



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES ELÉTRICAS E DIELÉTRICAS DO TITANATO DE
ESTRÔNCIO PURO E CONTENDO ADITIVOS**

TALITA GISHITOMI FUJIMOTO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Eliana Navarro dos Santos
Muccillo**

**São Paulo
2016**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES ELÉTRICAS E DIELÉTRICAS DO TITANATO DE
ESTRÔNCIO PURO E CONTENDO ADITIVOS**

TALITA GISHITOMI FUJIMOTO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Eliana Navarro dos Santos
Muccillo**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2016

À minha avó, Chie Gishitomi (*in memoriam*).

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus.

À Dra. Eliana Navarro dos Santos Muccillo pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pela orientação, ensinamentos e paciência.

Ao Dr. Reginaldo Muccillo pelos ensinamentos.

À CAPES pela bolsa de mestrado.

Ao IPEN pela oportunidade de realizar este trabalho.

À FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro.

À técnica Yone V. França pelo auxílio e cuidado com o laboratório.

Ao Celso Moraes pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Brasil, pelas imagens de microscopia de varredura por sonda.

Ao pessoal do CCTM: Jeferson Matsui e Mariana Lima.

Aos amigos e colegas do grupo de eletrocerâmica: Hugo Sugimoto, Juliana Souza, Rafael Morgado, Robson Grosso, Sabrina Carvalho, Shirley Reis, e Tatiane Porfirio pelas valiosas sugestões, discussões e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do IF pelos momentos de desconcentração e apoio, em especial à Natalia Fiorini, Renata Bicev e Vivian Vieira.

Ao Thiago pelo companheirismo, paciência, incentivo e apoio.

À toda minha família, em especial aos meus irmãos Guilherme e Aline, minha tia Marcia, minha mãe Teresa, e minha avó Chie (*in memoriam*) que me incentivaram e ajudaram durante toda minha vida.

Por fim, aos membros da banca: Dra. Ana Lucia Exner Godoy e Dr. Samuel Marcio Toffoli pelas contribuições neste trabalho.

Muito obrigada a todos!

MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES ELÉTRICAS E DIELÉTRICAS DO TITANATO DE ESTRÔNCIO PURO E CONTENDO ADITIVOS

Talita Gishitomi Fujimoto

Resumo

O titanato de estrôncio (SrTiO_3) possui estrutura cristalina do tipo perovskita. Materiais com este tipo de estrutura são utilizados para diversas aplicações, tais como, sensores, atuadores, em células a combustível de óxido sólido, entre outros. Devido as suas interessantes propriedades físicas, o SrTiO_3 vem sendo intensamente estudado, em especial com a introdução de dopantes. Portanto, neste trabalho foi investigada a influência de diferentes teores de Ca (1; 2,5 e 5% mol) e Pr (0,025; 0,050; 0,075 e 1% mol) na microestrutura e propriedades elétricas e dielétricas do SrTiO_3 , assim como o material sem aditivos (puro). Os resultados mostram que após a sinterização do SrTiO_3 puro, a microestrutura consiste de grãos poligonais com tamanho médio micrométrico, além de texturas lisas e rugosas. A condutividade elétrica das amostras sintetizadas sinterizadas a 1450 e 1500°C é máxima para 2 horas de patamar. Apenas as amostras de SrTiO_3 contendo 1% em mol de Ca apresentam fase única. O tamanho médio de grãos das amostras contendo 1% em mol de Ca é $10,65 \pm 0,28 \mu\text{m}$ e para teores acima deste valor ocorre crescimento significativo dos grãos. As medidas de condutividade elétrica mostraram que as amostras contendo a adição de 1% em mol de Ca possuem maior condutividade dos grãos em relação ao material puro. Para as amostras contendo teores de até 0,075% mol de Pr, pode-se observar alguns grãos lisos e outros rugosos e não há variação considerável do tamanho médio de grãos. As amostras contendo menor teor de Pr (0,025% mol) apresentam maior condutividade dos grãos e contornos de grãos. As amostras de SrTiO_3 sintetizado sinterizadas a 1450°C/10 h apresentaram permissividade elétrica colossal em temperatura ambiente em altas frequências.

Palavras-chave: titanato de estrôncio, aditivos, microestrutura, propriedades elétricas e propriedades dielétricas.

MICROSTRUCTURE AND ELECTRIC AND DIELECTRIC PROPERTIES OF STRONTIUM TITANATE PURE AND CONTAINING ADDITIVES

Talita Gishitomi Fujimoto

Abstract

Strontium titanate (SrTiO_3) exhibits cubic perovskite type crystalline structure at room temperature. Polycrystalline ceramics with this structure are potential candidates for a number of applications including sensors, actuators and in solid oxide fuel cells. Several properties of SrTiO_3 are strongly dependent on addition of both donors and acceptors additives. Then, there is a growing interest for studying its properties as a function of type and concentration of additives. In this study, the effects of Ca (1, 2.5 and 5 mol%) and Pr (0.025 to 1 mol%) additions on microstructure and electric and dielectric properties of SrTiO_3 were investigated. The microstructure of pure SrTiO_3 consists of polygonal grains with average grain size in the micrometer range, and the electric conductivity is maximized after sintering for 2 h at 1450 and 1500°C. Specimens containing 1 mol% Ca are single phase and the average grain size is $10.65 \pm 0.28 \mu\text{m}$, but for higher additive contents grain growth is observed. The electric conductivity of SrTiO_3 with 1 mol% Ca is higher than that of the pure ceramic. Specimens containing Pr do not show significant grain growth, and the higher conductivity of grains and grain boundaries was achieved with 0.025 mol% Pr. Pure SrTiO_3 sintered at 1450°C for 10 h shows colossal dielectric permittivity (> 1.000) at room temperature, in contrast to specimens prepared with commercial powder (dielectric permittivity = 300), at high frequencies.

Keywords: strontium titanate, additives, microstructure, electric properties, dielectric properties.

Sumário

1. Introdução	1
2. Fundamentos Teóricos	3
2.1 O SrTiO₃	3
2.2 Revisão Bibliográfica	6
2.3 Técnicas de Caracterização	10
2.3.1 <i>Difração de Laser</i>	10
2.3.2 <i>Análise Térmica</i>	11
2.3.3 <i>Densidade</i>	12
2.3.4 <i>Difração de Raios X</i>	13
2.3.5 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	15
2.3.6 <i>Microscopia de Força Atômica</i>	17
2.3.7 <i>Espectroscopia de Impedância</i>	18
3. Materiais e Métodos	24
3.1 Materiais	24
3.2 Métodos	24
3.2.1 <i>Síntese do SrTiO₃</i>	24
3.2.2 <i>Preparação dos compactos</i>	26
3.2.3 <i>Caracterização das amostras</i>	29
4. Resultados e Discussão	32
4.1 Densificação, Estrutura e Microestrutura	32
4.2 Caracterização Elétrica e Dielétrica	54
5. Conclusões	69
6. Referências Bibliográficas	70

Lista de Figuras

Figura 1: Representação da estrutura cúbica perovskita do SrTiO ₃ em temperatura ambiente.	4
Figura 2: Diagrama de fases do SrTiO ₃	5
Figura 3: Força de van der Waals X distância entre ponta e amostra.....	17
Figura 4: Diagrama de impedância característico do SrTiO ₃	20
Figura 5: Diagrama de blocos das etapas de obtenção do SrTiO ₃ sintetizado. ...	25
Figura 6: Diagrama de blocos das etapas de preparação do SrTiO ₃ sintetizado e comercial.....	27
Figura 7: Diagrama de blocos das etapas de preparação do SrTiO ₃ comercial contendo aditivos.	28
Figura 8: Diagrama de blocos das etapas de caracterização do SrTiO ₃ puro e contendo aditivo.	31
Figura 9: Difratogramas de raios X: (a) da ficha PDF 79-174, dos pós de SrTiO ₃ (b) comercial e calcinado em diversas condições (c) 1000°C/6 h, (d) 1000°C/12 h, (e) 1150°C/2 h e (f) 1250°C/12 h.....	32
Figura 10: Curva de distribuição granulométrica do SrTiO ₃ comercial.....	33
Figura 11: Curva de distribuição granulométrica do SrTiO ₃ sintetizado, após calcinação a 1000°C/6 h.	33
Figura 12: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos pós (A) comercial, e sintetizado após calcinação a (B) 1250°C/12 h e (C) 1000°C/6 h.....	35
Figura 13: Curvas de retração linear em função da temperatura das amostras de SrTiO ₃ comercial e sintetizado.	36
Figura 14: Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas a 1500°C/6 h. (a) PDF 79-174, (b) SrTiO ₃ comercial, (c) SrTiO ₃ + 1% mol Ca, (d) SrTiO ₃ + 2,5% mol Ca, (e) SrTiO ₃ + 5% mol Ca. (*) CaCO ₃ (PDF-3-670).	37
Figura 15: Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas a 1500°C/6 h após desbaste. (a) PDF 79-174, (b) SrTiO ₃ comercial, (c) SrTiO ₃ + 2,5% mol Ca e (d) SrTiO ₃ + 5% mol Ca.	38

Figura 16: Difractogramas de raios X das amostras sinterizadas a 1500°C/6 h. (a) PDF 79-174, (b) SrTiO ₃ comercial, (c) SrTiO ₃ + 0,025% mol Pr, (d) SrTiO ₃ + 0,050% mol Pr, (e) SrTiO ₃ + 0,075% mol Pr, (f) SrTiO ₃ + 1% mol Pr.....	38
Figura 17: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras sintetizadas sinterizadas a 1500°C por (A) 2 h, (B) 6 h e (C) 10 h.	40
Figura 18: Micrografia obtida em microscópio de força atômica da amostra sintetizada sinterizada a 1500°C/2 h. (Modo Altura).	41
Figura 19: Micrografias obtidas em microscópio de força atômica das amostras sintetizadas sinterizadas a 1500°C/6h (A), maior aumento (B)	41
Figura 20: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da região analisada por EDS da amostra sintetizada sinterizada a 1500°C/6 h.	42
Figura 21: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras sintetizadas sinterizadas a 1450°C por (A) 2 h, (B) 6 h e (C) 10 h.	43
Figura 22: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da amostra de SrTiO ₃ comercial sinterizada a 1500°C/6 h.	45
Figura 23: Micrografias obtidas em microscópio de força atômica da amostra de SrTiO ₃ comercial sinterizada a 1500°C/6 h. (A) Altura e (B) Mapa de adesão.....	45
Figura 24: Fotografia das amostras contendo, da esquerda para a direita: SrTiO ₃ + 0,025% mol Pr, SrTiO ₃ + 0,050% mol Pr, SrTiO ₃ + 0,075% mol Pr, e SrTiO ₃ + 1% mol Pr.....	47
Figura 25: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras de SrTiO ₃ comercial sinterizadas a 1500°C/6 h: (A) SrTiO ₃ + 0,025% mol Pr, (B) SrTiO ₃ + 0,050% mol Pr, e (C) SrTiO ₃ + 0,075% mol Pr.	48
Figura 26: Fotografia das amostras contendo: (A) SrTiO ₃ + 1% mol Ca, (B) SrTiO ₃ + 2,5% mol Ca e (C) SrTiO ₃ + 5% mol Ca.	50
Figura 27: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra de (A) SrTiO ₃ + 1% mol Ca, (B) SrTiO ₃ +2,5% mol Ca e (C) SrTiO ₃ + 5% mol Ca sinterizadas a 1500°C/6 h.....	51
Figura 28: Micrografias obtidas em microscópio de força atômica da amostra de SrTiO ₃ + 1% mol Ca sinterizada a 1500°C/6 h. (A) Altura e (B) Mapa de adesão.	52
Figura 29: Micrografias obtidas em microscópio de força atômica da amostra de (A) e (B) SrTiO ₃ + 5% mol Ca sinterizada a 1500°C/6 h, Modo Altura. (C) Mapa de adesão.	53

Figura 30: Diagrama de impedância das amostras de SrTiO ₃ sintetizadas sinterizadas a 1450°C por 2, 6 e 10 h.	55
Figura 31: Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos (superior) e contornos de grãos (inferior) das amostras de SrTiO ₃ sintetizado sinterizadas a 1500°C por 2, 6, 10 e 24 horas.	56
Figura 32: Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos (superior) e contornos de grãos (inferior) das amostras de SrTiO ₃ sintetizado sinterizadas a 1450°C por 2, 6, 10 horas.	57
Figura 33: Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos (superior) e contornos de grãos (inferior) das amostras de SrTiO ₃ comercial sinterizadas a 1400, 1450 e 1500°C por 2, 6 e 24 horas.	58
Figura 34: Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos (superior) e contornos de grãos (inferior) das amostras de SrTiO ₃ puro e contendo teores de Pr sinterizadas a 1500°C/6 h. (a) 0,025% mol (b) 0,050% mol (c) 0,075% mol. ...	60
Figura 35: Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos (superior) e contornos de grãos (inferior) das amostras de SrTiO ₃ puro e contendo 1; 2,5 e 5% mol Ca sinterizadas a 1500°C/6h.....	62
Figura 36: Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica dos contornos de grãos normalizada pelo tamanho médio de grãos das amostras de SrTiO ₃ , contendo 1% mol Ca, e 0,025; 0,050; e 0,075% mol Pr.	63
Figura 37: Variação da permissividade elétrica com a frequência para o SrTiO ₃ sintetizado sinterizado em diferentes temperaturas e tempos medida na temperatura ambiente (~20°C).....	64
Figura 38: Variação da permissividade elétrica com a frequência do SrTiO ₃ comercial sinterizado em diferentes temperaturas e tempos, medida na temperatura ambiente (~20°C).....	65
Figura 39: Variação da permissividade elétrica com a frequência do SrTiO ₃ comercial puro e contendo 1; 2,5 e 5% em mol Ca sinterizado a 1500°C/6 h medida na temperatura ambiente (~20°C).	66
Figura 40: Variação da permissividade elétrica com a frequência do SrTiO ₃ comercial contendo 0,025; 0,05; 0,075% mol Pr sinterizado a 1500°C/6 h medida na temperatura ambiente (~20°C).....	67

Lista de Tabelas

Tabela 1: Propriedades Físicas do SrTiO ₃	4
Tabela 2: Características dos materiais de partida.....	24
Tabela 3: Valores de Sr e Ti (em % atômica) da região destacada na micrografia da Figura 20.	42
Tabela 4: Valores de densidade relativa (ρ_r) e tamanho médio de grãos (G) das amostras preparadas com SrTiO ₃ sintetizado.....	44
Tabela 5: Valores de densidade relativa (ρ_r) e tamanho médio de grãos (G) das amostras preparadas com SrTiO ₃ comercial.....	46
Tabela 6: Valores de densidade relativa (ρ_r) e tamanho médio de grãos (G) das amostras preparadas com SrTiO ₃ comercial e contendo diversos teores de Pr sinterizadas a 1500°C/6 h.	47
Tabela 7: Valores de densidade relativa (ρ_r) e tamanho médio de grãos (G) das amostras preparadas com SrTiO ₃ comercial contendo diversos teores de Ca sinterizadas a 1500°C/6 h.	49
Tabela 8: Valores de energia de ativação do processo de condução para os grãos contornos de grãos das amostras de SrTiO ₃ sinterizadas a 1500°C/6 h contendo Pr.	61
Tabela 9: Valores de perdas dielétricas do SrTiO ₃ puro e contendo aditivos sinterizados a 1500°C/6 h.....	76

1. Introdução

O titanato de estrôncio (SrTiO_3) possui estrutura cristalina do tipo perovskita. Materiais cerâmicos com este tipo de estrutura são utilizados para diversas aplicações, tais como: em células a combustível de óxido sólido (SOFC), sensores, atuadores piezoelétricos, supercapacitores, entre outras [1-3]. Boa parte das aplicações do SrTiO_3 está relacionada com suas propriedades elétricas.

O SrTiO_3 contendo substituições por cátions de menor valência é considerado promissor para aplicações tecnológicas devido a sua boa estabilidade química e condutividade eletrônica tipo n relativamente elevada em condições redutoras [4]. Outra aplicação em potencial é em SOFC devido à sua alta condutividade elétrica e boa estabilidade térmica. Além disso, ele é usado em capacitores por causa de seus grãos semicondutores e contornos de grãos isolantes. As propriedades elétricas são controladas pela microestrutura que está fortemente associada com as características dos contornos de grãos, tais como morfologia, composição química e tamanho de grão [5-7].

Devido as suas interessantes propriedades físicas (termoelétrica, permissividade elétrica, capacidade de armazenamento de energia), o SrTiO_3 vem sendo intensamente estudado. Essas propriedades podem ser melhoradas/alteradas variando fatores internos, como composição, estrutura, defeitos, orientação, ou variando fatores externos, como temperatura e pressão [8-10].

Diversos estudos no SrTiO_3 na forma de filmes podem ser encontrados na literatura [11-13]. Entretanto, relativamente poucos trabalhos foram reportados sobre o efeito de aditivos na microestrutura do SrTiO_3 .

Considerando que o SrTiO_3 é um material com alto potencial de aplicação e interesse tecnológico em dispositivos eletrônicos, uma alternativa para aprimorar suas propriedades é o emprego de aditivos que pode alterar e melhorar seu desempenho. Com base nisto, os principais objetivos deste trabalho são:

- Estudo do SrTiO_3 sintetizado, e comercial contendo aditivos;
- Avaliação das microestruturas obtidas após diversas condições de sinterização e teores de aditivos utilizados;
- Investigação da eficiência dos aditivos na obtenção de cerâmicas densas e condutoras por meio de estudos das propriedades elétricas e dielétricas.

No próximo capítulo serão apresentados definições e conceitos básicos relacionados com o SrTiO₃; será também apresentada a revisão bibliográfica sobre a influência de aditivos em suas propriedades, e serão brevemente descritos os fundamentos das técnicas de caracterização utilizadas. No terceiro capítulo serão apresentados os materiais de partida, e a metodologia empregada na confecção de amostras para sua caracterização. Em seguida, no quarto capítulo, serão expostos e discutidos os principais resultados obtidos. Por fim, as conclusões deste trabalho serão resumidas no quinto capítulo.

2. Fundamentos Teóricos

Neste capítulo será feita uma breve descrição de algumas características do titanato de estrôncio e da influência de aditivos em suas propriedades finais. Em seguida, serão sumarizados alguns resultados já reportados sobre aditivos enfatizando aqueles de interesse (óxidos de cálcio e praseodímio). Por fim, serão sucintamente descritas as técnicas de caracterização utilizadas.

2.1 O SrTiO_3

Desde a antiguidade já se sabia que materiais encontrados na Natureza poderiam ser de utilidade para o homem, porém apenas no início da Idade Moderna foram relatados estudos de forma científica.

Cada mineral é classificado de acordo com sua composição química e estrutura cristalina. Um cristal é um arranjo tridimensional periódico, de átomos, de íons ou moléculas denominado estrutura cristalina ou arranjo cristalino. A estrutura cristalina é formada de acordo com condições empregadas na sua formação, como temperatura e pressão [14, 15].

“As cerâmicas são identificadas como materiais inorgânicos, não metálicos, obtidos após tratamento térmico em elevadas temperaturas”, segundo a Associação Brasileira de Cerâmica (ABCERAM) [16]. Estas podem ser dividida em cerâmica tradicional e avançada, a primeira consiste em matérias primas naturais e processadas por métodos tradicionais. As cerâmicas avançadas são utilizadas para produção de produtos manufaturados utilizando matérias primas puras, em geral, sintetizadas e o uso de técnicas não-convencionais de processamento. Entre os produtos manufaturados que utilizam cerâmicas avançadas estão os dispositivos eletrônicos, magnéticos, químicos, biológicos, etc [15, 17].

Algumas das principais propriedades do SrTiO_3 estão listadas na Tabela 1:

Tabela 1: Propriedades Físicas do SrTiO₃ [18].

Propriedade	Valor
Parâmetro de rede (nm)	0,3905
Densidade (g/cm ³)	5,117
Ponto de Fusão (°C)	2080
Permissividade Elétrica (ϵ)	300

Óxidos estequiométricos com estrutura cristalina tipo perovsqita são representados por dois tipos de cátions, A e B, formando um composto do tipo ABO₃, onde o cátion A é divalente ou trivalente e possui maior tamanho, e B um cátion trivalente ou tetravalente com raio iônico menor.

