, de fato, é observado para as cerâmicas de SCT.

Segundo os resultados apresentados na Tabela 4.4, as energias de ativação correspondentes aos grãos estão em torno de 1.0 eV, o que sugere, segundo a literatura científica relacionada à condução em materiais dielétricos com estrutura perovskita (M'Peko, 1998b; Hwang, 2001), estarmos na presença de um mecanismo de condução iônico. Os portadores de carga responsáveis por este processo de transporte elétrico devem ser, provavelmente, vacâncias de oxigênio criadas durante a sinterização dos materiais a altas temperaturas. Como resultado, a condução elétrica origina-se pela migração ou movimento (*hopping*) do oxigênio de vacância em vacância, uma vez que o campo elétrico é aplicado. Os resultados da Tabela 4.4 mostram valores também relativamente altos para as energias de ativação dos contornos dos grãos, valores que igualmente sugerem mecanismo de condução iônico através destas micro-regiões. O fato destes valores serem superiores aos correspondentes aos grãos pressupõe que as regiões intergranulares são eletricamente muito mais resistivas que as intragranulares, o que confirma a suposição feita anteriormente. Em outras palavras, e considerando a seguinte relação: $\sigma = N q \mu$, sendo σ a condutividade medida, N a concentração de portadores de carga, q o valor da carga, e μ a mobilidade dos portadores de carga, pode ser concluído que a

mobilidade dos portadores de carga (aqui supostos como vacâncias de oxigênio) é mais efetiva dentro dos grãos do que através dos contornos. As conseqüências deste resultado serão discutidas no próximo epígrafe, o qual apresenta o comportamento final observado para a permissividade dielétrica dos materiais estudados.

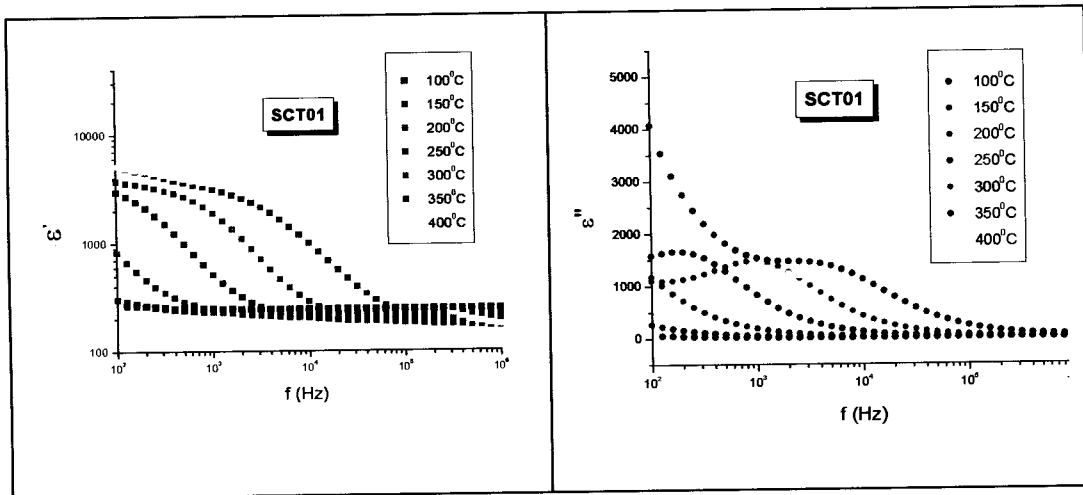
4.1.2.2.2 – Caracterização dielétrica

A Figura 4.16 (a, b e c) apresenta a permissividade relativa (partes real e imaginária) em função da freqüência para diversas temperaturas para as amostras de *SCT01*, *SCT05* e *SCT10*, respectivamente, preparadas via rota 1. Pode-se observar, no gráfico das três composições, a presença de dois patamares distintos, intermediados por uma região de dispersão dielétrica. Abaixo da temperatura de 250°C não é possível verificar os dois patamares (só um patamar é observado), como resultado da dinâmica térmica dos processos. Em associação com os resultados (semicírculos de impedância) apresentados na Figura 4.13, é de se esperar que o patamar de altas freqüências seja dominada pela contribuição das propriedades dielétricas dos grãos, enquanto que o patamar de baixas freqüências é preferencialmente dominada pela contribuição das propriedades dielétricas correspondentes aos contornos dos grãos. Uma observação similar tem sido feita por Takeuchi et al (1999), que igualmente detectaram dois patamares nos gráficos de permissividade relativa contra freqüência para o BaTiO₃ sintetizado por reação no estado sólido.