A estrutura cristalina do SrTiO₃ em temperatura ambiente é do tipo cúbica perovsqita. No SrTiO₃, o cátion B (Ti) ocupa o centro de cada cubo enquanto que os cátions A (Sr) ocupam os 8 vértices do cubo. Os oxigênios situam-se no meio de cada uma das 6 faces do cubo. A estrutura cristalina está esquematizada na Figura 1.

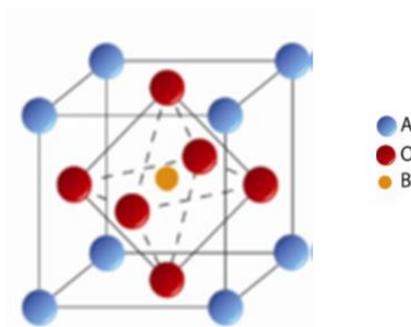


Figura 1: Representação da estrutura cúbica perovsqita do SrTiO₃ em temperatura ambiente [19].

A introdução de um aditivo ou dopante na rede cristalina pode causar distorções no cubo e conseqüente mudança no tamanho da rede cristalina, e/ou desvio de estequiometria, além de outros tipos de defeitos [20].

Tanto os defeitos intrínsecos, como vacâncias, quanto a utilização de dopantes ou aditivos, que dão origem a defeitos extrínsecos podem modificar a estrutura eletrônica e a condutividade elétrica do material [21, 22].

Desvios de estequiometria foram recentemente estudados no SrTiO_3 . Para razões Sr/Ti entre 0,994 e 1,004, os resultados mostraram não haver mudança na estrutura cúbica e não foram observadas fases secundárias [23]. O tamanho médio de grãos inicialmente aumentou e depois diminuiu com o aumento da razão Sr/Ti.

Para Sr/Ti=0,995, Amaral [24] observou um comportamento diferente do tamanho de grãos durante a sinterização. Com o aumento da temperatura houve aumento no tamanho médio de grãos até 1450°C (tamanho médio de grãos ~ 20 μm), e para temperaturas superiores este valor foi reduzido (1500°C - ~18 μm).

Estes trabalhos mostraram que desvios de estequiometria influenciam a microestrutura do SrTiO_3 .

A Figura 2 mostra o diagrama de fases do SrTiO_3 [25]. Com base neste diagrama de equilíbrio, os limites de solubilidade para excesso de TiO_2 e SrO são muito baixos e, portanto, pequenos desvios de estequiometria dão origem a fases secundárias.

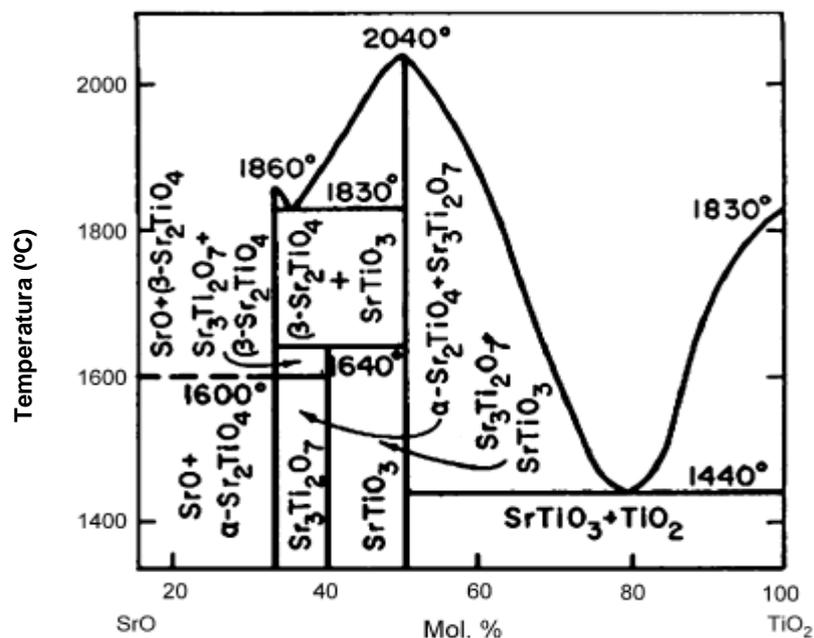


Figura 2: Diagrama de fases do SrTiO_3 [25].

Na preparação de materiais cerâmicos, os aditivos podem ser usados para melhorar características da amostra com diversas finalidades, como a estabilização de uma fase específica, auxiliar no processo de sinterização propiciando o uso de temperaturas mais baixas e tempos menores, e modificar propriedades dos materiais, em especial, aquelas que dependem da microestrutura, como a condutividade elétrica. De forma geral, os aditivos produzem diversas alterações nas propriedades dos materiais, em diferentes proporções. Assim, na maior parte dos casos, a escolha de um aditivo para uma finalidade específica é feita empiricamente [21, 26].

2.2 Revisão Bibliográfica

A seguir será realizada uma revisão bibliográfica relacionada com o efeito da introdução de aditivos na microestrutura, propriedades elétricas e dielétricas do SrTiO₃. É importante ressaltar que serão sucintamente descritos apenas alguns dos muitos trabalhos publicados, de forma a descrever a evolução do conhecimento sobre este material.

Muitos estudos sobre as propriedades do SrTiO₃ estão sendo realizados, tais como em propriedades: termoeletricas [27], ópticas [28], ferroelétricas [29] e elétricas [11].

Para ter uma ideia de sua importância foi feito um levantamento bibliográfico com a palavra “SrTiO₃” na base de dados *web of science*, e foram encontradas mais de 500 publicações somente entre Janeiro e Julho deste ano [30].

Com interesse em aplicações em dispositivos eletrônicos e SOFC é necessário o estudo das propriedades elétricas e dielétricas deste material.

A 100°C o SrTiO₃ possui um caráter semicondutor tipo *n* para pressões parciais de oxigênio inferiores a 10⁻¹Pa e tipo *p* para pressões mais elevadas. A introdução de La³⁺ na posição do Sr²⁺, e do Mg²⁺ na posição do Ti⁴⁺ resultou em mudanças na concentração dos portadores de carga (*n*=elétrons e *p*=buracos eletrônicos), mas não houve alterações na mobilidade dos portadores [31].

Em 2004, Zhao e colaboradores [32] utilizaram como aditivos CuO, PbO e M₂O₃, M=Sm, Nd, La, Yb. Obtiveram como resultado alta permissividade elétrica (>4.880), utilizando as terras raras. O CuO segregou nos contornos de grão

formando uma fase isolante, enquanto que o Yb favoreceu o crescimento dos grãos. A permissividade elétrica diminuiu de acordo com o cátion de terra rara na sequência: Sm-Nd-La-Yb.

O efeito do Ce^{4+} no sítio do Sr^{2+} foi estudado em compostos de $Sr_{1-x}Ce_xTiO_3$ com x variando de 0,005 a 0,1 [33]. Medidas de condutividade elétrica foram feitas utilizando diferentes materiais de eletrodo e em diversas pressões parciais de oxigênio. Os principais resultados mostraram que ao ar, as amostras contendo Ce apresentaram condutividade preferencial tipo n e crescente com o teor do aditivo.

Os efeitos produzidos por aditivos óxidos de terras raras têm sido muito estudados. Luo [34] estudou o efeito de neodímio no $SrTiO_3$ ($Sr_{1-1,5x}Nd_xTiO_3$ com x variando de 0 a 0,2). Para x maior que 0,15 observaram mudança na estrutura cristalina de cúbica para tetragonal. O tamanho médio de grãos inicialmente diminuiu e para $x=0,2$ o valor obtido foi de 10 μm . A permissividade elétrica aumentou atingindo 5.060 para $x=0,024$ com perda dielétrica ($tg \delta$) menor que 0,03.

Hu [35] preparou o $Sr_{1-1,5x}Dy_xTiO_3$ com x variando de 0 a 0,04 e observou diminuição no parâmetro de rede com aumento no teor de disprósio. Todas as amostras apresentaram estrutura perovskita e o tamanho médio de grãos diminuiu de 30 μm ($x=0$) para 10 μm . Além disso, obtiveram um aumento substancial na permissividade elétrica, de 300 para o $SrTiO_3$ sem aditivos e atingindo 3.200 (a 1 kHz) para $x=0,02$.

Li [36] investigou o efeito de adições de samário ao $SrTiO_3$ ($Sr_{1-1,5x}Sm_xTiO_3$ com x variando de 0 a 0,0025). Observou que todas as amostras preparadas apresentaram estrutura cúbica tipo perovskita e o parâmetro de rede e o tamanho médio de grãos diminuíram com o aumento no teor de Sm. Para $x=0,02$ as perdas dielétricas foram menores que 0,02 e a permissividade elétrica aumentou atingindo 3.681 a 1 kHz na temperatura ambiente.

A adição de Y no $SrTiO_3$, em compostos $Sr_{1-1,5x}Y_xTiO_3$ com x variando de 0 a 0,05 mostrou que o Y é solúvel na posição do Sr até 0,036. A permissividade elétrica atingiu 35.000 [37].

Substituições no sítio do Ti também foram investigadas. O efeito de Zr^{4+} na posição do Ti^{4+} foi estudado para $SrTi_{1-x}Zr_xO_3$ com x variando de 0 a 0,014 [38].

As amostras foram sinterizadas em atmosfera de nitrogênio e apresentaram valores de permissividade elétrica e perdas dielétricas decrescentes com o aumento de x.

O $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 0,01$ apresentou estrutura cristalina cúbica e tamanho médio de grãos variando de 2 a 10 μm , dependendo da composição. As amostras foram sintetizadas pelo método sol gel [39].

Em 2012, Muccillo e Carmo [40], estudaram a condutividade elétrica do $\text{SrTi}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0; 0,5; 1$) por meio de medidas de espectroscopia de impedância na faixa de frequência de 5 a 13 MHz em temperaturas entre ~ 27 e 227°C . Concluíram que a substituição do Ti por Fe no SrTiO_3 promoveu a condução de íons oxigênio com valores similares de energia de ativação (0,4 eV) para a condutividade dos grãos e contorno de grãos. Também verificaram que as amostras obtidas por reação em estado sólido apresentaram maior resistividade elétrica e distribuição não homogênea de tamanho de grãos.

A substituição parcial no sítio do Ti^{4+} por W^{6+} em $\text{SrTi}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ com x variando de 0,01 a 0,1 mostrou que o W substitui o Ti com valências 6+ e 5+. Foi também mostrado que o limite de solubilidade é inferior a 6% [41].

A substituição em ambos os sítios, de Sr por La e Ti por Nb, em compostos $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{Ti}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_3$ ($x=0-0,02$) revelou características interessantes. A sinterização em atmosfera redutora promoveu aumento da densidade e tamanho médio de grãos, para teores crescentes de La. Houve considerável aumento na condutividade eletrônica, e os autores propuseram este material como candidato a eletrodo em células a combustível de óxido sólido [6].

Lv [42] preparou compostos do tipo: $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, com x variando entre 0,1 e 0,5. O aumento de x produziu aumento no parâmetro de rede. Os compostos foram preparados por métodos diferentes e a microestrutura mostrou ser dependente do método de preparação.

Liu e colaboradores [43] utilizaram o método de síntese sol-gel e por reação em estado sólido para preparar o $\text{Ba}_{0,55}\text{Sr}_{0,40}\text{Ca}_{0,05}\text{TiO}_3\text{-MgO}$. Após sinterização concluíram que as amostras feitas com o material sintetizado por sol-gel tem densidade significativamente maior, microestrutura mais homogênea, maior permissividade elétrica (65) e perda dielétrica desprezível (0,00078)

comparado com as amostras que utilizaram o material obtido por reação em estado sólido ($\epsilon=64$ e $\text{tg}\delta=0,00124$).

Zhao e colaboradores [44] estudaram a estrutura cristalina, microestrutura e capacidade de armazenamento de energia de $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{SiO}_2$. As amostras apresentaram grãos submicrométricos com tamanho médio de cerca de 400 nm. A adição de SiO_2 no titanato de estrôncio provocou um aumento no rompimento da rigidez dielétrica e da densidade de armazenamento de energia.

Sabe-se que a adição de BaTiO_3 ao SrTiO_3 muda a temperatura de Curie (T_c) para valores inferiores ao do SrTiO_3 [45, 46]. Em 2015, Chen e colaboradores [47] estudaram a microestrutura, as propriedades dielétricas e ferroelétricas do titanato de bário e estrôncio dopado com Ca obtido por reação em estado sólido. Concluíram que o volume da cela unitária primeiro diminuiu com o aumento no teor de Ca até 8% mol, mas aumentou para maiores teores de Ca.

O efeito de adições de Ca nas propriedades elétricas e dielétricas do SrTiO_3 foi pouco estudado. Em 2015, Zhang e colaboradores [48] verificaram os efeitos da substituição de Ca por Sr nas propriedades de armazenamento de energia e na condutividade elétrica do SrTiO_3 ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com $x=0-0,08$). O parâmetro de rede sofreu pequena diminuição com o aumento no teor de Ca. O tamanho médio de grãos diminuiu até 2% mol Ca e para teores mais elevados aumentou. A energia de ativação do processo de condução resultou em valores entre 0,9 e 1,03 eV dependendo do teor de Ca. Concluíram que o Ca apresenta pouco impacto na condutividade elétrica do SrTiO_3 .

Em 2005, Durán e colaboradores [49] verificaram a influência de Pr na estrutura e propriedades dielétricas no SrTiO_3 , $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{TiO}_3$ ($x=0,025; 0,05; 0,075$). Medidas de difração de raios X revelaram que o Pr substituiu o Sr com valência mista e com relação 2:1 ($\text{Pr}^{+3}/\text{Pr}^{+4}$).

Liu e colaboradores [50] foram os primeiros a reportarem uma permissividade elétrica colossal para o $\text{Sr}_{0,09}\text{Pr}_{0,01}\text{TiO}_3$ (>3.000) em temperatura ambiente e na frequência de 1 kHz. A energia de ativação do processo de condução do SrTiO_3 puro é 0,93 eV, porém utilizando o Pr como dopante foram obtidos valores entre 0,59 e 0,78 eV.

Compostos de $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{TiO}_3$ ($x=0,025$ e $0,075$) foram preparados por reação em estado sólido e sinterizados a 1400°C . A estrutura cúbica tipo perovskita foi

obtida em todos os casos. O tamanho médio de grãos diminuiu de 2 para 0,6 μm com o aumento no teor de Pr. Três relaxações dielétricas foram verificadas entre ~ -173 e 426 $^{\circ}\text{C}$ e foram atribuídas a diferentes tipos de defeitos no material [51].

Dehkordy [52] preparou por reação em estado sólido $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{TiO}_3$ com $x=0-0,15$. Para x maior que 0,05, os resultados de difração de raios X evidenciaram picos da fase Pr_5O_9 .

Compostos de $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{1-1,5x}\text{Pr}_x\text{TiO}_3$ com $x=0,05-0,1$ foram também investigados por Kovalevsky [53]. Todas as amostras apresentaram estrutura cristalina cúbica tipo perovskita. Dependendo da composição foi observado crescimento de grãos com o aumento no teor do aditivo.

Wang e colaboradores [54] estudaram o efeito de íon Pr como dopantes em filmes de SrTiO_3 , as amostras foram feitas em Pt/Ti/SiO₂/Si (111) e obtiveram como resultado que a concentração de vacâncias de oxigênio não diminuiu com o aumento do valor da valência dos íons Pr.

2.3 Técnicas de Caracterização

Nas ciências dos materiais o estudo da estrutura, propriedades, preparação e processamento de materiais são baseados geralmente em modelos e concepções físicas, químicas e cristalográficas. E todo esse estudo foi e é importante para o desenvolvimento da tecnologia, para isso utilizam-se diversas técnicas de caracterização dos materiais.

A seguir serão descritas as técnicas utilizadas neste trabalho na caracterização do SrTiO_3 .

2.3.1 Difração de Laser [55, 56]

O tamanho e formato de partícula tem grande importância no processamento de materiais e pode influenciar a qualidade do produto final. Uma das técnicas promissoras que vem sendo utilizada é a difração de laser, que possui algumas vantagens em relação às demais, tais como, rapidez, confiabilidade e reprodutividade. No entanto, quando se tem um número pequeno de partículas maiores que as demais, estas dificilmente serão detectadas.

O tamanho de partícula também pode ser influenciado pelo seu formato, pois o modelo teórico assume que essas são esféricas.

A teoria da difração de luz é governada pelas equações de Maxwell das ondas eletromagnéticas, utilizando equações diferenciais parciais e devidas condições de contorno.

A técnica foi criada por volta de 1970, onde ao longo desses anos foi aprimorada, e o equipamento consiste de uma fonte de luz monocromática, colimada, coerente, com pequeno diâmetro; meio líquido ou ar em concentração adequada; lente para focalizar a luz laser no detector; detector; e por fim, uma interface e um computador para processamento dos sinais.

Em 1908, Mie formulou uma teoria que descreve a difração de luz incidente em partículas esféricas. Para seu cálculo é necessário saber três parâmetros: o diâmetro da partícula, o ângulo de espalhamento, e parâmetro ótico.

O padrão de difração depende do diâmetro das partículas (D) em relação ao comprimento de onda (λ) da luz laser utilizada, então, dependendo da razão D/λ pode ser escolhido o tipo de espalhamento: Mie, Fraunhofer, ou Rayleigh.

O espalhamento Mie pode ser utilizado quando a razão D/λ for cerca de 1. O espalhamento Fraunhofer é mais adequado quando o tamanho de partícula é significativamente maior que o λ da luz incidente e o índice de refração é consideravelmente diferente do que o meio a sua volta. E o espalhamento Rayleigh ocorre quando o tamanho de partícula é significativamente menor que o λ da luz incidente [55, 56].

2.3.2 Análise Térmica [57, 58, 59]

A análise térmica é definida como “grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida como função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura”, segundo a Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) [57, 58, 59].

Dentre as técnicas disseminadas é possível obter algumas propriedades como a variação de massa, temperatura, ponto de fusão, calor específico, densificação, entre outras.

Dilatometria ou Termodilatometria (TD)

A dilatometria é uma destas técnicas onde utilizando um programa controlado de temperatura é possível obter a variação do comprimento da amostra. Esta técnica é muito empregada em estudos de sinterização [60], pois é possível avaliar o comportamento dos materiais quando submetidos a determinadas condições de temperatura, taxas de aquecimento e resfriamento, assim como diferentes atmosferas.

Utilizando a equação (1) é possível avaliar o comportamento da densidade do compacto sinterizado durante a medida de dilatometria.

$$D_s = \frac{D_v}{\left(1 - \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} \quad (1)$$

onde, D_s é a densidade do compacto sinterizado, D_v é a densidade a verde, ΔL é a variação da retração linear e L_0 o comprimento inicial da amostra. Esta equação é válida para materiais isotrópicos.

2.3.3 Densidade

A densidade aparente de um material é determinada pela razão entre sua massa (m) e seu volume (V), comumente expressa em gramas por centímetro cúbico (g/cm^3). Neste trabalho, a densidade aparente das amostras foi obtida pelo método geométrico e de imersão.

Método geométrico

Este método consiste na determinação da densidade aparente por meio de medida de massa dos compactos em balança analítica, e as dimensões da amostra utilizando micrômetro. Assim, a densidade, ρ , é obtida pela equação (2):

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2)$$

onde m é a massa e V é o volume da amostra. Neste caso, as amostras são cilíndricas e o volume é dado pela equação (3):

$$V = (\pi \times r^2) \times l \quad (3)$$

onde r é o raio e l é a espessura da amostra.

Método da imersão

Este método utiliza o princípio de Arquimedes para o cálculo da densidade aparente, que também é conhecida como densidade hidrostática (ρ_H). O procedimento inicia-se ao imergir os compactos cilíndricos em água destilada, e levar à fervura por 2 horas em placa aquecedora. Assim, evitando que os poros das amostras influenciem na medida da densidade, a água fervente pode preencher alguns poros existentes no material com dimensão igual ou superior ao da molécula de água. Após o resfriamento até a temperatura ambiente são feitas as medidas de massa imersa, m_i , e úmida, m_u . Em seguida, as amostras são secas em estufa de 100°C e resfriadas novamente. Por fim, as amostras são novamente pesadas para obter sua massa seca, m_s .

A densidade hidrostática, é determinada pela equação (4):

$$\rho_H = \frac{(\rho_{\text{água}} m_s) - (\rho_{\text{ar}} m_i)}{(m_u - m_i)} \quad (4)$$

na qual $\rho_{\text{água}}$ e ρ_{ar} são as densidades da água e do ar na temperatura de medida, respectivamente.

2.3.4 Difração de Raios X [17, 61, 62]

O espectro eletromagnético corresponde ao intervalo da radiação eletromagnética desde as ondas de rádio (10^3 m) até os raios gama (10^{-12} m). Os raios X estão na faixa de comprimento de onda da ordem de 10^{-10} m, ou seja, possui pequeno comprimento de onda e alta frequência. Este comprimento de

onda é suficiente para difratar nos átomos da estrutura cristalina de um dado material.

Em 1895, o físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen (1845-1923), verificou, pela primeira vez, a produção de raios X enquanto trabalhava com um tubo de raios catódicos. Roentgen percebeu que uma película que se encontrava próxima ao tubo envolvido por uma caixa negra, emitia luz sempre que este funcionava. Ele provou que essa luminescência era provocada por raios invisíveis, que chamou de “X”.

Quando os raios X atingem um cristal ocorre o fenômeno de difração, pois o comprimento de onda típico dessa radiação é comparável às distâncias interatômicas do cristal. Assim, utilizando a difração de Bragg pode-se determinar o comprimento de onda da radiação tendo a distância interplanar e vice-versa. Para tanto, usa-se um detector Geiger, de forma que a igualdade entre os ângulos de incidência e reflexão seja preservada.

A difração de Bragg foi proposta por W.L. Bragg e W.E. Bragg em 1913. Nessa experiência os cristais se comportam como uma complexa rede de difração. Para ondas difratadas por dois átomos sucessivos situados no mesmo plano, essas estarão em fase e interferem construtivamente. Para as camadas de átomos posicionadas a um ângulo θ do feixe de raios X, os raios dispersos estarão em fase apenas se obedecer a condição de Bragg dada por:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (5)$$

onde n é um número inteiro, que determina a ordem da difração, λ o comprimento de onda da radiação incidente, d a distância interplanar e θ o ângulo de Bragg [17, 61, 62].

Para um cristal com estrutura cúbica, utilizando a distância interplanar e os índices de Miller (h,k,l) entre dois planos de átomos paralelos e adjacentes é possível obter o parâmetro de rede a [17].

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (6)$$

A análise das fases dos materiais, em geral é feita por meio de comparação com uma ficha em banco de dados. Exemplos de banco de dados são: *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) e *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), porém atualmente o mais utilizado é o *Powder Diffraction File* (PDF).

2.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura [63, 64, 65]

A origem da microscopia eletrônica teve início com o desenvolvimento e limites da microscopia óptica de luz. O primeiro microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi apresentado por Knoll em 1935 [63].

Em geral, o MEV é utilizado para estudar alguns aspectos da superfície de sólidos, como o tamanho e distribuição dos grãos e porosidade. O princípio de funcionamento do MEV consiste na interação entre feixe de elétrons acelerados e a superfície da amostra sólida. Essa interação resulta na emissão de elétrons (e raios X) do material que são detectados e convertidos de sinal a imagem.

O feixe de elétrons é produzido e acelerado dentro do canhão de elétrons, por meio de aplicação de uma alta tensão e conseqüente aquecimento da fonte estável por meio da passagem de corrente. Para que ocorra a emissão de elétrons é necessário que a energia dos elétrons seja superior ao trabalho deles saírem do filamento. O sistema de lentes utilizado é composto por três lentes, duas lentes condensadoras que tem a função de colimar o feixe de elétrons e uma lente objetiva que tem função de ampliar o objeto que está sendo observado.

Tanto a tensão de aceleração utilizada, quanto o número de elétrons acelerados e o desempenho das lentes são responsáveis pela resolução do MEV.

Atualmente, o canhão eletrônico bastante utilizado é conhecido como emissão de campo (*Field Emission Gun* - FEG) que utiliza como fonte um monocristal de tungstênio na forma de fio com ponta extremamente fina. A emissão de campo exige que a superfície seja livre de contaminações, o que faz necessário um ultra alto vácuo, cerca de 10^{-5} torr (~1333 MPa) para evitar o desvio de elétrons.

Ao interagir com os átomos da amostra, o feixe de elétron sofrerá uma variação da velocidade, podendo ser resultado da mudança na trajetória do elétron, sem que ocorra variação na energia cinética (interação elástica), ou da

transferência de energia do elétron primário para os átomos da amostra (interação inelástica).

Após interagir com a amostra, os elétrons provenientes das interações inelásticas e elásticas podem se tornar um elétron retroespalhado, com mesma energia que o elétron primário. Pode ocorrer a produção de elétrons provenientes de uma região com pouca profundidade do material, denominados elétrons secundários. Os elétrons retroespalhados possuem energia superior a 50 eV e os secundários possuem energia abaixo desta.

O átomo também pode preencher uma posição vacante em uma de suas camadas através do salto de um elétron com maior energia para uma camada de menor energia, a diferença de energia é emitida na forma de raios X. Com o auxílio da mecânica quântica é possível saber a energia dos raios X característicos de cada átomo.

Todos os elétrons que atingem o detector são acelerados em direção ao cintilador. O potencial deve ser alto para que os elétrons tenham energia suficiente para produzir fótons de luz quando atingirem o cintilador, que por sua vez são conduzidos a uma fotomultiplicadora onde são transformados em sinal elétrico, e este sinal é amplificado.

A microanálise é um instrumento importante para a análise química de materiais. Por meio da identificação dos raios X emitidos pela amostra proveniente da interação com o feixe eletrônico, pode-se determinar a composição de regiões com até 1 μm de diâmetro. A detecção dos raios X emitidos pela amostra pode ser feita por medida de energia (espectroscopia de energia dispersiva, Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) ou pelo seu comprimento de onda (espectroscopia de comprimento de onda dispersivo, Wavelength Dispersive Spectroscopy, WDS) [64, 65].

Tamanho médio de grãos

O tamanho médio de grãos (G) foi determinado pelo método de Mendelson [68], também conhecido como método dos interceptos. O tamanho médio de grãos é dado pelo produto entre a média dos interceptos (\bar{e}) medidos e uma constante de proporcionalidade, determinado pela equação (7):

$$G = 1,56 \bar{e} \quad (7)$$

Para ter uma estatística aceitável, medidas em diferentes microrregiões de cada amostra deve ser feita, de modo a analisar cerca de 500 grãos por amostra.

2.3.6 Microscopia de Força Atômica [67]

Na microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM), utiliza-se uma ponta muito fina como sonda para varrer a superfície da amostra, que fica presa a um cantilever e irá vibrar sobre a superfície da amostra ou tocá-la. Em ambos os casos haverá forças de interação entre a ponta e a amostra, essa força é a de Van der Waals e a análise por AFM pode ser feita em diferentes modos: AFM de contato, AFM de contato intermitente e o AFM de não contato. Conforme Figura 3, no modo de contato a força é repulsiva, no modo de não contato é atrativa e no de contato intermitente está entre os limites dos das duas forças.

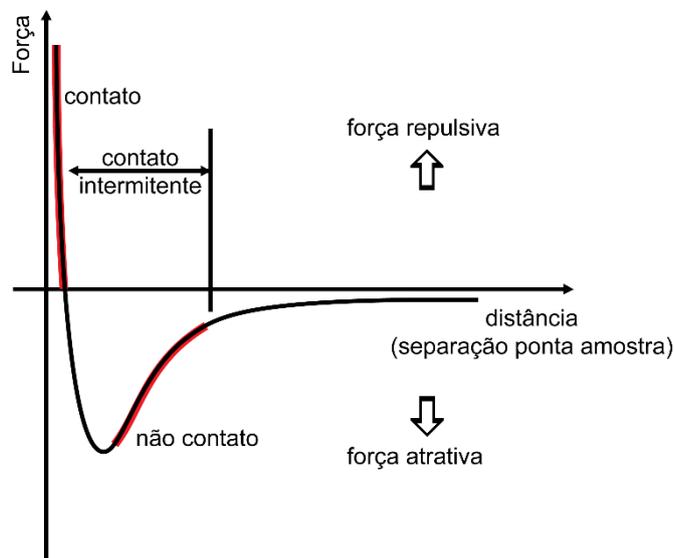


Figura 3: Força de Van der Waals X distância entre ponta e amostra [67].

AFM de contato intermitente

Este modo de operação é indicado para amostras frágeis, pois o seu contato é menos destrutivo. Consiste numa ponta fixada no cantilever que oscila durante a varredura na amostra, tocando-a no ponto de máxima amplitude de oscilação.

Assim como no modo de contato, quando a ponta encontra diferentes alturas na amostra, a amplitude de oscilação muda por meio da captação do sinal por um fotodiodo do laser refletido no cantilever. Para manter essa amplitude constante, a posição é corrigida na direção vertical utilizando uma cerâmica piezoeétrica assim, juntamente com as coordenadas do plano horizontal da amostra é possível obter uma imagem topográfica.

A modalidade de contato gera uma força lateral entre a ponta e a amostra, inerente ao método, que pode acarretar em danos na superfície da amostra. A modalidade de não contato pode apresentar artefatos, ou seja, os meniscos de água sobre a superfície da amostra, por ela ficar ao ar livre, e ser registrado esses meniscos ao invés da superfície da amostra.

A modalidade de contato intermitente é interessante por sanar parte das limitações existentes nas duas outras modalidades.

Neste modo de operação é possível obter imagens através do *Quantitative Nanomechanical Microscopy* (QNM), onde um mapeamento das propriedades mecânicas da superfície pode ser gerado utilizando uma sonda de constante elástica adequada para o material em análise.

É possível obter 5 imagens em uma única varredura, cada uma contendo um tipo diferente de informação como, topografia, módulo elástico, adesão entre a ponta e a amostra, dissipação de energia e deformação.

A frequência de oscilação do cantilever é inferior à frequência de ressonância (cerca de 2 kHz), o que permite registrar a força em função do tempo e para obtenção do mapeamento das propriedades mecânicas o sistema obtém um gráfico da força em função da distância ponta/amostra em cada ponto da varredura [67].

2.3.7 Espectroscopia de Impedância [68, 69, 70, 71]

Espectroscopia de impedância é a medida da impedância ou da admitância elétrica em função da frequência. Esta técnica pode ser usada para caracterizar condutores iônicos ou eletrônicos assim como materiais dielétricos em geral. Ela é comumente aplicada em eletrocerâmicas, eletrólito sólidos, dielétricos, incluindo plásticos e vidros, e para eletrônicos de conversão de energia integrada, tais como baterias e células a combustíveis.

As medidas de espectroscopia de impedância em eletrólitos sólidos foram reportadas pela primeira vez por Bauerle em 1969 [68].

O princípio da técnica de espectroscopia de impedância consiste em aplicar uma corrente ou tensão elétrica alternada do tipo senoidal na amostra e medir a impedância em função da frequência.

A equação para quando é utilizada uma tensão senoidal e frequência variável é dada por (8):

$$V = |V_o| \cdot e^{j\omega t} \quad (8)$$

Usando a fórmula de Euler, a equação (8) pode ser escrita como:

$$V = |V_o| \cdot [\cos(\omega t) + j\text{sen}(\omega t)] \quad (9)$$

E obtém-se como resposta a corrente:

$$I(t) = I_{máx} e^{(j\omega t + j\varphi)} \quad (10)$$

onde φ é o ângulo de fase entre a tensão e a corrente.

Para simplificar a análise utilizam-se modelos de circuitos equivalentes, para interpretação dos resultados podendo ser em série ou em paralelo, e compostos por resistores e/ou capacitores.

O gráfico da parte real e imaginária da impedância é conhecido como diagrama de impedância [69]. Bauerle, em seu estudo mostrou que o diagrama de impedância de uma cerâmica policristalina é formado por três semicírculos. Cada semicírculo está relacionado com a frequência utilizada e resistência (R) das regiões no material, por exemplo, a região de baixas frequências corresponde à resistência nas interfaces do eletrólito-eletródo, a região de frequências intermediárias com a região dos contornos de grãos e a altas frequências com a região dos grãos. A condutividade (σ) do material pode ser analisada por meio do diagrama de impedância, onde o eixo real representa o componente resistivo, e imaginário, o capacitivo.

Assim, a impedância total pode ser escrita de acordo com a equação (11):

$$Z^*(\omega) = \text{Re}(Z) + \text{Im}(Z)j \quad (11)$$

E pode ser reescrita utilizando a representação de Fresnel de acordo com a equação (12):

$$Z^* = Z' + jZ'' \quad (12)$$

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

A Figura 4 mostra um diagrama de impedância característico do SrTiO_3 .

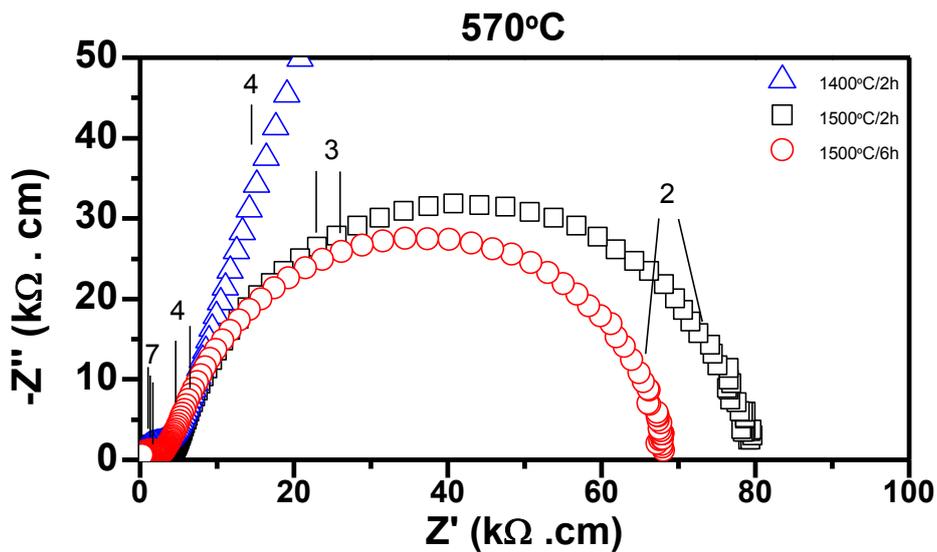


Figura 4: Diagrama de impedância característico do SrTiO_3 .

onde os números acima dos pontos experimentais representam o $\log e^{-Z''}$ e Z' foram normalizados pelas dimensões das amostras para fins comparativos, e representam a resistividade (ρ).

Desta maneira, o diagrama e impedância permite obter informações sobre a resistência, capacitância, condutividade, permissividade elétrica, frequência no ponto de máxima amplitude, entre outros.

Propriedades Elétricas e Dielétricas

A partir da resistência das amostras obtidas por medidas de espectroscopia de impedância é possível determinar a sua resistividade e conseqüentemente a sua condutividade elétrica pelas relações:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (13)$$

onde ρ é a resistividade elétrica do material, l é a espessura e A a área do eletrodo.

A resistividade elétrica é uma característica de cada material, utilizando seu valor é possível calcular a condutividade elétrica pela relação:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (14)$$

A relação da condutividade elétrica com a temperatura pode ser escrita pela seguinte equação de Arrhenius [72]:

$$\sigma = \frac{\sigma_o}{T} e^{\left(\frac{-E_a}{kT}\right)} \quad (15)$$

onde σ_o é o fator pré exponencial, E_a a energia de ativação para o processo de condução, k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

Nos sólidos a condutividade elétrica total (σ_T) é dada pela soma da condutividade dos diferentes tipos de portadores de carga, ou seja, pela soma da condutividade eletrônica (σ_{el}) e iônica (σ_i), dada pela equação (16):

$$\sigma_T = \sigma_{el} + \sigma_i \quad (16)$$

Os dielétricos são maus condutores de eletricidade (isolantes não ideais). Para obtenção das propriedades dielétricas o principal parâmetro utilizado é a

permissividade elétrica que descreve o comportamento do material quando um campo eletromagnético é aplicado nele. Um material pode ser considerado dielétrico se ele tem habilidade de armazenar energia quando é aplicado um campo elétrico. A permissividade elétrica depende da frequência. Quando há um aumento da frequência, em geral, a ε diminui. Então, é interessante fazer as medidas em faixa de frequências adequadas para cada tipo de material.

A partir dos dados obtidos por medida de espectroscopia de impedância é possível calcular a permissividade elétrica e as perdas dielétricas do material, entre outros parâmetros. Deste modo, a permissividade elétrica é dada por:

$$\varepsilon' = \frac{C'l}{\varepsilon_0 A} \quad (17)$$

Onde C é a capacitância, ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo ($8,854 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$), l a espessura, A é a área da amostra.

A capacitância é calculada pela equação (18):

$$C' = \frac{Z''}{\omega|Z|} \quad \text{e} \quad C'' = \frac{Z'}{\omega|Z|} \quad (18)$$

$$\text{Portanto, } \varepsilon' = \frac{Z''t}{\omega|Z|\varepsilon_0 A} \quad (19)$$

onde ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$), $|Z|$ é o módulo da impedância.

A razão entre os componentes real e imaginário da permissividade elétrica corresponde a tangente de perda ($\tan \delta$), dada pela equação (20).

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (20)$$

Que representa a energia perdida a cada ciclo da energia armazenada.

A condutividade elétrica mede a habilidade de o material conduzir corrente elétrica, assim é possível classificar o material em condutor ($\rho \sim 10^4$ a $10^8 (\Omega.m)^{-1}$), semicondutor ($\rho \sim 10^{-6}$ a $10^4 (\Omega.m)^{-1}$), e isolante ($\rho \sim 10^{-6}$ a $10^{-18} (\Omega.m)^{-1}$). A condutividade elétrica pode ser determinada utilizando a equação (21):

$$\sigma' = \left(\frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \right) \cdot \left(\frac{l}{A} \right) \quad (21)$$

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados para obtenção dos corpos de prova e métodos de caracterização empregados.

3.1 Materiais

Foram utilizados o SrTiO₃ comercial (99%, Sigma Aldrich) e o preparado por reação em estado sólido partindo do SrCO₃ (99,00%, Alfa Aesar) e TiO₂ (99,5%, Rutilo, Alfa Aesar). Como ligante orgânico foi utilizado o álcool polivinílico, PVA (86,09 g/mol, QEEL). Os aditivos Pr₆O₁₁ (99,9%, Alfa Aesar), e CaCO₃ (P.A., Vetec Química Fina) foram adicionados ao SrTiO₃ comercial por mistura dos reagentes de partida nos teores: 1; 2,5 e 5% mol de cálcio e 0,025; 0,05; 0,075 e 1% mol praseodímio. Esses valores foram escolhidos com base nos trabalhos reportados na literatura [43, 48, 52, 53, 54]. A Tabela 2 sumariza algumas características dos materiais utilizados.

Tabela 2: Características dos materiais de partida.

Fórmula Química	Massa Molecular (g/mol)	Densidade (g/cm ³)	Temperatura de Fusão (°C)	Pureza (%)	Fornecedor/Fabricante
SrTiO ₃	183,49	5,12	2080	99	Sigma Aldrich
SrCO ₃	147,63	3,74	1494	99	Alfa Aesar
TiO ₂	79,87	4,23	1849	99,5	Alfa Aesar
Pr ₆ O ₁₁	1021,46	6,50	2125	99,9	Alfa Aesar
CaCO ₃	100,09	2,71	1339	P. A.	Vetec
PVA	86,09	1,19	230	P. A.	QEEL

3.2 Métodos

3.2.1 Síntese do SrTiO₃

Para a síntese do SrTiO₃ foram utilizados SrCO₃ e TiO₂. Na determinação das massas destes materiais de partida foi utilizada a equação 22.