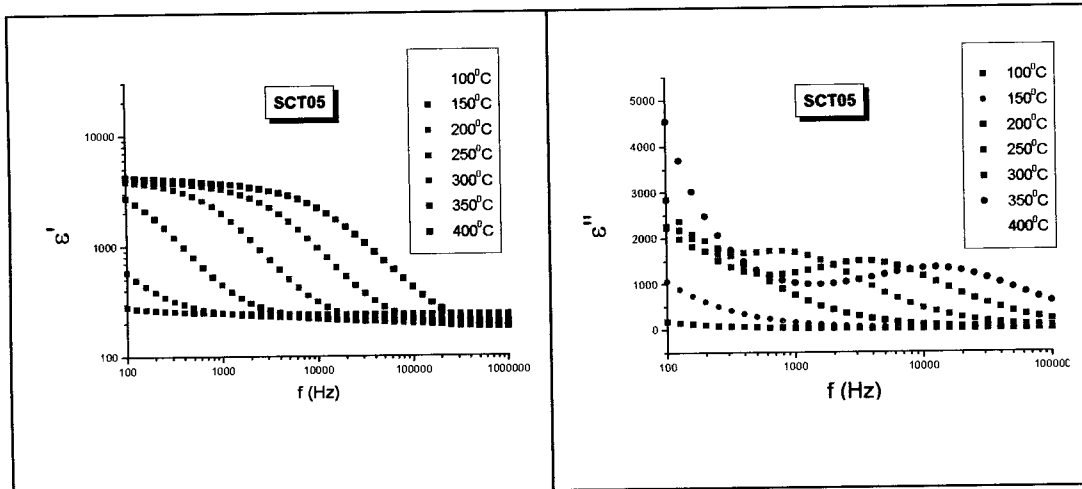
Referindo-se em termos quantitativos e comparativos entre os dois patamares, observa-se que os valores de permissividade correspondentes ao patamar de baixas freqüências são maiores que os correspondentes ao patamar de altas freqüências. Na verdade, esta situação, que envolve um aumento da permissividade relativa dos

materiais ao se transitar desde altas para baixas frequências (dispersão dielétrica), está associada a um processo de polarização conhecido na literatura como polarização interfacial (ou de Maxwell-Wagner) (MacDonald, 1987). Este processo tem lugar nas interfaces (contornos) dos grãos, micro-regiões que, de fato, mostram uma maior barreira de energia para o processo de condução elétrica, como já discutido no epígrafe anterior. Desta forma, além da polarização dos grãos (refletida no patamar de altas frequências), um determinado número de portadores de carga são acumulados nas interfaces, em virtude da maior dificuldade que eles encontram para se movimentar através destas micro-regiões. Esta é a polarização adicional refletida no patamar de baixas frequências.

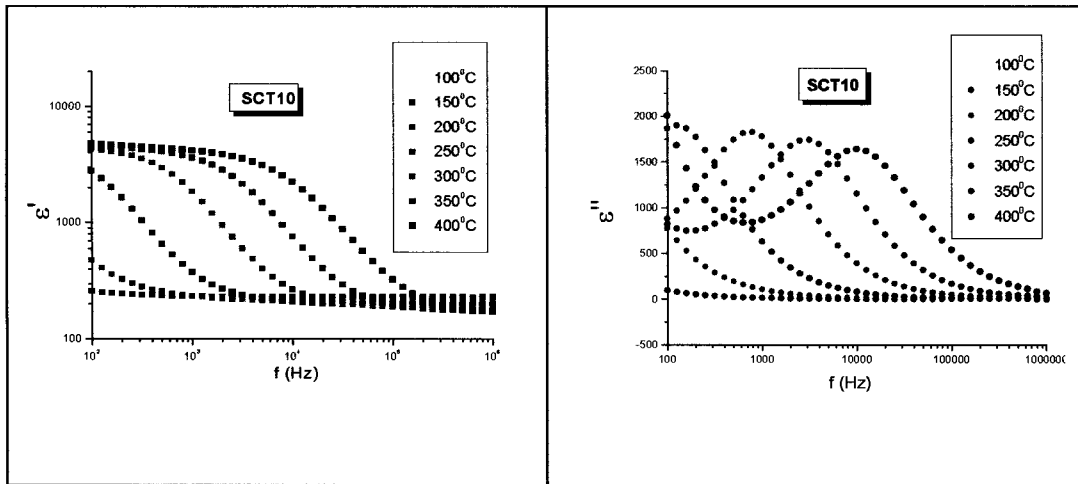
Do ponto de vista matemático, a ocorrência da dispersão dielétrica nestes materiais pode ser explicada a partir do circuito equivalente apresentado na Figura 4.13. É sabido da literatura (MacDonald, 1987) que a combinação de dois sub-circuitos RC conectados em série devem levar teoricamente à observação de dois patamares intermediados por uma região de dispersão no caso de se analisar a parte real da permissividade total. Paralelamente, como observado experimentalmente nos resultados apresentados na Figura 4.16, é de se esperar que nesta região de dispersão, a parte imaginária da permissividade mostre um pico dielétrico que representa a perda dielétrica associada ao processo de polarização interfacial. Em alguns casos, como de fato acontece nesta figura, a observação deste pico é afetada pela ocorrência de uma perda dielétrica adicional associada ao processo de condução DC (do inglês: *Direct Current*) característico de baixas frequências.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.16 – Permissividade relativa em função da frequência: (a) SCT01, (b) SCT05 e (c) SCT10. Todas preparadas via rota 1.