Para a preparação do SrTiO_3 por reação em estado sólido, quantidades estequiométricas dos materiais de partida previamente secos foram pesadas, misturadas em misturador mecânico (Túrbula, modelo T2C) por 1 h em álcool isopropílico com meios de moagem de zircônia (esferas de zircônia tetragonal policristalina, $\phi = 0,5$ cm, Tosoh Co, Japão) e secas novamente a 40°C . Após a mistura, o material foi calcinado a $1000^\circ\text{C}/6$ h, com taxa de aquecimento e resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, em forno resistivo tipo caixa (Lindberg, BlueM). Em seguida à calcinação, a mistura foi homogeneizada em almofariz de ágata. A Figura 5 apresenta o diagrama de blocos da sequência de preparação do SrTiO_3 .

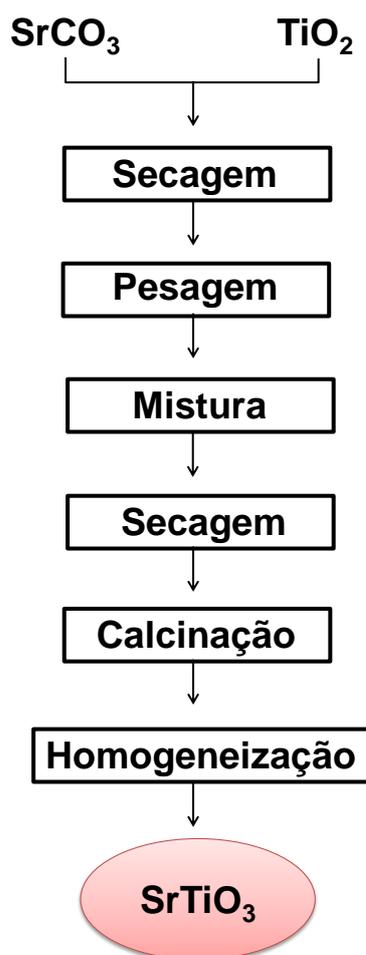


Figura 5: Diagrama de blocos das etapas de obtenção do SrTiO_3 sintetizado.

3.2.2 *Preparação dos compactos*

As Figuras 6 e 7 mostram o diagrama de blocos da sequência de preparação das amostras cilíndricas de SrTiO₃ puro (sintetizado e comercial) e do SrTiO₃ comercial contendo aditivos respectivamente.

Em todos os casos, os materiais de partida previamente secos foram pesados. Em seguida, foi adicionado 2% em massa de PVA para aumentar a resistência mecânica a verde dos compactos. Esta mistura foi seca em estufa de 40°C e homogeneizada em almofariz de ágata.

Amostras cilíndricas em quantidades convenientes (~0,5 g) dos pós foram obtidas por prensagem uniaxial (50 MPa) em matriz metálica de 8 mm, seguida de isostática (103 MPa). A sinterização dos compactos foi feita ao ar em forno resistivo tipo caixa (Lindberg, BlueM). As temperaturas, selecionadas em estudo prévio, foram entre 1400 e 1500°C e os tempos de patamar de 2, 6, 10 e 24 h.

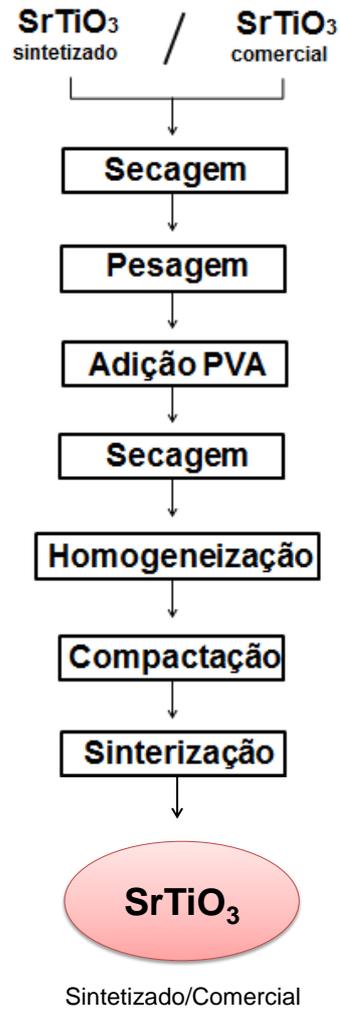


Figura 6: Diagrama de blocos das etapas de preparação do SrTiO₃ sintetizado e comercial.

A diferença na preparação das amostras contendo aditivo foi a introdução das etapas de mistura dos materiais de partida em almofariz de ágata em meio de acetona, secagem em estufa e homogeneização em almofariz.

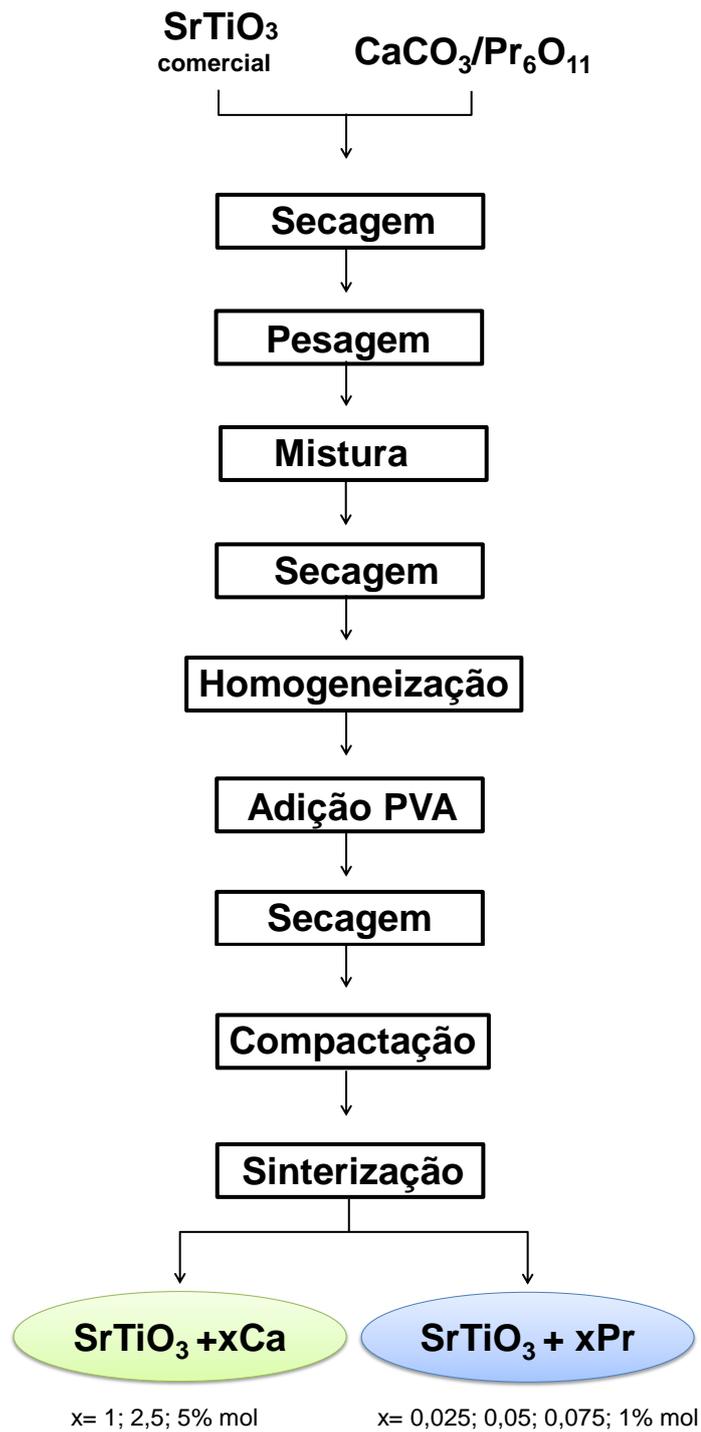


Figura 7: Diagrama de blocos das etapas de preparação do SrTiO₃ comercial contendo aditivos.

3.2.3 Caracterização das amostras

A caracterização estrutural das amostras na forma de pó e de compacto foi feita por meio da técnica de difração de raios X (Bruker-AXS, D8 Advance), no intervalo angular de 20-80°, 2 θ , com passo de 0,05° e tempo de contagem de 2 ou 5 s utilizando a radiação K α do Cu ($\lambda=1,5405$ Å) e filtro de Ni. A identificação das fases cristalinas foi feita por comparação do perfil de difração experimental com o da ficha PDF por meio do programa computacional *Search-Match*. Para identificação das fases do SrTiO₃ utilizou-se a ficha PDF 79-174 [73].

A distribuição granulométrica dos pós de SrTiO₃ (sintetizado e comercial) foi obtida por difração de laser (CILAS, modelo 1064), após ultrassom durante 60 segundos, realizada em meio líquido de água utilizando pirofosfato de sódio como dispersante.

A retração linear dos compactos a verde foi obtida por dilatometria (AnterUnitherm 1161) até 1500°C com taxa de aquecimento de 10°C/min. Neste caso, as amostras foram conformadas por compactação uniaxial em matriz metálica de 5 mm com pressão de 25 MPa e compactação isostática de 103 MPa.

A densidade aparente das amostras sinterizadas foi determinada pelos métodos geométrico e de imersão em água destilada. Nestas medidas foram feitas 10 medições de cada parâmetro (10 medidas de diâmetro, espessura e massa), para assegurar boa precisão dos resultados. Os resultados são apresentados na forma de densidade relativa (ρ_r =densidade hidrostática medida/densidade teórica, densidade teórica= 5,117 g/cm³ [73]).

Para observação da microestrutura das amostras foi inicialmente feito o embutimento das mesmas em resina apropriada. Após o endurecimento da resina as amostras foram lixadas (lixas d'água com diversas granulometrias), aplanadas (carbeto de silício 400, 600 e 1000 μ m), e polidas com pastas adiamantadas até 1 μ m (MetaDi, Buehler). Em seguida, as amostras foram removidas do embutimento e atacadas termicamente em temperatura 100°C inferior à da sinterização. Para a observação no microscópio eletrônico de varredura, as amostras foram fixadas com fita de carbono em porta amostras específico.

A microestrutura das amostras foi observada em microscópio eletrônico de varredura, FEG-SEM, (FEI, Inspect F50), e MEV, (Phillips, XL 30) com sistema de microanálise por espectroscopia de energia dispersiva, após polimento e ataque

térmico da superfície das mesmas. O tamanho médio dos grãos foi estimado pelo método dos interceptos [66] utilizando o programa *Image J*. Para complementar o estudo da microestrutura foi feita a análise da superfície de algumas amostras sinterizadas por microscopia de força atômica, no Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo. No modo de operação de AFM de contato intermitente foi possível obter imagens através do *Quantitative Nanomechanical Microscopy* (Bruker, MultiMode 8), onde um mapeamento das propriedades mecânicas da superfície pode ser gerado utilizando uma sonda de constante elástica adequada para o material em análise. Assim, foi possível obter 5 imagens em uma única varredura, cada uma contendo um tipo diferente de informação como, topografia, módulo elástico, adesão entre a ponta de prova e a amostra, dissipação de energia e deformação. Para este trabalho foram utilizadas as imagens nos modos de topografia e adesão. O programa computacional utilizado para análise das imagens foi o *NanoScope*.

As medidas das propriedades elétricas foram feitas por espectroscopia de impedância, na frequência de 5 Hz a 13 MHz, com tensão de 100 mV, no intervalo de temperatura entre 380 a 600°C, e ambiente. O porta amostra de inonel foi inserido em forno turbular (EDG) permitindo, desta forma, variar a temperatura de medida. O equipamento utilizado foi o analisador de impedância HP 4192A, acoplado ao controlador HP 362. Os dados obtidos foram analisados por meio de programa computacional. Para as medidas de espectroscopia de impedância, aplicaram-se eletrodos de prata nas superfícies paralelas das amostras que posteriormente foram tratadas termicamente a 400°C por 15 minutos com intuito de eliminar os resíduos orgânicos e promover a cura da resina.

Por meio de medidas de espectroscopia de impedância foram calculadas a permissividade elétrica e as perdas dielétricas, na temperatura ambiente.

A Figura 8 mostra o diagrama de blocos das etapas de caracterização do SrTiO₃ puro e contendo aditivos.

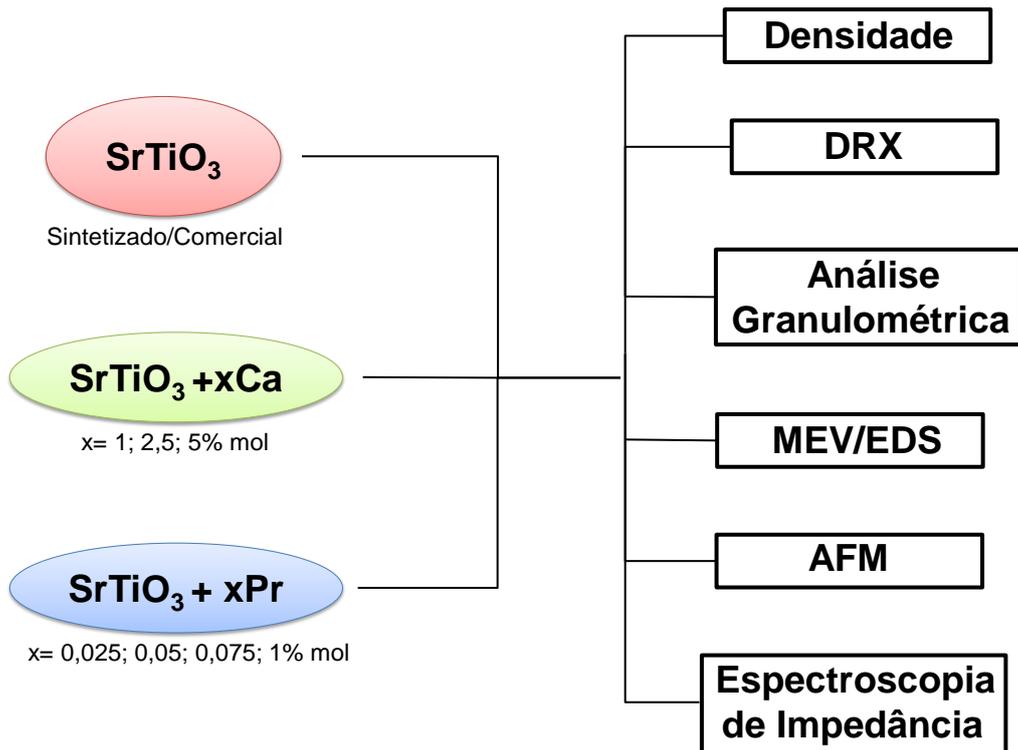


Figura 8: Diagrama de blocos das etapas de caracterização do SrTiO₃ puro e contendo aditivos.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos dos materiais de partida, dos compactos a verde e sinterizados.

4.1 Densificação, Estrutura e Microestrutura

Inicialmente foram realizados testes para determinar uma condição adequada para obtenção do SrTiO_3 pelo método convencional de mistura de óxidos. A Figura 9 mostra os difratogramas de raios X da mistura do carbonato de estrôncio com óxido de titânio após calcinações a $1250^\circ\text{C}/12$ horas, $1150^\circ\text{C}/2$ horas, $1000^\circ\text{C}/12$ horas e $1000^\circ\text{C}/6$ horas, do SrTiO_3 comercial e da ficha PDF-79-174. Essas condições de calcinação foram escolhidas com base em estudos anteriores e em testes preliminares.

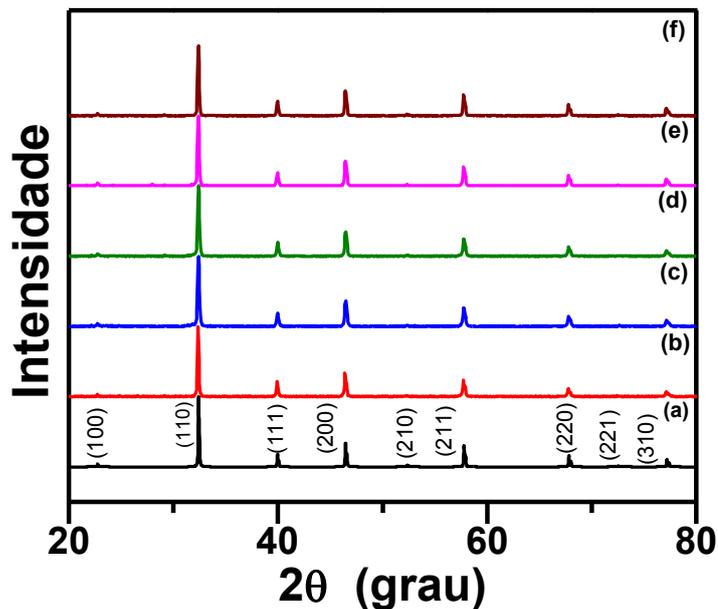


Figura 9: Difratogramas de raios X: (a) da ficha PDF 79-174, dos pós de SrTiO_3 (b) comercial e calcinado em diversas condições (c) $1000^\circ\text{C}/6$ h, (d) $1000^\circ\text{C}/12$ h, (e) $1150^\circ\text{C}/2$ h e (f) $1250^\circ\text{C}/12$ h.

A fase SrTiO_3 foi obtida em todas as condições de calcinação empregadas. As reflexões são estreitas, indicando boa cristalinidade.

As Figuras 10 e 11 apresentam as curvas de distribuição granulométrica do SrTiO₃ comercial e sintetizado após calcinação a 1000°C/6 h, respectivamente.

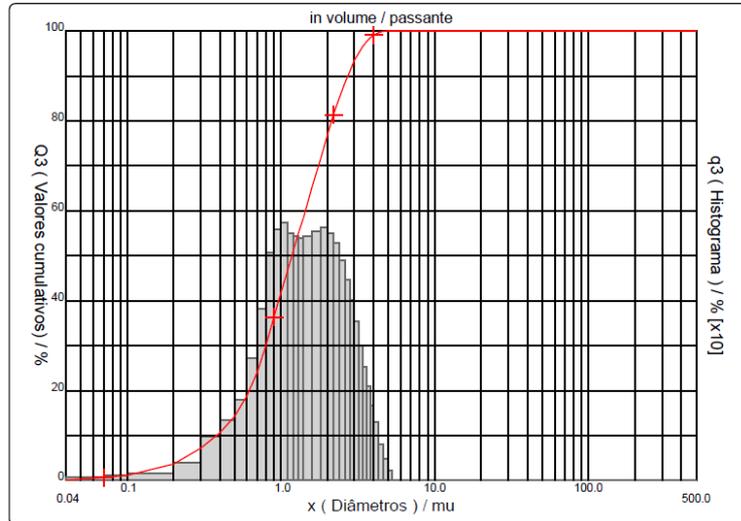


Figura 10: Curva de distribuição granulométrica do SrTiO₃ comercial.

A curva de distribuição granulométrica do SrTiO₃ comercial (Figura 10) mostra um diâmetro mediano de 1,39 μ m. Entretanto, o histograma revela uma distribuição bimodal de tamanho de partículas/aglomerados.

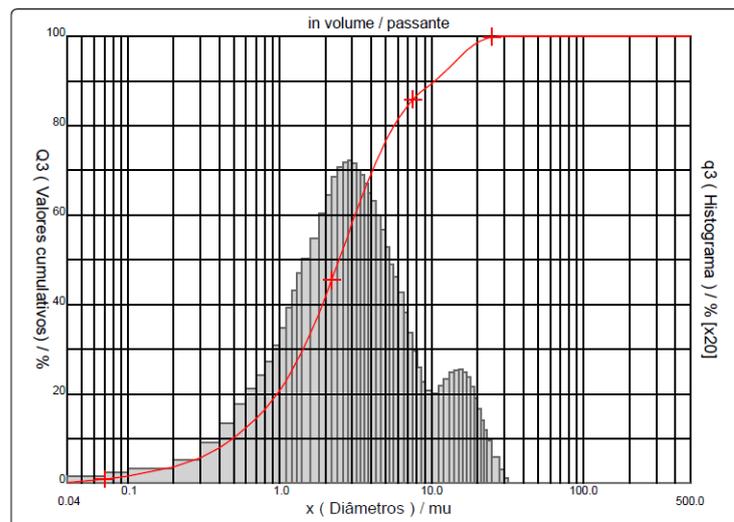


Figura 11: Curva de distribuição granulométrica do SrTiO₃ sintetizado, após calcinação a 1000°C/6 h.

Para o material sintetizado o diâmetro mediano é de 4,04 μ m. Neste caso, a distribuição de tamanho de partículas (Figura 11) também é bimodal, mas as contribuições são mais distintas. Cerca de 90% do tamanho de partícula do material está abaixo de 10 μ m.

A morfologia das partículas dos pós comercial, e sintetizado após calcinação, a 1250°C/12 h e 1000°C/6 h, é exemplificada nas micrografias da Figura 12.

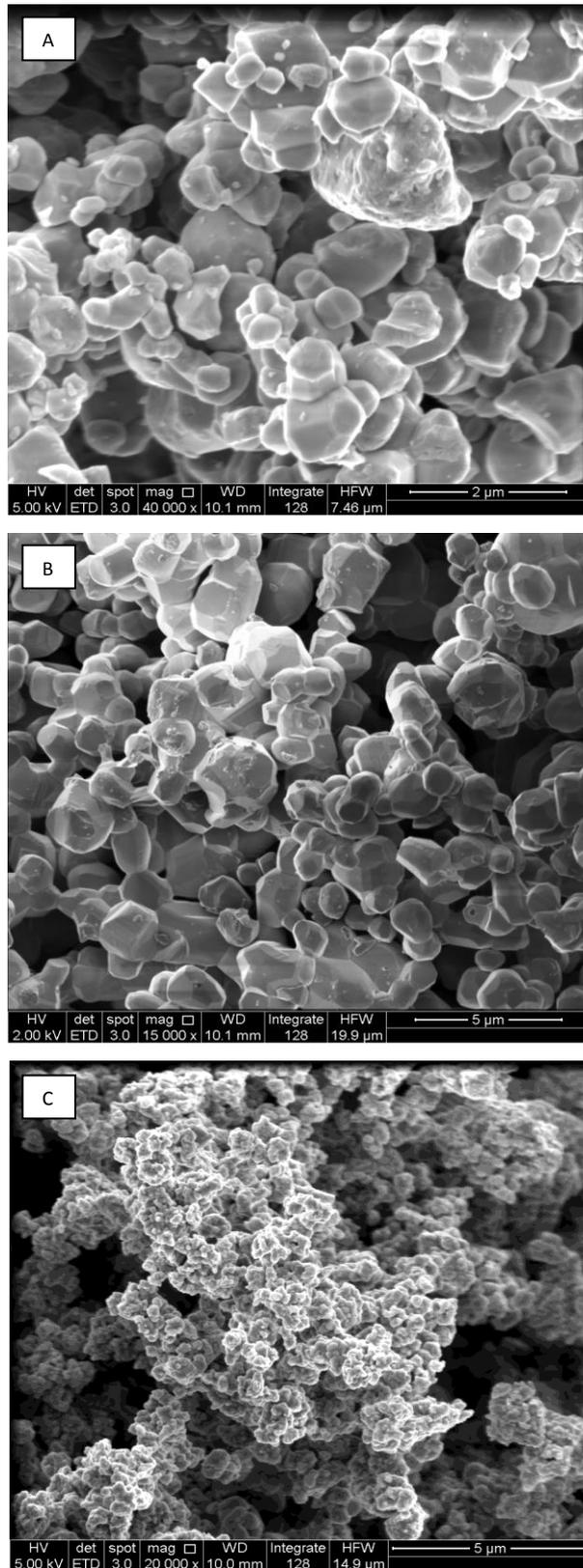


Figura 12: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos pós (A) comercial, e sintetizado após calcinação a (B) 1250°C/12 h e (C) 1000°C/6 h.

As micrografias mostram que tanto no SrTiO₃ comercial (A) quanto no sintetizado e calcinado a 1250°C/12 h (B) as partículas possuem tamanho consideravelmente maiores que o do material calcinado a 1000°C/6 h (C). Os valores estimados para o tamanho médio são ~1 (comercial), ~2 (calcinado a 1250°C/12 h) e ~0,3 μm (calcinado a 1000°C/6 h). Isto mostra que a análise granulométrica do material sintetizado está relacionada com a distribuição de aglomerados de partículas.

No material sintetizado calcinado a 1250°C/12 h é possível observar que ocorre o início do processo de sinterização, pois há formação de pescoços entre as partículas e de grãos e contornos de grão.

A partir desses resultados de caracterização dos pós optou-se por utilizar a condição de calcinação de 1000°C/6 h para obtenção do SrTiO₃.

A Figura 13 mostra as curvas de retração linear do SrTiO₃ sintetizado (preto) e comercial (vermelho).

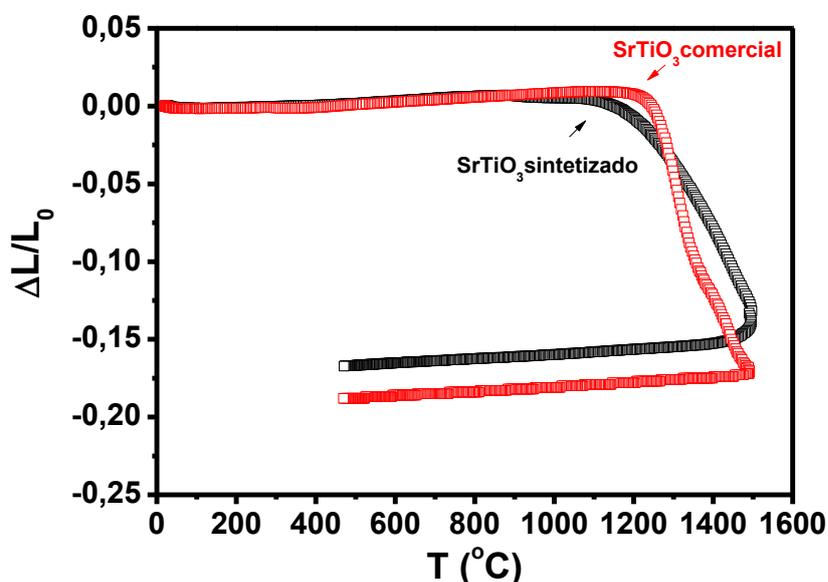


Figura 13: Curvas de retração linear em função da temperatura das amostras de SrTiO₃ comercial e sintetizado.

A retração do SrTiO₃ sintetizado teve início em aproximadamente 1150°C e a retração total foi de 13%. A curva de retração linear da amostra de SrTiO₃

comercial apresenta uma pequena expansão inicial retraindo abruptamente a partir de 1250°C. A retração total atingida até 1500°C é de 17%.

Portanto, a taxa de retração total do SrTiO₃ é maior no material comercial, o que indica que no material sintetizado os aglomerados estão mais fortemente ligados e, por isso, retardam a densificação. Para o estudo do efeito de aditivos nas propriedades elétricas do SrTiO₃ foi utilizado o material comercial.

As Figuras 14 a 16 mostram, respectivamente, os difratogramas de raios X de amostras preparadas com o SrTiO₃ comercial e contendo diferentes teores de Ca (1; 2,5 e 5% mol) antes e após desgaste superficial, e Pr (0,025; 0,050; 0,075 e 1% mol), sinterizadas a 1500°C/6 horas.

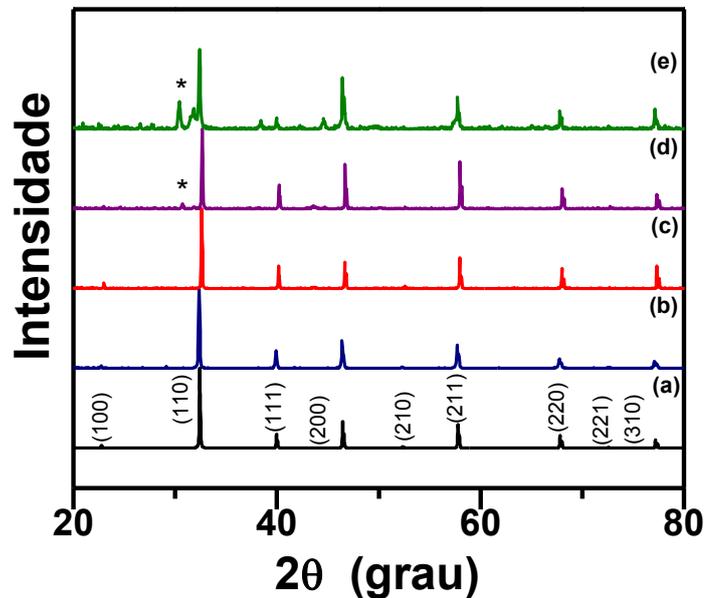


Figura 14: Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas a 1500°C/6 h. (a) PDF 79-174, (b) SrTiO₃ comercial, (c) SrTiO₃ + 1% mol Ca, (d) SrTiO₃ + 2,5% mol Ca, (e) SrTiO₃ + 5% mol Ca. (*) CaCO₃ (PDF-3-670).

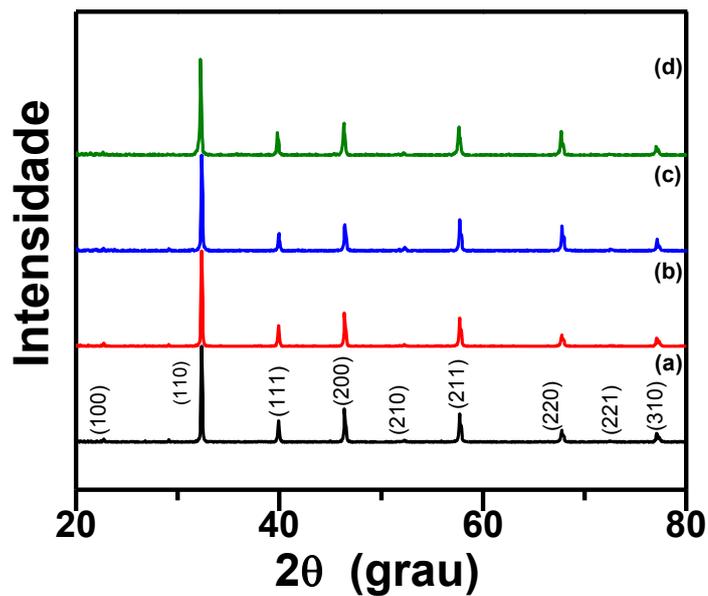


Figura 15: Difratoogramas de raios X das amostras sinterizadas a 1500°C/6 h após desbaste. (a) PDF 79-174, (b) SrTiO₃ comercial, (c) SrTiO₃ + 2,5% mol Ca e (d) SrTiO₃ + 5% mol Ca.

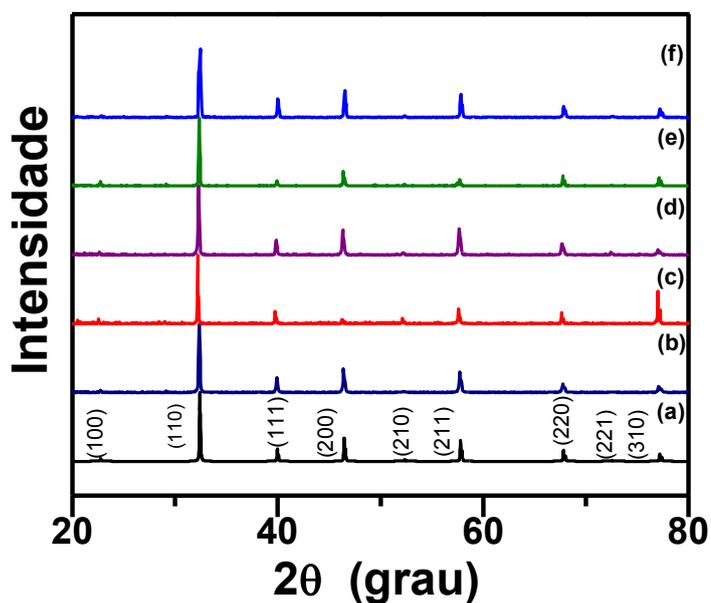


Figura 16: Difratoogramas de raios X das amostras sinterizadas a 1500°C/6 h. (a) PDF 79-174, (b) SrTiO₃ comercial, (c) SrTiO₃ + 0,025% mol Pr, (d) SrTiO₃ + 0,050% mol Pr, (e) SrTiO₃ + 0,075% mol Pr, (f) SrTiO₃ + 1% mol Pr.

Pode-se observar que em todos os difratogramas (Figura 14) a fase predominante é a do SrTiO₃. Porém, um pico de difração (indicado por *) da fase

cristalina CaCO_3 (PDF-3-670) é identificado nos difratogramas das amostras contendo 2,5 e 5% mol Ca (Figura 14). Amostras com esses teores foram lixadas e foram feitas novamente medidas de difração de raios X. Após desbaste superficial, a fase CaCO_3 não foi detectada (Figura 15).

Este resultado sugere que até 1% mol Ca no SrTiO_3 ocorre formação de solução sólida, e que acima deste valor há formação de fase secundária. A fase encontrada na superfície da amostra, o CaCO_3 , se deve provavelmente à interação de CaO com o CO_2 da atmosfera. O praseodímio parece ser solúvel, pelo menos até 1% mol no SrTiO_3 (Figura 16).

Foram realizadas observações em microscópio eletrônico de varredura e microscópio de força atômica para amostras de SrTiO_3 sintetizadas e comercial.

A microestrutura das amostras de SrTiO_3 preparadas com o material sintetizado e sinterizadas consiste de grãos poligonais com tamanho micrométrico, como exemplificado na Figura 17.

Todas as amostras apresentam microestrutura similar diferenciando apenas a porosidade residual e o tamanho médio dos grãos. A Figura 17 mostra que o tamanho médio de grãos aumentou consideravelmente com o tempo de sinterização a 1500°C : 7,3 (2 h), 14,5 (6 h) e 18,6 μm (10 h).

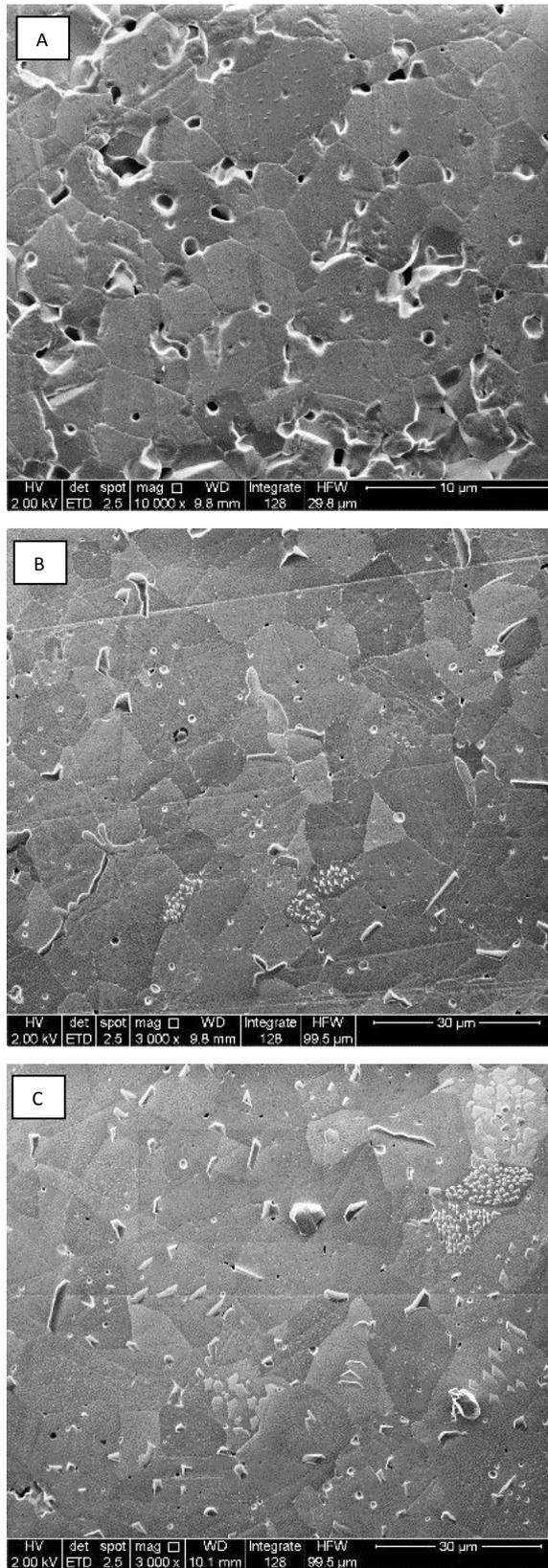


Figura 17: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras sintetizadas sinterizadas a 1500°C por (A) 2 h, (B) 6 h e (C) 10 h.

As micrografias obtidas em AFM foram analisadas no programa computacional *NanoScope* das amostras de SrTiO₃ sintetizadas sinterizadas a 1500°C/2 h, 6 h. A Figura 18 mostram que na região analisada o tamanho de grãos varia de 3 a 10 μm e possuem regiões com alto relevo com até 200 nm.

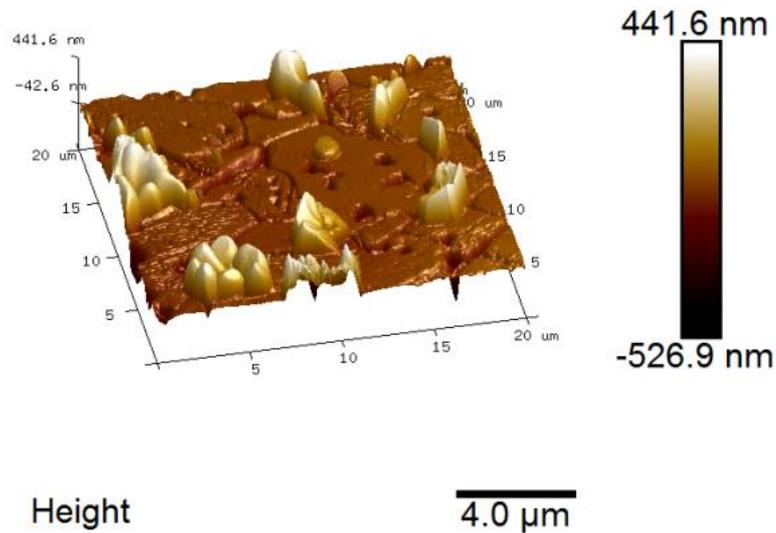


Figura 18: Micrografia obtida em microscópio de força atômica da amostra sintetizada sinterizada a 1500°C/2 h. (Modo Altura).

Na Figura 19, pode-se observar que as amostras apresentam grãos poligonais maiores confirmando o que foi observado em MEV. Dentro dos grãos possuem relevos de formato triangulares. A Figura 19(B) é um aumento de uma região desta amostra, nela é evidente esta morfologia.

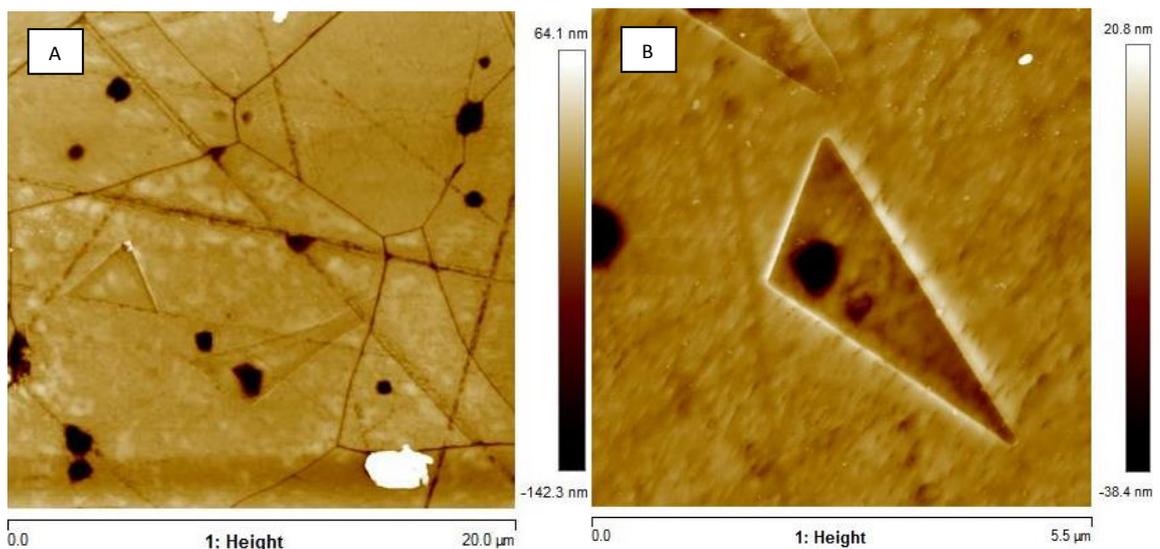


Figura 19: Micrografias obtidas em microscópio de força atômica das amostras sintetizadas sinterizadas a 1500°C/6 h (A), maior aumento (B). (Modo Altura).