Excluindo a região de dispersão associada à polarização interfacial, o valor da permissividade relativa (patamar de altas frequências) está em torno de 300, equivalente ao que foi encontrado por Mitsui (1961). No mesmo trabalho, os autores encontram um pico dielétrico na dependência da permissividade dielétrica com a temperatura no intervalo de 20 a 30K, com valores de: 7000, 10000 e 6500 para o SCT01, SCT05 e SCT10, respectivamente.

A Figura 4.17 apresenta a tangente de perda ($tg \delta$) em função da frequência à temperatura de 200°C, para as cerâmicas de SCT preparadas via rota 1. O comportamento observado é conseqüente com a equação (2.6) no sentido de ser dominado pela componente imaginária da permissividade dielétrica. Na faixa de frequências estudada, nada justifica o aparente aumento da tangente de perda para frequências acima de 100 kHz. Este efeito poderia ser atribuído à influência do equipamento (circuito externo) de medidas, provavelmente da contribuição de indutâncias espúrias provenientes dos cabos.

A Tabela 4.5 apresenta os valores da $\text{tg } \delta$ para as frequências 10^3 Hz, 10^4 Hz e 10^5 Hz, e para a temperatura de 200°C . O menor valor da $\text{tg } \delta$ está em torno de 0,02 para frequências acima de 10^4 Hz.

Tabela 4.5 – Valores de $\text{tg } \delta$ para as frequências 10^3 Hz, 10^4 Hz e 10^5 Hz para a temperatura de 200°C das amostras de SCT.

Amostras	Frequência		
	10^3 Hz	10^4 Hz	10^5 Hz
SCT01	0,76	0,11	0,02
SCT05	0,60	0,08	0,02
SCT10	0,40	0,07	0,02

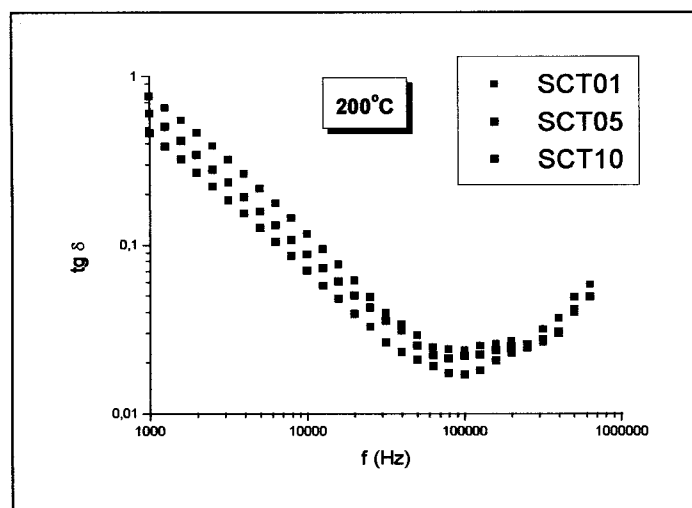


Figura 4.17 – Tangente de perda em função da frequência para cerâmicas de SCT à temperatura de 200°C .

A Figura 4.18 (a, b e c) apresenta o gráfico da permissividade relativa em função da temperatura para SCT01, SCT05 e SCT10, respectivamente, no intervalo de

frequência de 100Hz a 10^6 Hz. No intervalo de temperatura até 150°C foram observados valores aproximadamente constantes para a permissividade para o SCT01, SCT05 e SCT10, atribuído ao fato do SCT não apresentar transição de fase estrutural neste intervalo de temperatura. Segundo a literatura, somente à temperatura de 80 K ocorre transição de fase estrutural neste material (Mitsui, 1961). No entanto, acima desta temperatura de 150°C (Figura 4.18), observa-se um acentuado aumento nos valores da permissividade. Tomando como referência os resultados e discussão correspondentes à Figura 4.16, este comportamento pode ser explicado como consequência direta da ocorrência da polarização interfacial promovida pelo acúmulo de portadores de carga nos contornos dos grãos. Isto é, os materiais cerâmicos são normalmente bons isolantes; no entanto, podem exibir alguma condução preferentemente iônica (como já discutido) quando o material é sujeito a aquecimento, tornando os fenômenos de polarização interfacial relevante, principalmente em temperaturas elevadas, o que acaba influenciando de forma determinante as propriedades do material como um todo (MacDonald, 1987). Resultados similares, mostrando uma relação direta entre dispersão a baixas frequências (como na Figura 4.16) e dispersão a altas temperaturas (como na Figura 4.18), têm sido previamente reportados no titanato de bário (M'Peko *et al*, 1998a). Esta relação direta é, por sua vez, consequência da dinâmica dos processos dielétricos, fazendo com que o aumento "anômalo" da permissividade com o aquecimento do material aconteça a temperaturas cada vez maiores para maiores frequências de medida.