Foi feita análise de espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS) acoplado ao MEV (Figura 20) nessa região em alto relevo.

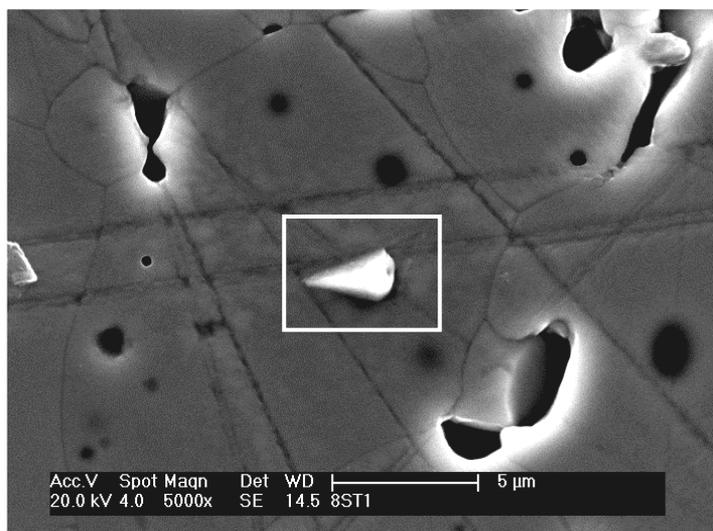


Figura 20: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da região analisada por EDS da amostra sintetizada sinterizada a 1500°C/6 h.

Pode-se identificar a composição da região com formato triangular. A Tabela 3 apresenta os valores obtidos de Sr e Ti.

Tabela 2: Valores de Sr e Ti (em % atômica) da região destacada na micrografia da Figura 20.

Elemento	% atom. (Experimental)	% Erro	% atom. (Prevista)
Sr	~71	1,75	50
Ti	~29	4,28	50

O resultado mostra que nessa região o material não está distribuído uniformemente, apresentando uma fase rica em estrôncio, pois o esperado seria iguais proporções de Sr e Ti. Como mencionado no capítulo 2, os desvios de estequiometria podem ocorrer com relativa facilidade e provocam alterações nas propriedades do SrTiO₃.

O tamanho médio de grão das amostras de SrTiO₃ sintetizadas e sinterizadas a 1450°C (Figura 21), também aumentou consideravelmente com o tempo de sinterização: 5,2 (2 h), 9,5 (6 h) e 18,6 µm (10 h).

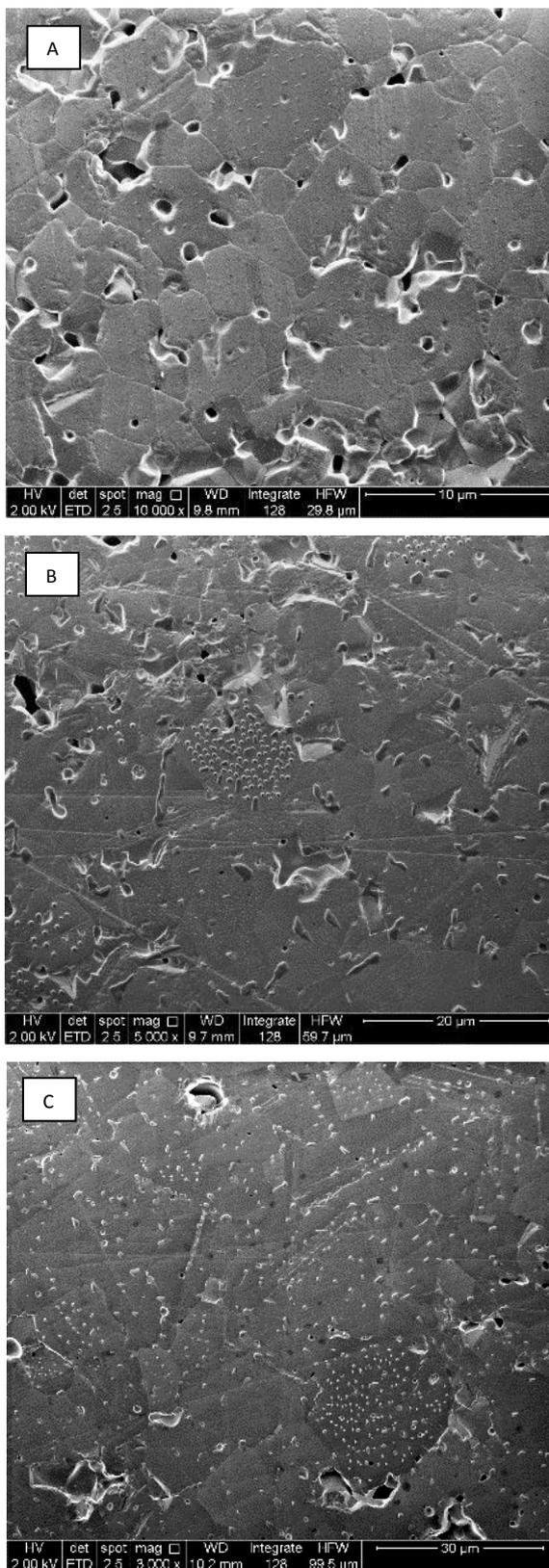


Figura 21: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras sintetizadas sinterizadas a 1450°C por (A) 2 h, (B) 6 h e (C) 10 h.

A Tabela 4 sumariza as condições de sinterização das amostras sintetizadas preparadas pelo método de mistura de óxidos. Os resultados de densidade relativa obtida pelo método da imersão e o tamanho médio de grãos obtido pelo método dos interceptos.

Tabela 3: Valores de densidade relativa (ρ_r) e tamanho médio de grãos (G) das amostras preparadas com SrTiO₃ sintetizado.

Temperatura/ tempo de sinterização (°C/h)	ρ_r (%)	G (μm)
1400/2	87,6 ± 0,6	-
1450/2	98,7 ± 1,6	5,1 ± 0,1
1450/6	99,4 ± 3,2	9,4 ± 0,3
1450/10	>99 ± 0,5	18,6 ± 0,3
1500/2	95,4 ± 1,2	7,3 ± 0,2
1500/6	>99 ± 0,6	14,5 ± 0,5
1500/10	>99 ± 1,0	18,6 ± 0,4
1500/24	97,6 ± 0,4	10,7 ± 0,2

Os resultados de densidade mostram que é necessária uma temperatura de sinterização relativamente elevada (superior a 1400°C) para obter alta densidade (>92% da densidade teórica) do SrTiO₃. O tamanho médio dos grãos aumenta tanto com a temperatura quanto com o tempo de sinterização até 10 h.

A Figura 22 mostra uma micrografia obtida para a amostra preparada com SrTiO₃ comercial sinterizada a 1500°C/6 h.

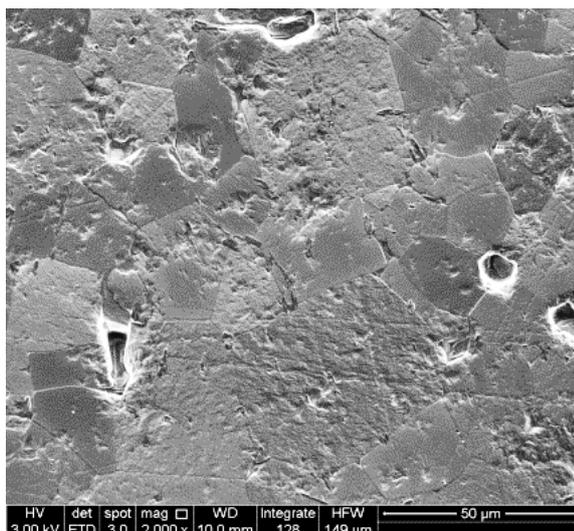


Figura 22: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da amostra de SrTiO₃ comercial sinterizada a 1500°C/6 h.

A superfície da amostra é heterogênea, alguns grãos são lisos e outros apresentam aspecto rugoso. O mesmo é possível observar nas imagens da Figura 23 obtidas em AFM, que apresentam grãos com texturas diferentes. A Figura 23 (B) foi obtida no modo de adesão em AFM: os grãos escuros possuem maior adesão, e os mais claros menor.

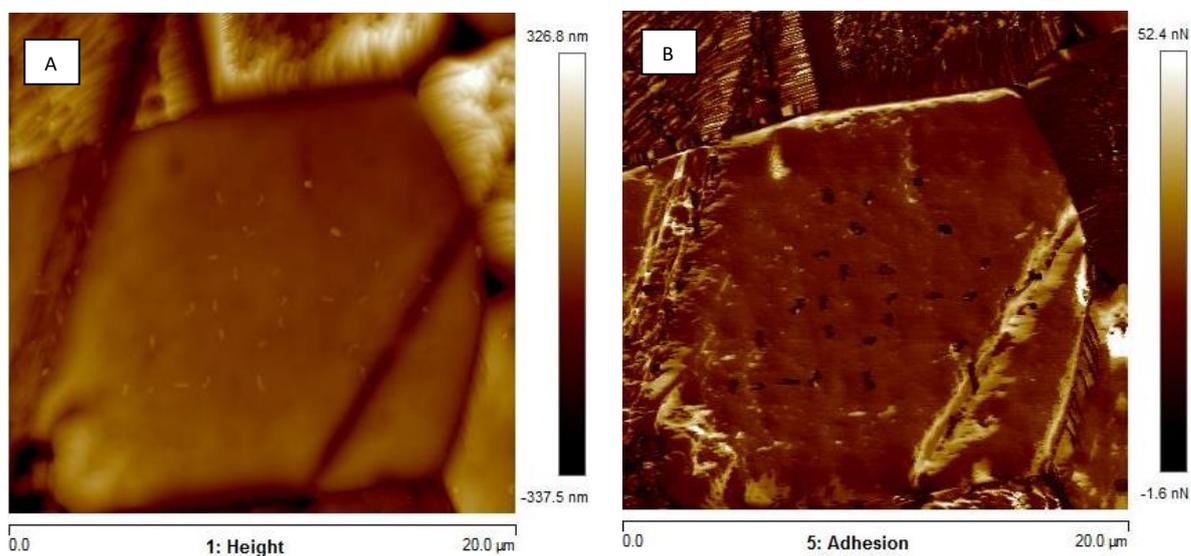


Figura 23: Micrografias obtidas em microscópio de força atômica da amostra de SrTiO₃ comercial sinterizada a 1500°C/6 h. (A) Altura e (B) Mapa de adesão.

Este resultado mostra que a existência de grãos com alto relevo não está relacionada com o método de preparação do SrTiO₃.

A Tabela 5 sumariza os resultados de densidade relativa e de tamanho médio de grãos obtidos para as amostras preparadas com o SrTiO₃ comercial e sinterizadas em diferentes condições.

Tabela 4: Valores de densidade relativa (ρ_r) e tamanho médio de grãos (G) das amostras preparadas com SrTiO₃ comercial.

Temperatura/ tempo de sinterização (°C/h)	ρ_r (%)	G (μm)
1400/2	97,4 ± 0,3	2,7 ± 0,1
1450/2	95,1 ± 0,02	24,0 ± 0,5
1500/2	95,1 ± 0,04	22,8 ± 0,6
1500/6	>99 ± 0,7	28,3 ± 0,6
1500/24	>99 ± 0,6	23,7 ± 0,5

Como esperado (ver Fig. 12 e Tabela 5) o material comercial apresenta alta densificação em temperaturas mais baixas, quando comparado ao SrTiO₃ sintetizado corroborando a hipótese deste último conter aglomerados mais fortemente ligados. Além disso, pode-se verificar que o tamanho médio de grãos aumenta bruscamente quando a sinterização é realizada a 1450°C (em relação à 1400°C). Por outro lado, quando a temperatura de sinterização é aumentada de 1450 para 1500°C, o tamanho médio de grãos é aproximadamente o mesmo para 2 h de patamar. Estes resultados estão de acordo com o que é conhecido da literatura [24, 74].

A seguir são mostrados os resultados obtidos com as amostras preparadas com o SrTiO₃ comercial contendo aditivos.

A Tabela 6 sumariza os resultados de densidade relativa (ρ_r) e tamanho médio de grãos (G) das amostras de SrTiO₃ contendo Pr.

Tabela 5: Valores de densidade relativa (ρ_r) e tamanho médio de grãos (G) das amostras preparadas com SrTiO₃ comercial e contendo diversos teores de Pr sinterizadas a 1500°C/6 h.

% mol Pr	Pr (%)	G (μm)
0	100	28,3 ± 0,6
0,025	96,5	31,3 ± 0,5
0,050	96,2	33,1 ± 3,3
0,075	>99	30,2 ± 0,5
1	82,7	-

As amostras de SrTiO₃ contendo Pr sinterizadas a 1500°C/6 h apresentam alta densidade, com exceção da amostra com 1% mol Pr. O tamanho médio de grãos aumenta pouco com a introdução do aditivo. A Figura 24 mostra que para 1% mol Pr a amostra possui coloração heterogênea. Por essa razão esta amostra foi desconsiderada para as demais análises.



Figura 24: Fotografia das amostras contendo, da esquerda para a direita: SrTiO₃ + 0,025% mol Pr, SrTiO₃ + 0,050% mol Pr, SrTiO₃ + 0,075% mol Pr, e SrTiO₃ + 1% mol Pr.

A Figura 25 mostra as micrografias obtidas em MEV das amostras sinterizadas a 1500°C/6 h contendo 0,025; 0,050, e 0,075% mol Pr.

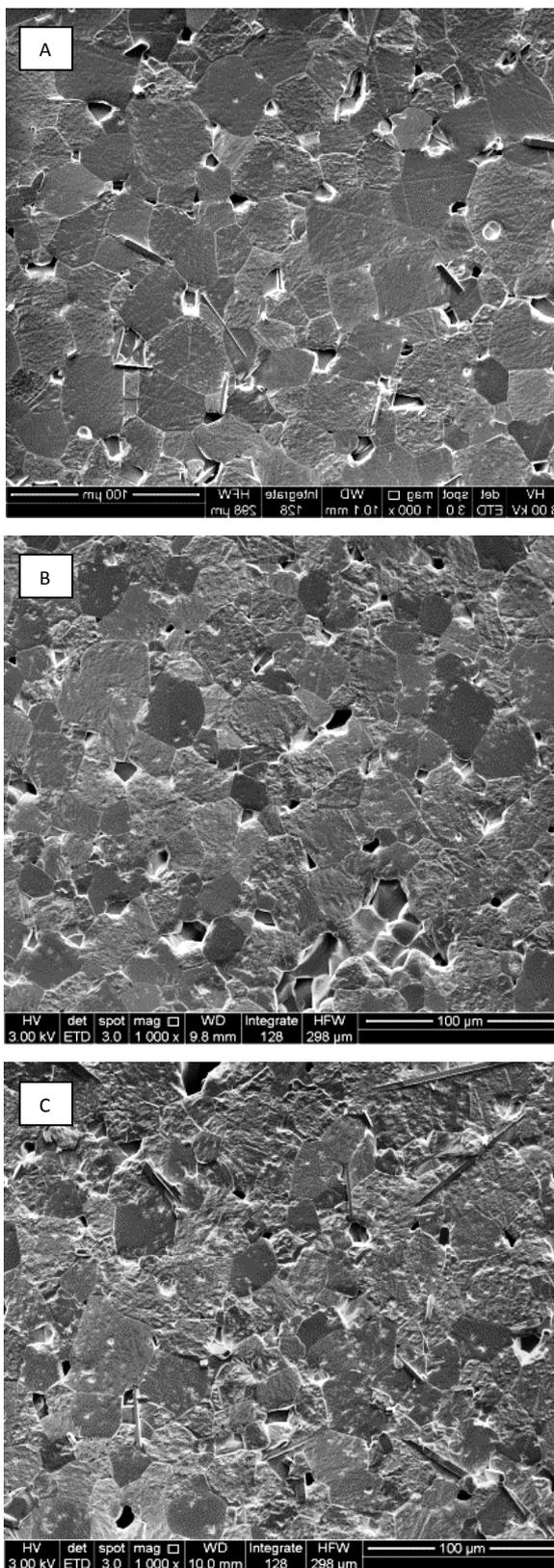


Figura 25: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras de SrTiO₃ comercial sinterizadas a 1500°C/6 h: (A) SrTiO₃ + 0,025% mol Pr, (B) SrTiO₃ + 0,050% mol Pr, e (C) SrTiO₃ + 0,075% mol Pr.

Para todos os teores de Pr, pode-se observar alguns grãos lisos e outros rugosos e não há variação considerável do tamanho médio de grãos: (A) $31,3 \pm 0,5 \mu\text{m}$, (B) $33,1 \pm 3,3 \mu\text{m}$ e (C) $30,2 \pm 0,5 \mu\text{m}$.

Estes resultados mostram que os teores do aditivo são muito pequenos e não promovem alterações significativas na microestrutura do SrTiO_3 .

Os valores de tamanho médio de grãos (G) e densidade relativa (ρ_r) das amostras de SrTiO_3 contendo Ca estão na Tabela 7.

Tabela 6: Valores de densidade relativa (ρ_r) e tamanho médio de grãos (G) das amostras preparadas com SrTiO_3 comercial contendo diversos teores de Ca sinterizadas a $1500^\circ\text{C}/6 \text{ h}$.

% mol Ca	ρ_r (%)	G (μm)
0	~100	$28,3 \pm 0,6$
1	>99	$10,9 \pm 0,3$
2,5	>99	$22,1 \pm 1,6$
5	>99	$21,0 \pm 1,1$

A densidade relativa é bastante elevada para todas as composições. O tamanho médio de grãos diminui com a adição de 1% mol Ca e para maiores teores aumenta. Resultado similar foi reportado em [48]. Segundo esses autores, para pequenas adições de Ca este se localiza preferencialmente nos contornos de grão inibindo seu crescimento.

A Figura 26 apresenta imagem das amostras sinterizadas a $1500^\circ\text{C}/6 \text{ h}$ contendo Ca (1; 2,5 e 5% mol). Conforme aumenta o teor de Ca diminui suas dimensões e sua coloração também se modifica.



Figura 26: Fotografia das amostras contendo: (a) SrTiO_3 + 1% mol Ca, (b) SrTiO_3 + 2,5% mol Ca e (c) SrTiO_3 + 5% mol Ca.

A Figura 27 mostra as micrografias das amostras de SrTiO_3 contendo Ca sinterizadas a $1500^\circ\text{C}/6$ h. As amostras apresentam grãos grandes, poros internos aos grãos e nos contornos de grãos.

Pode-se observar (Figura 27) que a textura da superfície da amostra é diferente para cada grão e isto está de acordo com as imagens obtidas em AFM (Figura 28), pois a adesão dos grãos é também diferente.

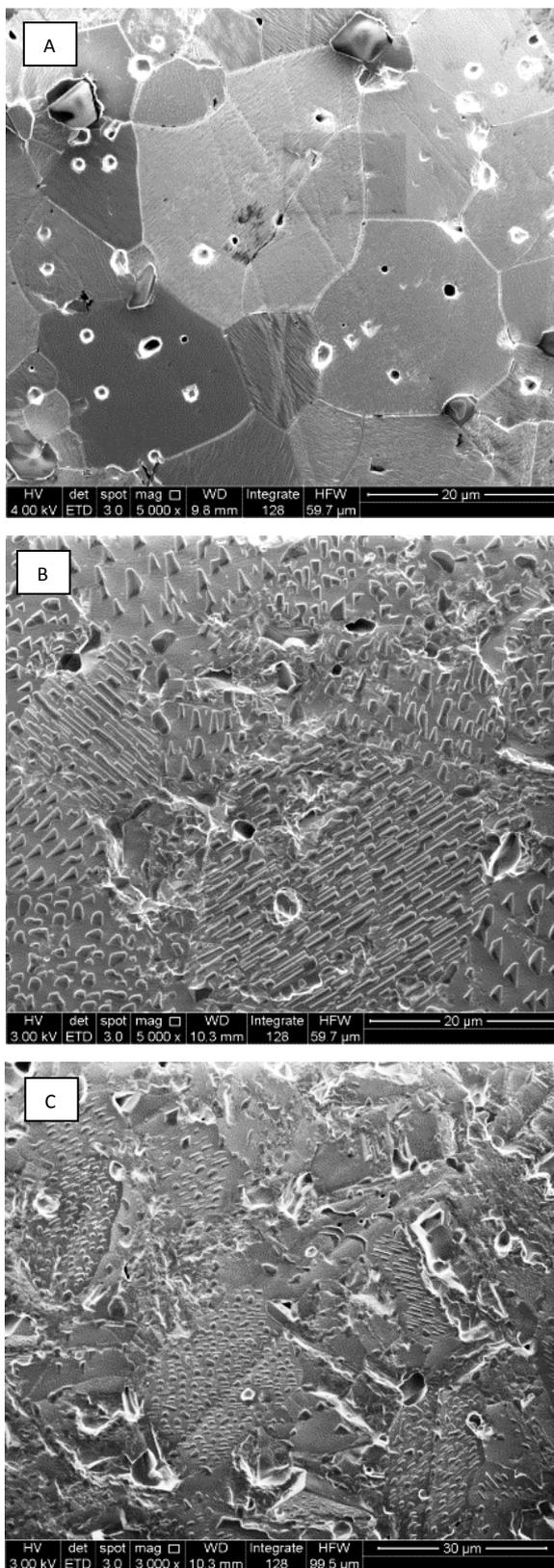


Figura 27: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra de (A) SrTiO₃ + 1% mol Ca, (B) SrTiO₃ + 2,5% mol Ca e (C) SrTiO₃ + 5% mol Ca sinterizadas a 1500°C/6 h.

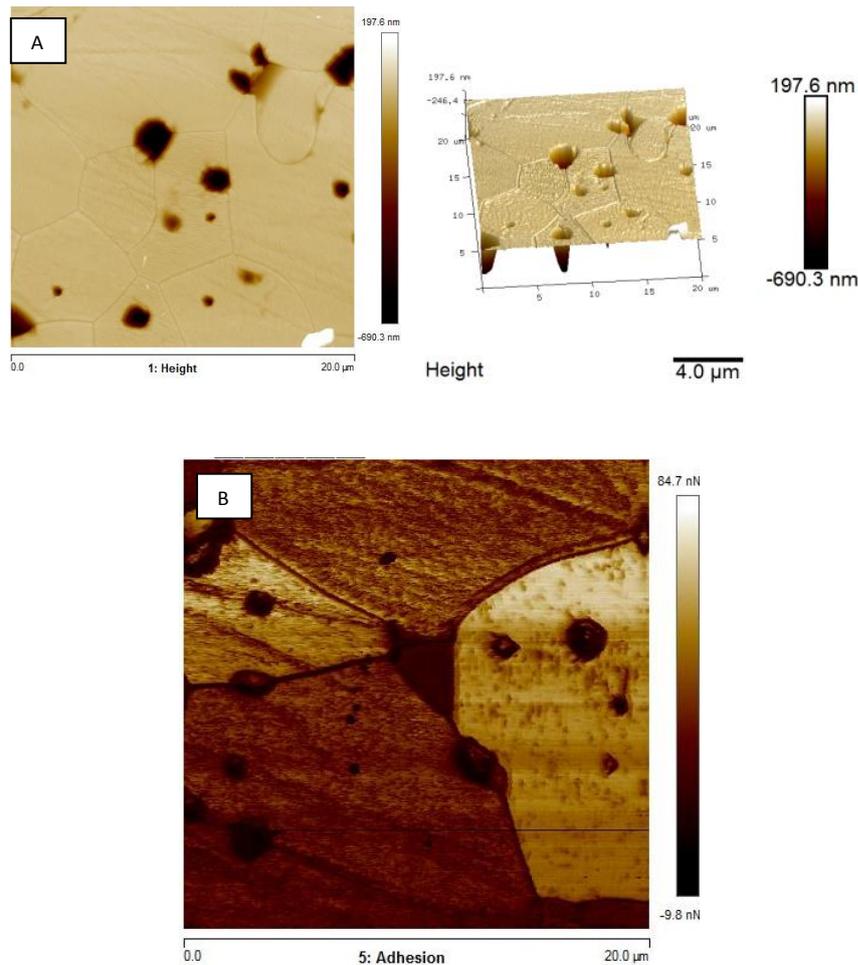


Figura 28: Micrografias obtidas em microscópio de força atômica da amostra de SrTiO₃ + 1% mol Ca sinterizada a 1500°C/6 h. (A) Altura e (B) Mapa de adesão.

É possível observar que a amostra de SrTiO₃ + 1% mol Ca apresenta poros nos contornos de grãos e intragranular, a Figura 28 (B) mostra o mapa de adesão desta amostra; a diferença na coloração indica que os grãos tem adesão distintas.

A Figura 29 mostra imagens de AFM das amostras de SrTiO₃ com 5% mol Ca sinterizadas a 1500°C/6 horas. É possível observar regiões elevadas, que são características de precipitação de fase secundária. A altura dessas regiões varia de 50 a 400 nm.

A Figura 29 (C) apresenta o mapa de adesão desta amostra, onde é possível perceber diferença nas superfícies dos grãos e observar o contorno de grão.

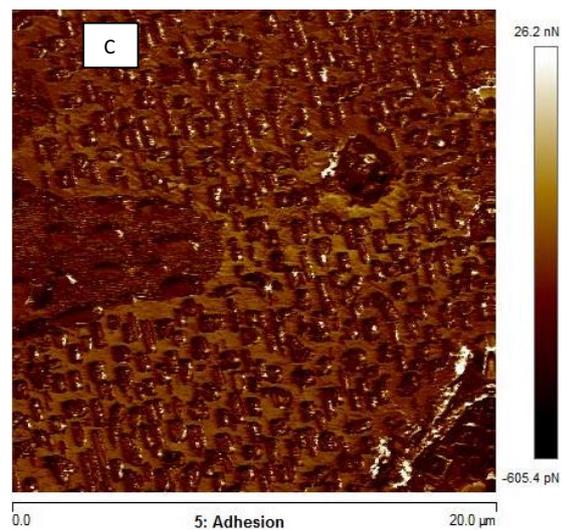
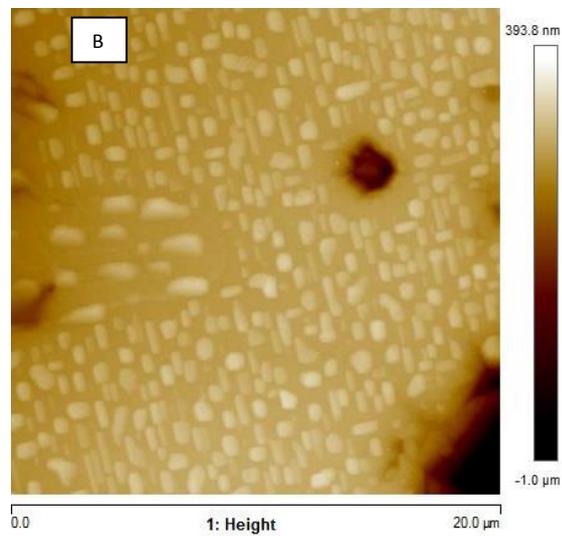
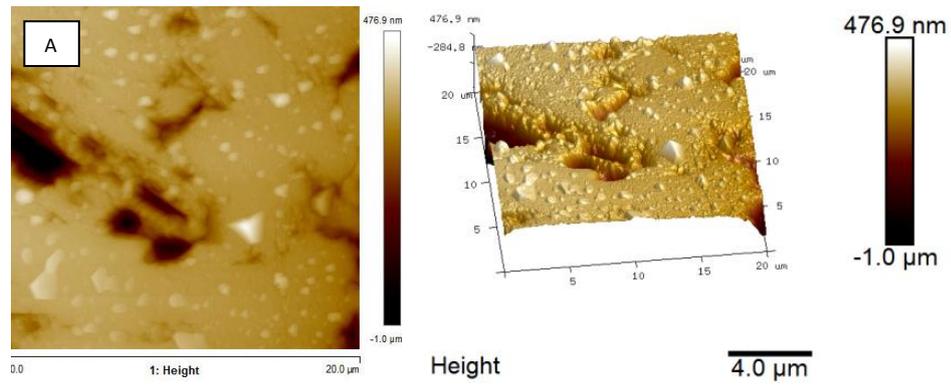


Figura 29: Micrografias obtidas em microscópio de força atômica da amostra de (A) e (B) SrTiO₃ + 5% mol Ca sinterizada a 1500°C/6 h, Modo Altura. (C) Mapa de adesão.

Pode-se concluir que o tamanho médio de grãos para o material sintetizado é menor quando comparado ao material comercial, e ao adicionar teores de Pr há um pequeno aumento, porém ao adicionar teores de Ca há uma significativa diminuição seguida de aumento. A diferença nas texturas dos grãos entre as amostras preparadas com material sintetizado e comercial deve-se provavelmente as características químicas e físicas dos pós iniciais. Bäurer [75] observou grãos rugosos tanto em amostras sub e hiper estequiométricas (Sr/Ti menor e maior que 1, respectivamente). Amostras obtidas utilizando tanto o material sintetizado quanto comercial apresentam poros intragranulares e na região dos contornos de grãos.

4.2 Caracterização Elétrica e Dielétrica

Neste item serão mostrados resultados de medidas da condutividade elétrica, permissividade elétrica e perdas dielétricas de amostras selecionadas.

Como exemplo, a Figura 30 mostra o diagrama de impedância das amostras de SrTiO₃ sintetizadas e sinterizadas a 1450°C por 2, 6 e 10 h, medidas na temperatura $\approx 540^\circ\text{C}$. O diagrama de impedância é frequentemente utilizado para análise dos efeitos dos grãos e contornos de grãos de cerâmicas policristalinas. A medida de impedância consiste em analisar os resultados utilizando um circuito RC equivalente para cada tipo de material (condutor, semicondutor e isolante), melhor descrito no capítulo 2 [68, 69, 70, 71].

Com o aumento da temperatura de medida, houve aumento da resistividade elétrica dos contornos de grãos, em concordância com o observado na microestrutura, que revelou aumento no desvio de estequiometria com o aumento no tempo de sinterização.

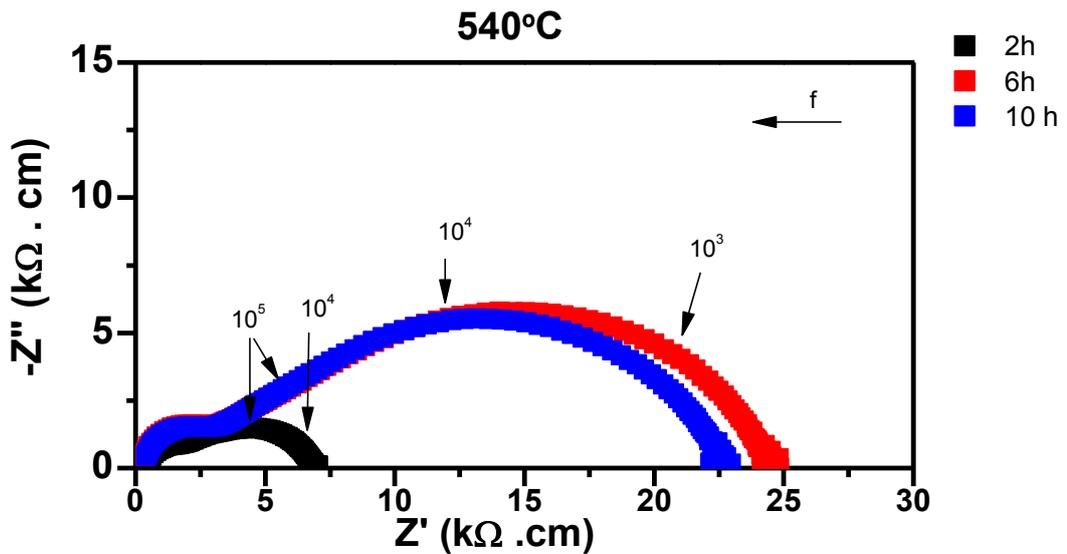


Figura 30: Diagrama de impedância das amostras de SrTiO₃ sintetizadas sinterizadas a 1450°C por 2, 6 e 10 h.

A Figura 31, mostra o gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos, σ_g , (superior) e contornos de grãos, σ_{cg} , (inferior) das amostras de SrTiO₃ sintetizado sinterizadas a 1500°C por 2, 6, 10 e 24 h. Pode-se observar que a condutividade elétrica dos grãos é máxima para o tempo de 2 h de sinterização e que diminui para tempos maiores, exceto para a amostra sinterizada por 10 h. De forma geral, este resultado está de acordo com o de EDS que revelou desvio de estequiometria (Figura 20). Assim, quanto maior o tempo de sinterização maior é esperado que seja o desvio estequiométrico e, conseqüentemente, menor a condutividade elétrica. A amostra sinterizada por 24 h apresenta uma inclinação diferente no segmento de reta do gráfico de Arrhenius. Isto indica mudança na energia de ativação do processo de condução. Esse efeito está provavelmente relacionado com o que é conhecido como excesso de sinterização (“overfiring”). O gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica dos contornos de grão também apresenta redução da condutividade com o aumento do tempo de patamar. Para a amostra sinterizada por 10 h há aumento da condutividade elétrica provavelmente devido à redução na área dos contornos de grão que, de forma geral, exerce efeito bloqueante.

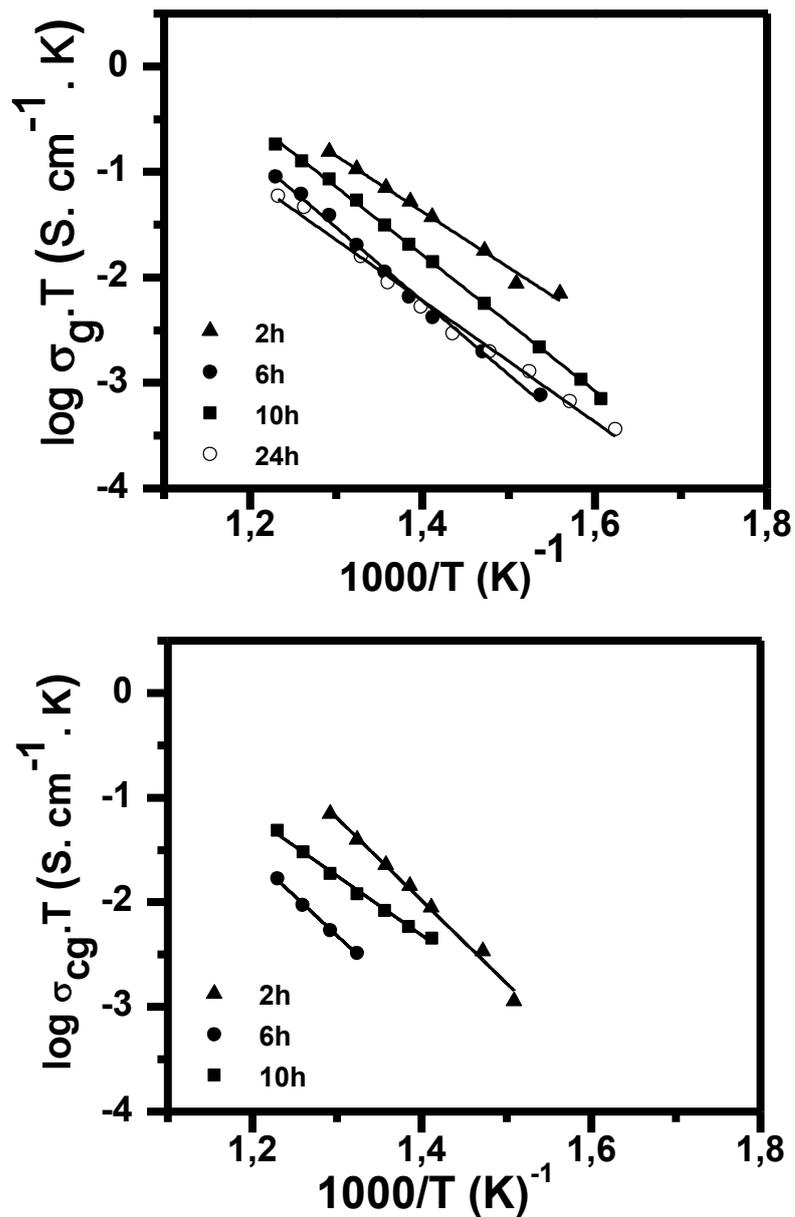


Figura 31: Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos (superior) e contornos de grãos (inferior) das amostras de SrTiO_3 sintetizado sinterizadas a 1500°C por 2, 6, 10 e 24 horas.

As amostras sinterizadas a $1450^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ (Figura 32) apresentam condutividade do grão e contornos de grãos superior as amostras sinterizadas nessa temperatura por 6 e 10 h.

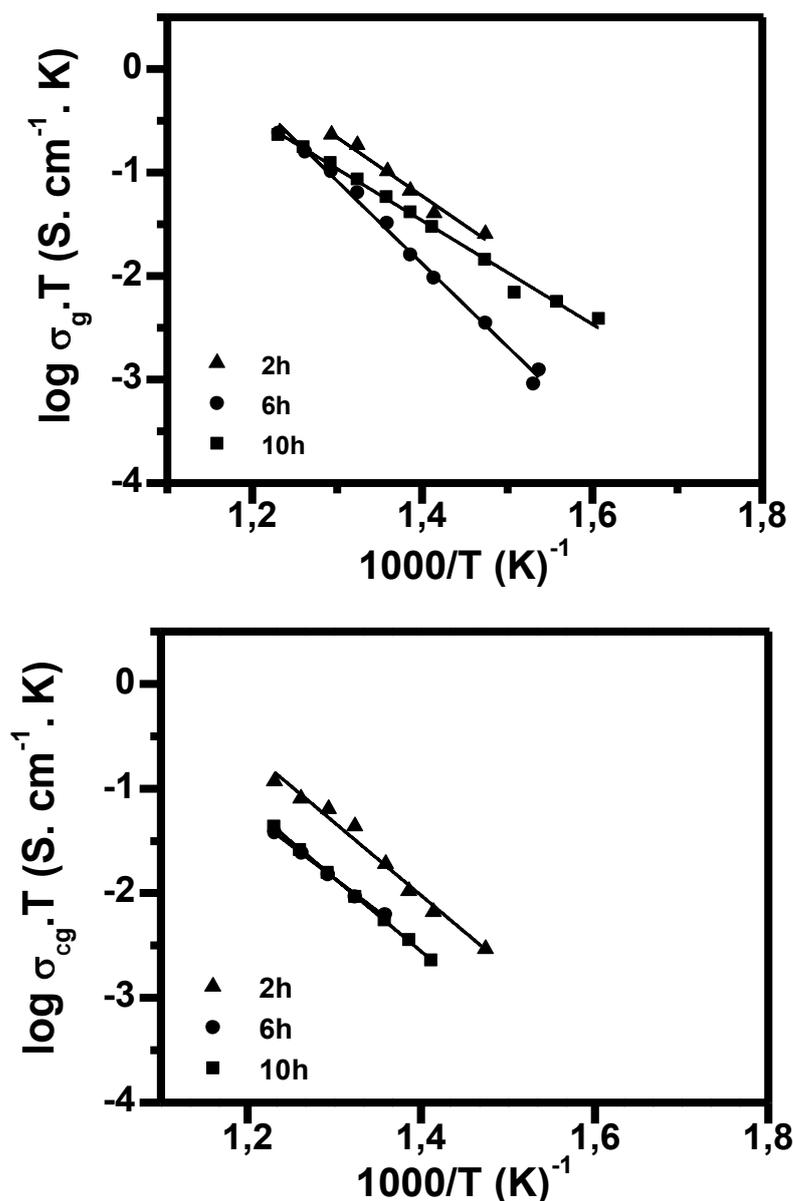


Figura 32: Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos (superior) e contornos de grãos (inferior) das amostras de SrTiO_3 sintetizado sinterizadas a 1450°C por 2, 6, 10 horas.