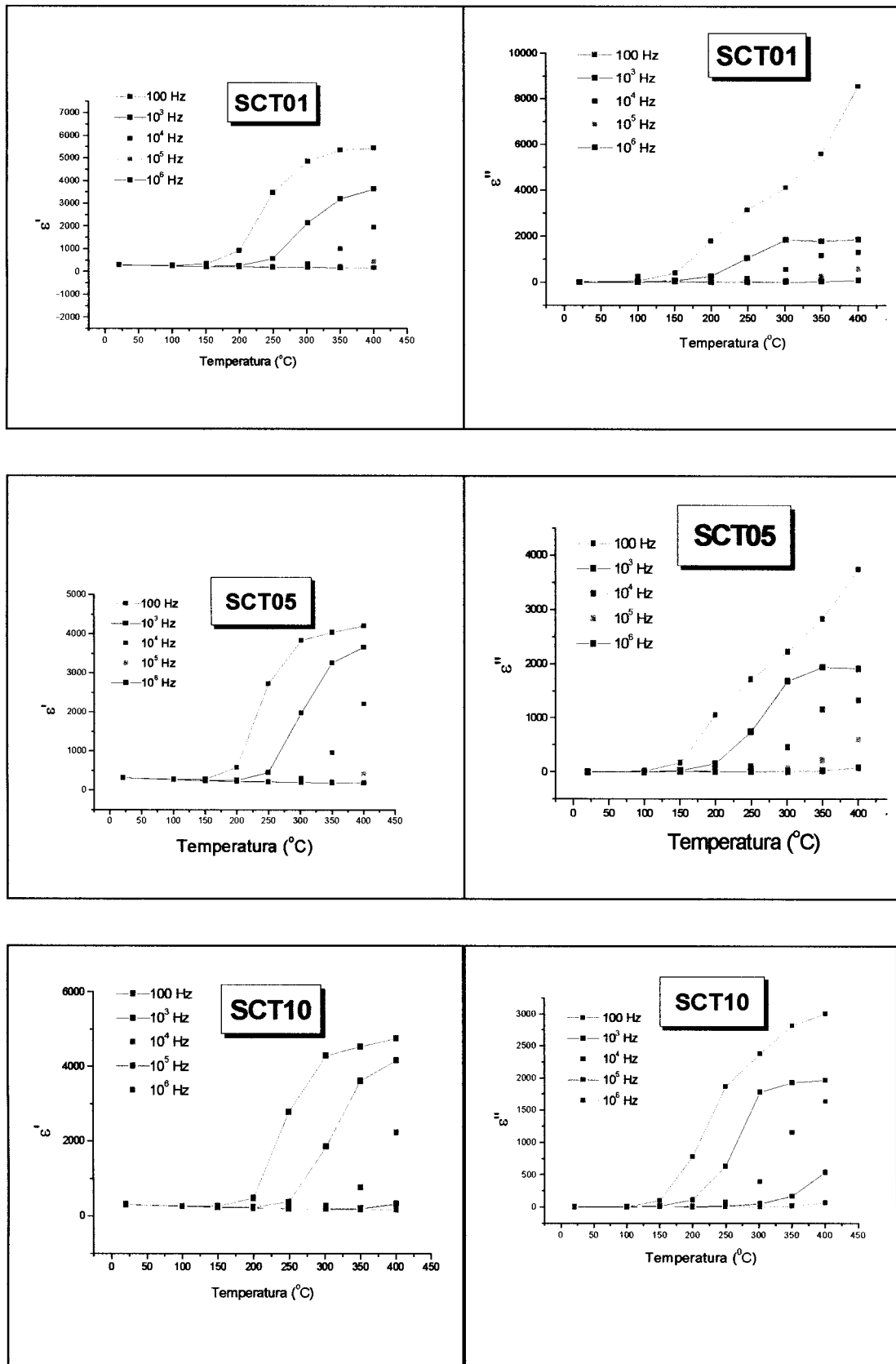


Figura 4.18 – Permissividade relativa em função da temperatura para diferentes frequências: (a) SCT01, (b) SCT05 e (c) SCT10.

CAPÍTULO 5

5.1 – CONCLUSÕES

Neste trabalho, estudou-se a síntese do pó de SCT e as propriedades elétricas e dielétricas do corpo sinterizado por rotas experimentais distintas. Das três rotas experimentais escolhidas, aquela na qual o pó calcinado (sem peneirar) foi submetido à prensagem de 40 MPa e sinterizado a 1300°C/8h, foi que permitiu produzir corpos cerâmicos de maior densidade relativa (> 97%). A microestrutura dos corpos sinterizados revelou grãos de tamanho médio de $\approx 1\mu\text{m}$. Os valores obtidos para as energias de ativação dos processos condutivos intra- e intergranulares sugerem que nestes materiais prevalecem os mecanismos de condução iônica (muito provavelmente por vacâncias de oxigênio). Em concordância com os resultados obtidos para a impedância, os espectros de frequência da permissividade mostraram que as propriedades destes materiais cerâmicos são dominadas a altas frequências pela contribuição da resposta dielétrica dos grãos, enquanto que a baixas frequências sobressaem a resposta dielétrica dos contornos dos grãos. Esta observação é muito importante ao se projetar as possíveis aplicações destes materiais em função de faixas de frequência e de temperatura.

5.2 – SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

A preparação desta dissertação envolveu diversos aspectos relacionados ao processamento, caracterização e propriedades dos materiais. Algumas questões

surgiram no decorrer do trabalho, de modo que, em sua continuidade, outros caminhos deverão ser seguidos.

Em relação às propriedades físicas do SCT, o foco deste trabalho foi um estudo comparativo dos pós prensados e sinterizados por diferentes rotas experimentais. Após a determinação da rota otimizada para a produção de corpos cerâmicos densos, realizou-se um estudo das propriedades elétricas e dielétricas no intervalo de temperatura de 25°C à 400°C. Para uma complementação deste trabalho, a sugestão seria investigar o potencial destas propriedades (inclusive a propriedade ferroelétrica) à baixas temperaturas (aproximadamente 50 K), ou seja, na região na qual, para o SCT, ocorre transição de fase, já que a maioria dos trabalhos existentes na literatura se concentram em estudos destas propriedades neste intervalo de temperatura (50 K à 300 K). Além disso, realizar um estudo para investigar uma potencial aplicação em capacitores sintonizáveis seria de grande valia, uma vez que há trabalhos na literatura com os materiais BST (titanato de bário e cálcio) e BSCT (titanato de bário estrôncio e cálcio), os quais pertencem à mesma classe de materiais do SCT. Um estudo mais detalhado quanto a caracterização ultra-sônica (atenuação e velocidade ultra-sônicas) seria de grande viabilidade a fim de verificarmos sua aplicabilidade como elementos de atraso de fase, filtros, etc, em sistemas de telecomunicações.

CAPÍTULO 6

6.1 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASHBY, M.F., "A First Report on Sintering Diagrams", *Acta Met.*, **22** 275 (1974)

ASKELAND, D.R., *Science and engineering of materials*. 3. ed., PWS Publishing, Boston, (1994).

BHALLA, A. S., Guo, R. and Roy, R., "The perovskite structure – a review of its role in ceramics science and technology" *Mat. Res. Innovat.*, **4** [1], 3-26, (2000).

BEDNORZ, J. G., Muller, K. A., "Sr_{1-x}Ca_xTiO₃: An XY Quantum Ferroelectric with Transition to Randomness", *Phys. Rev. Lett.*, **52** [25] 2289-2292 (1984).

BIANCHI, U., Kleeman, W. and Bednorz, J. G *J. Phys.: Condens. Matter* **6** 1239 (1997).

BROSDA, S. et al, Proc. Electroceramics: V. Int. Conf. On Electronic Ceramics and Applications, Portugal, Book 2, 1996, p. 125.

BUCHANAN, R.C., "Ceramic Materials for Eletronics – Processing, Properties and Applications ", Marcel Dekker, Inc (1986).

BUNGET, I. and Popescu, M. "Physics of Solids Dielectrics ", Elsevier Science Publishing Company, Inc., (1984).

CHIANG Y., Birnie, P., Kingery, W.D., *Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York (1997).

COLE, K.S., and Cole, R.H., "Dispersion and absorption in dielectrics. I. alternating current characteristics", *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941)

DIETRICH, R. V., "Calcio strontianite from Pulaski and Rockingham counties, Virginia *Am. Mine.*, **45** [9-10], 1119-1124 (1960).

FATUZZO, E. and Merz, W. J. "Ferroelectricity", John Wiley & Sons, Inc. N. Y., (1987).

FUJIMOTO, M., Toshimasa, S., Yuji, N., Katsuhiko A, "Calcium-Ion Selective Site Occupation at Ruddlesden–Popper-Type Faults and the Resultant Dielectric Properties of A-Site-Excess Strontium Calcium Titanate Ceramics" *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [1] 33–40 (1998).

GALASSO, F.S. “*Structure, properties and preparation of perovskite - type compounds*”, First edition, Pergamon Press (1969).

GELFUSO, M.V., “Síntese e caracterização de cerâmicas ferroelétricas com estrutura de camadas de bismuto”, tese de mestrado, UFSCar, São Carlos, SP (1994).

GRUVER, R. M. , “Differential Thermal Analysis studies of ceramic materials.1. Characteristic heat effects of some carbonates”, *J. Am. Ceramic. Soc.*, **33** [3], 96 –101 (1950a).

GRUVER, R. M. , “Differential Thermal Analysis studies of ceramic materials.2. Transition of aragonite to calcite”, *J. Am. Ceramic. Soc.*, **33** [5], 171 –174 (1950b).

GUY, A.G., “*Essential of Materials Science* “, McGraw-Hill (1976).

GUZHVA M. E., Markovin, P. A., and Kleeman, W. *Phys. Solid State* **39** 625 (1997).

HATAKEYAMA, T. and Quinn, F.X., “*Thermal Analysis* “ second edition, J. Wiley & Sons, England (1999).

HENCH, L. . and West J.K., “*Principles of Electronic Ceramics*”, John Wiley & Sons, N. Y., (1990).

HERBERT, J. M., “*Ferroelectric Transducers and Sensors*”, Gordon and Breach Science Publishers, New York, (1982).

HIRATA, T., Ishioka, K., Kitajima, M., “Vibrational Spectroscopy and X-ray Diffraction of Perovskite Compounds $Sr_{1-x}M_xTiO_3$ (M = Ca, Mg; $0 \leq x \leq 1$)”, *J. Solid State Chemistry* , **124** 353-359 (1996).

HWANG, J.H., Han, Y.H., “Electrical properties of cerium-doped BaTiO₃ “,*J. Am. Ceram. Soc.*, **84** (8) 1750-1754 (2001).

JAFFE, Cook, W.R. and Jaffe, H. “*Piezoelectric Ceramics*”, Academic Press, London (1971).

JEONG-GU, Y., Sung-Churl C., Jae-Won K., Jae-Ean L., Je-Hyun L., Yeon-Gil J.. “Thermal reaction behavior of ZrSiO₄ and CaCO₃ mixtures for high-temperature refractory applications”, *Materials Science and Engineering A* **368** (2004) 94–102

JOHNSON, D., *Software Zview – v2.3d*, Scribner Associates, Inc (2000).

JONSCHER, A.K., “Low-frequency dispersion in carrier-dominated dielectrics”, *Philosophical Magazine B*, **38** [6] 587-601 (1978).

- KIM, Y.S., "Effects of Powder Characteristics", In: *Treatise on Materials Science and Tecnology – Ceramic Fabrication Processes*, vol 9. Ed F.F.Y. Wang, Academic Press (1976).
- KINGERY, W.D., Bowen, H.K. and Uhlmann, D.R. "Introduction to Ceramics", vol 1, Ed. L.M. Levinson, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1981).
- KINGERY, W.D. " Grain Boundary Phenomena in Eletronic Ceramics ", John Wiley & Sons, NY (1975).
- LAWES, G., "Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis", John Wiley & Sons, London, UK (1987).
- LENTE, M. H. , "Determinação da dinâmica de domínios ferroelétricos em cerâmicas e filmes de PZT", tese de doutorado, UFSCar, São Carlos, SP (2001).
- MACDONALD, J.R. , "Impedance Spectroscopy – Emphasizing solid materials and systems", John Wiley & Sons, New York, USA (1987)
- MACEDO, Z.S., "Sinterização a laser e caracterização física dos compostos $\text{BiBa}_{1-x}\text{TiO}_3$ ", tese de doutorado, USP, São Carlos, SP (2003).
- MAGON, M.F.A., "Processamento e caracterização de cerâmicas ferroelétricas à partir da solução sólida $(x) \text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}) \text{O}_3(1-x) \text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ", tese de doutorado, USP, São Carlos, SP (1993).
- MACKENZIE, R. C., "Differential Thermal Analysis", vol 1, Academic Press, London and New York (1970).
- MITSUI, M., Westphal, W. B., "Dielectric and X-ray Studies of $\text{Ca}_x \text{Ba}_{1-x} \text{TiO}_3$ and $\text{Ca}_x \text{Sr}_{1-x} \text{TiO}_3$ ", *Physical Rev.*, **124** [5] 1354-1359 (1961).
- MORENO-GOBBI, A., Paolini, G. Pérez, M., Negreira, C. A., Garcia, D., Eiras, J. A. "Ultrasonic characterization of perovskite and tungsten-bronze ferroelectric materials", *J. Alloys and Compounds*, **310**, 29-31, (2000).
- M'PEKO, J.C., Portelles, J., Calderón, F., Rodriguez, G. "Dielectric anomaly and low frequency dispersion in ferroelectric materials at high temperatures", *J. Mat. Science*, **33**, 1633-1637 (1998a).
- M'PEKO, J.C., Ruiz-Salvador, A.R., Rodríguez-Fuentes, "Conductivity activation energy and analysis of the sintering process of dielectric ceramics", *Materials Letters*, **36**, 290-293 (1998b).

MÜLLER, K. A., Burkard, H., "SrTiO₃: An intrinsic quantum paraelectric below 4 K", *Phys. Rev.*, **B19** [7] 3593-3602 (1979).

PADILHA, A. F., Ambrózio F. F. "Técnicas de Análise Microestrutural", Hemus Editora Ltda, SP (1986).

PANDEY, D. *Key Eng. Mater.*, v. 101-102, p. 117, 1995.

PONTES, F.M.L., "Filmes finos de (Ba,Sr)TiO₃ para capacitores de alta densidade em memórias", tese de doutorado, UFSCar, São Carlos, SP (2001).

QIN, S. , Becerro, A I., Seifert, F., Gottsman, J and Jiang, J. "Phase transitions in Sr_{1-x}Ca_xTiO₃ perovskites: effects of composition and temperature", *J. Mat. Chem.*, **10** , 1609-1615 (2000).

RANJAN, R., Pandey, V., Siruguri, P.S.R., Krishna and S.K., Paranjpe "Novel structural features and phase transition behaviour of Sr_{1-x}Ca_xTiO₃: I. Neutron diffraction study", *J.Phys.: Condens. Matter*, **11** 2233-2246 (1999a).

RANJAN, R., Pandey, D. "Novel structural features and phase transition behaviour of Sr_{1-x}Ca_xTiO₃: II. X-ray diffraction studies", *J.Phys.: Condens. Matter*, **11** 2247-2258 (1999b).

RANJAN, R., Pandey, D., Lalla, N. P., "Novel Features of Sr_{1-x}Ca_xTiO₃ Phase Diagram: Evidence for Competing Antiferroelectric and Ferroelectric Interactions", *Phys. Rev. Lett.*, **84** [16] 3726-3729 (2000).

RANJAN, R., Pandey, D., Schuddinck, W., Richard, O., DE Meulenaere, P., Van Landuyt, J., Van Tendeloo, G., "Evolution of Crystallographic Phases in (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃ with Composition (x) ", *J. Solid State Chem.*, **162** 20-28 (2001a).

RANJAN, R., Pandey, D. "Antiferroelectric phase transition in (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃ (0,12 ≤ x ≤ 0,40): I. Studies Dielectrics ", *J. Phys.:Condens. Matter.*, **13** 4239-4249 (2001b).

RANJAN, R., Pandey, D. "Antiferroelectric phase transition in (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃: II. X-ray diffraction studies ", *J. Phys.:Condens. Matter.*, **13** 4251-4266 (2001c).

RAVEZ, J. and Simon, A., 3^{emes} Journées d' Études – Matériaux et Composants Piézo-Pyro_Ferroélectriques et leurs applications, ci₃, 1999.

REED, J.S. – "Principles of ceramics processing". Ed. John Wiley & Sons, Inc. (1995).

- RIBEIRO, J.L., Lacerda Aroso, M.T., Chaves, Maglione, M. and Almeida, A. "Non linear dielectric behaviour and glass phase in $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ ($x = 0,002$ and $x = 0,003$)", *J. Phys.:Condens. Matter.*, **11** 1247-1259 (1999).
- SAMARA, G.A. "*Ferroelectricity Revisited – Advances in Materials and Physics*" Academic Press, (2001)
- SENDA, T. and Bradt, R.C., "Grain Growth in Sintered ZnO and ZnO-Bi₂O₃ Ceramics", *J. Am. Cer. Soc.* **73** [1] 106-14 (1990)
- SHAW, N.J., "Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models I. Densification", *Advanced Ceramics*, **21** [3] 16-21 (1989).
- SMITH, W.F., - "*Princípio de Ciência e Engenharia de Materiais*", Ed. McGraw –Hill, (1998).
- SUNG-GAP, L., Chang, K., Jeong-Phill, K. Sang-Heon, L. "Structural and dielectric properties of barium strontium calcium titanate thick films modified with MnO₂ for phased array antennas", *Materials Letters* **58** 110-113 (2003)
- TAKESUE, N., Fujii, Y., Ichihara, M., Chen, H., "Self-Accommodation of Ionic Size-Effect Atomic Displacements in Antiferroelectric Order in Relaxor Lead Scandium Niobate", *Phys. Rev. Lett.*, **82** [18] 3709-3712 (1999).
- VASILOS, T. and Springs. R.M. "*Ceramics microstructures: Their Analysis, Significance, and Production*" Ed. John Wiley & Sons Inc., London (1968).
- VON HIPPEL, A.R., "*Dielectric Materials and Applications*", Tecnology Press, Cambridge, Mass., and John Wiley & Sons, Inc., New York, 1954.
- VUGMEISTER, B. E., Glinchuk, M. D., "Dipole glass and Ferroelectricity in random-site electric dipole systems", *Rev. Mod. Phys.*, **62** [4] 993-1026 (1990).
- XU, Y. – "*Ferroelectrics Materials and their Applications*" - Elsevier Science Publishers B.V. , 1991.
- ZHAO, J.C., Wu, X.H., Li, L.T., Li, X. "Preparation and electrical properties of SrTiO₃ ceramics doped with M₂O₃-PbO-CuO", *Solid State Electronics*, **48** (12): 2287-2291 (2004).
- ZHELUDEV, I.S., "*Physics of Cristalline Dielectrics*", vol 2, Plenum Press, NY (1971).
- WANG, Y. G., KLEEMANN, W., DEC, J., ZHONG, W. L. *Europhys. Lett.*, v. 42, p. 173, 1998a.

WANG, Y. G., KLEEMANN, W., ZHONG, W. L., ZHANG, L. *Phys. Rev. B*, v. 57, n. 13, p. 343, 1998b