Estes resultados estão provavelmente relacionados com o desvio de estequiometria observado em sinterização, e com o que é normalmente reportado para o crescimento de grãos no SrTiO_3 . Os valores de energia de ativação para o processo de condução intragranular do SrTiO_3 sintetizado é de aproximadamente 1,1 eV e para os contornos de grãos 1,4 eV.

A Figura 33, mostra os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos (superior) e contornos de grãos (inferior) das amostras de SrTiO_3 comercial.

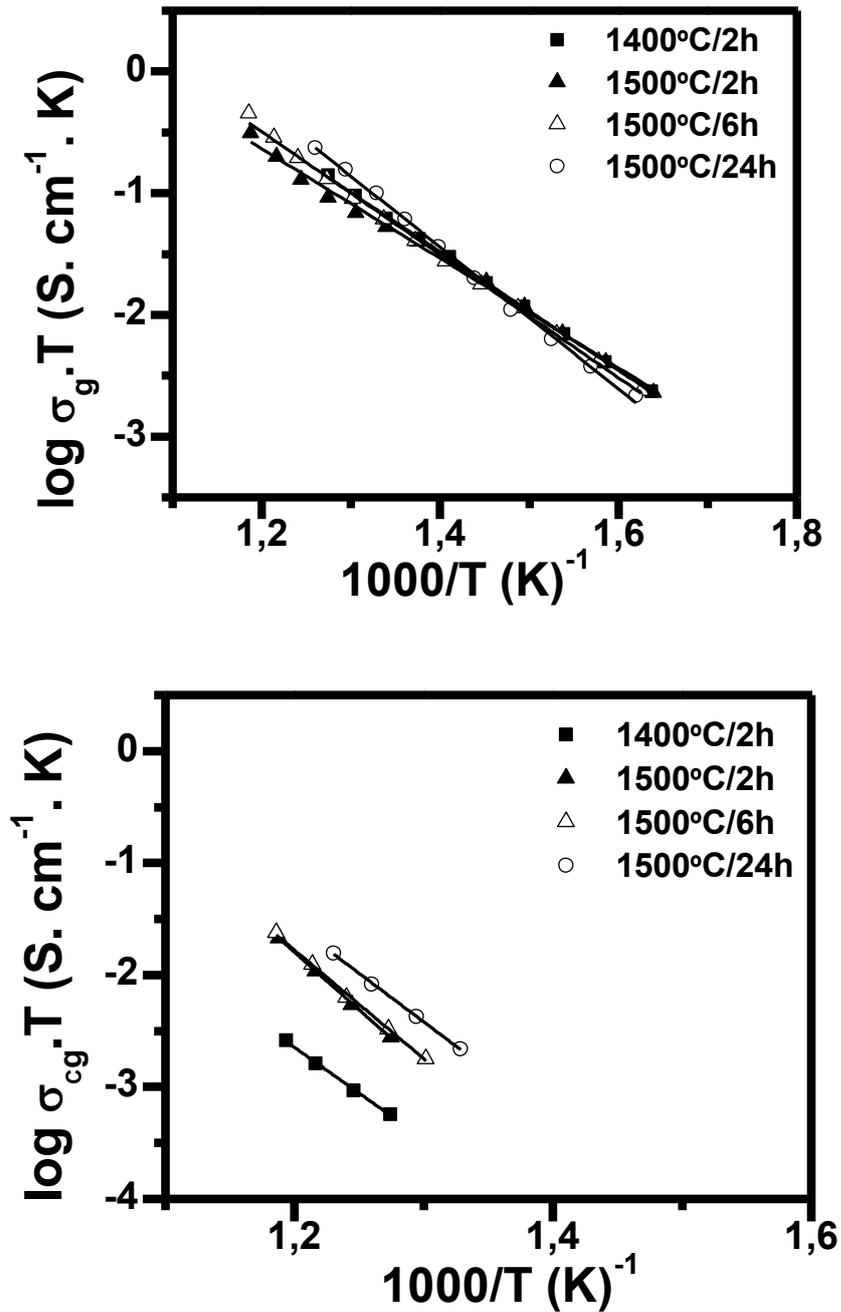


Figura 33: Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos (superior) e contornos de grãos (inferior) das amostras de SrTiO₃ comercial sinterizadas a 1400, 1450 e 1500°C por 2, 6 e 24 horas.

As amostras sinterizadas em diversas condições utilizando o material comercial apresentam valores da condutividade elétrica dos grãos similares. Com o aumento do tempo de sinterização na temperatura de 1500°C observa-se leve

mudança da inclinação dos seguimento de retas, provavelmente relacionado com desvios de estequiometria. A condutividade elétrica dos contornos de grãos aumenta com o aumento da temperatura devido a redução na área dos contornos de grãos. Na temperatura de 1500°C o tempo de sinterização até 6 h não exerce influência na condutividade elétrica dos contornos de grão. Para 24 h de patamar nesta temperatura a condutividade elétrica aumenta, ela é acompanhada de uma leve mudança de inclinação.

Os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras sem e contendo 0,025; 0,05 e 0,075% mol Pr preparadas com o material comercial são apresentados na Figura 34. A condutividade elétrica tanto para os grãos quanto para os contornos de grãos apresentam valores mais elevados para as amostras sem e contendo menor teor de Pr (0,025% mol).

A amostra sem aditivos apresenta maior inclinação nos gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica, e portanto, maior energia de ativação para o processo de condução (Figura 34).

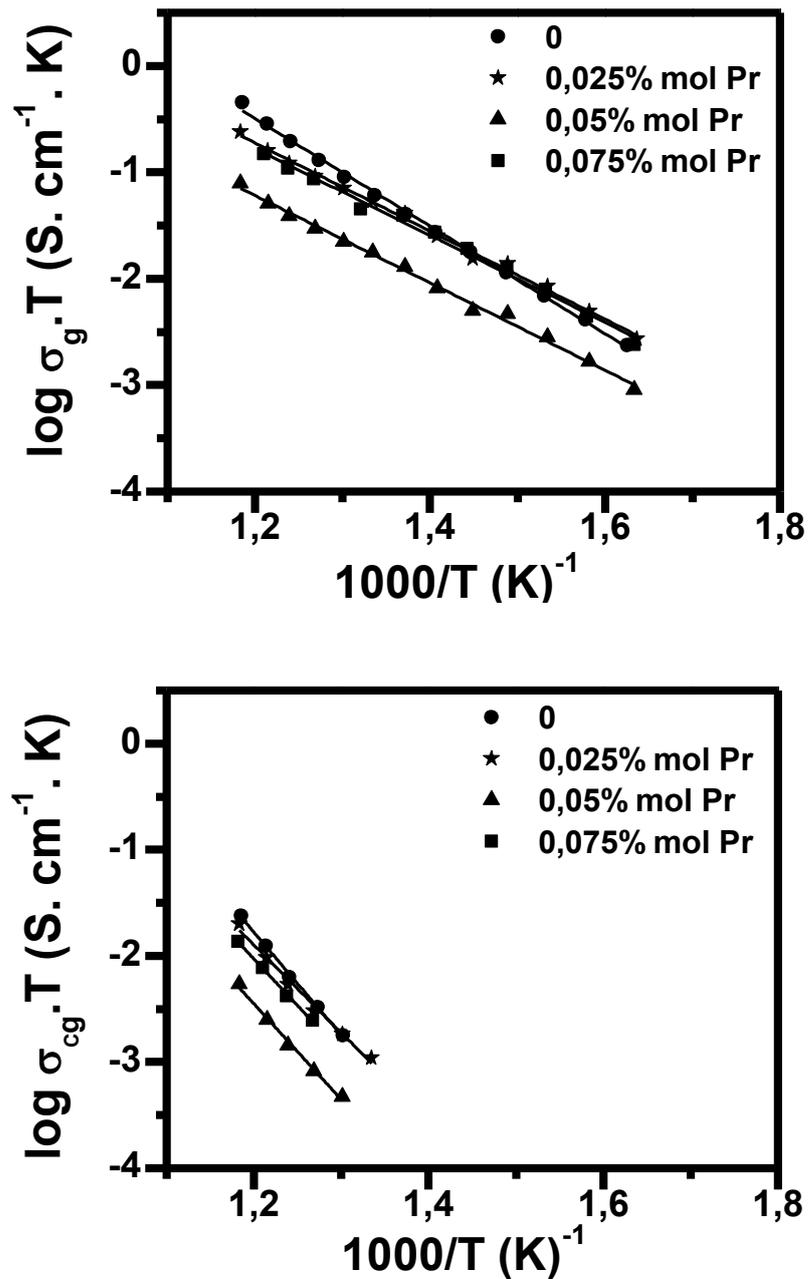


Figura 34: Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos (superior) e contornos de grãos (inferior) das amostras de SrTiO₃ puro e contendo teores de Pr sinterizadas a 1500°C/6 h. (a) 0,025% mol (b) 0,050% mol (c) 0,075% mol.

A Tabela 8 mostra os valores de energia de ativação do processo de condução para os grãos e contornos de grãos das amostras de SrTiO₃ contendo diferentes teores de Pr.

Tabela 7: Valores de energia de ativação do processo de condução para os grãos e contornos de grãos das amostras de SrTiO₃ sinterizadas a 1500°C por 6 h contendo Pr.

Condição de sinterização	Teor de aditivo/ % mol Pr	E_{ag} (eV)	E_{acg} (eV)
1500°C/6h	0	1,0	1,9
1500°C/6h	0,025	0,8	1,6
1500°C/6h	0,050	0,8	1,8
1500°C/6h	0,075	0,8	1,7

A energia de ativação do processo de condução intragranular (ou dos grãos) no SrTiO₃ contendo Pr é menor do que a do SrTiO₃ puro, enquanto que para a condução intergranular (ou dos contornos de grão) é praticamente constante. Estes resultados também concordam com resultados previamente reportados [50].

A Figura 35 mostra um único segmento de reta referente a condutividade elétrica dos grãos (superior) e contornos de grãos (inferior) de SrTiO₃ contendo 1% mol Ca. As energias de ativação para o processo de condução via grão e contornos de grão, respectivamente são 0,9 eV e 1,7 eV. Para este teor de Ca, a condutividade elétrica dos grãos é essencialmente a mesma que para a amostra sem o aditivo. Este resultado está de acordo com o que foi observado por Zhang e colaboradores [50]. Para as amostras contendo 2,5 e 5% mol Ca, o gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos (superior) apresenta dois segmentos de retas e os valores da energia de ativação são: 0,9 eV e 1,7 eV, respectivamente, nas regiões de alta e baixa temperatura.

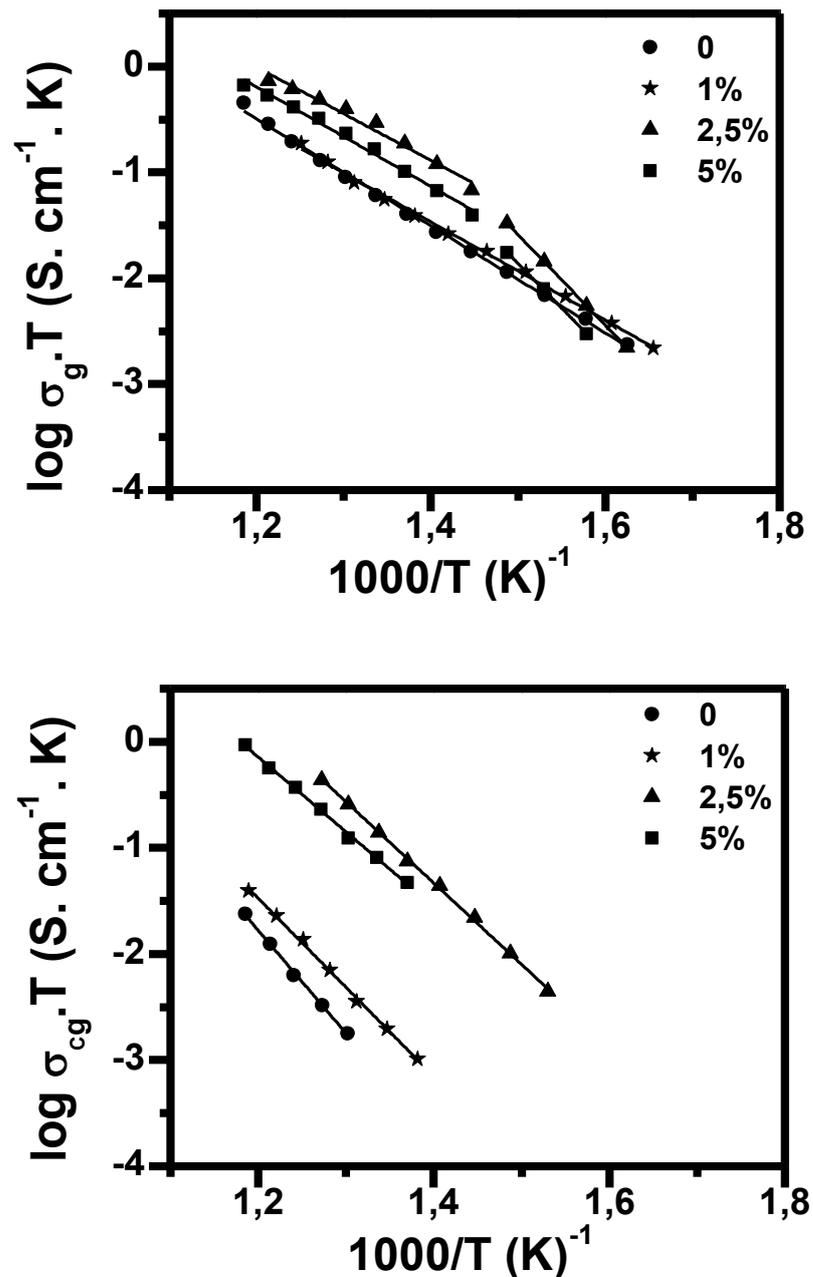


Figura 35: Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos (superior) e contornos de grãos (inferior) das amostras de SrTiO₃ puro e contendo 1; 2,5 e 5 % mol de Ca sinterizadas a 1500°C/6 h.

Esta mudança de inclinação pode estar relacionada com a fase secundária encontrada nestas amostras. É importante notar que a condutividade elétrica dos grãos e contornos de grão aumenta de 1 para 2,5% mol Ca indicando aumento na concentração de defeitos na estrutura cristalina do SrTiO₃. A condutividade elétrica dos contornos de grãos de forma geral aumenta com adição de Ca.

A Figura 36 mostra o gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica dos contornos de grãos normalizada pelo tamanho médio de grãos para amostras sinterizadas a 1500°C por 6 horas, sintetizada, comercial, contendo 1% mol Ca e 0,025; 0,05; 0,075% mol Pr, para fins comparativos. Para todas as amostras estudadas, sem a influência do tamanho de grãos na condutividade elétrica dos contornos de grãos, as amostras com 1% mol Ca e sintetizada apresentam menor condutividade elétrica.

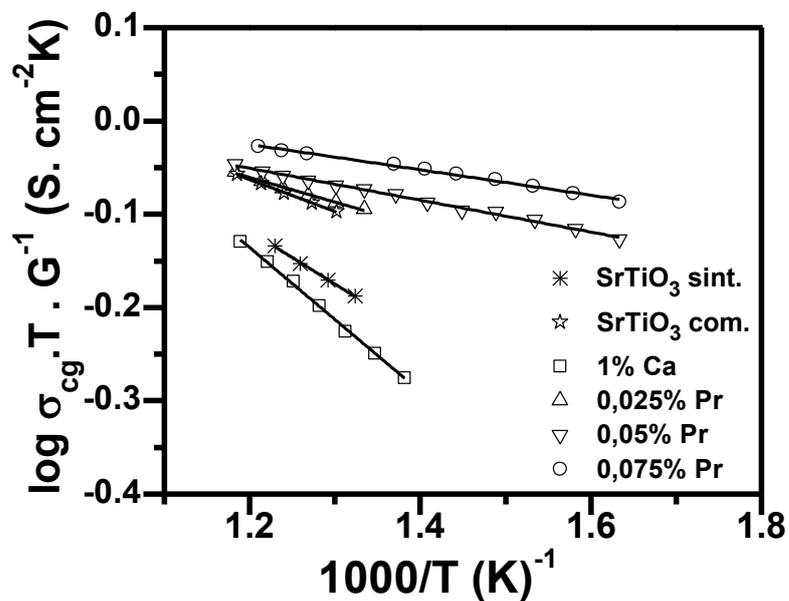


Figura 36: Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica dos contornos de grãos normalizada pelo tamanho médio de grãos das amostras de SrTiO₃, contendo 1% mol Ca, e 0,025; 0,050; e 0,075% mol Pr.

O valor mais elevado de condutividade elétrica dos contornos de grãos normalizada pelo tamanho médio de grãos foi obtido para a amostra contendo 0,075% mol Pr. Dehkordi e colaboradores [52] observaram aumento no transporte de elétrons e sugeriram que este efeito está relacionado com aumento na mobilidade dos portadores de carga, resultante da formação de uma fase rica em Pr nos contornos de grãos.

Estes resultados de medidas da condutividade elétrica evidenciam que o Pr exerce maior influência nas propriedades de transporte do que o Ca.

A Figura 37, apresenta o comportamento da permissividade elétrica com a frequência das amostras de SrTiO₃ sintetizadas, sinterizadas em diversas condições, medidas na faixa de frequência de 100 Hz-10 MHz e em temperatura ambiente (~20°C). Para todas as amostras houve um aumento significativo da permissividade elétrica em altas frequências. A amostra sinterizada a 1450°C/10 h se destaca apresentando maiores valores de permissividade elétrica, e apresenta permissividade elétrica colossal ou gigante em frequências altas (10 MHz - ~1398).

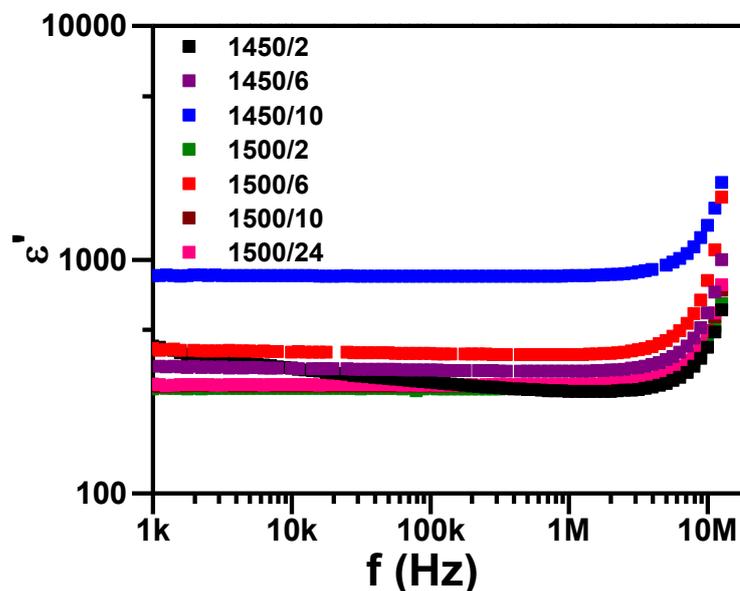


Figura 37: Variação da permissividade elétrica com a frequência para o SrTiO₃ sintetizado sinterizado em diferentes temperaturas e tempos medida na temperatura ambiente (~20°C).

Exceto para amostra sinterizada a 1450°C/2 h, as demais apresentam o mesmo comportamento, ou seja, linear numa ampla faixa de frequência. O aumento da temperatura de sinterização resultou em diminuição da permissividade elétrica do SrTiO₃. Este valor é pelo menos três vezes superior àquele normalmente encontrado para o SrTiO₃ (Tabela 3). Isto pode estar relacionado com desvio de estequiometrias e/ou com pequenas frações de contaminantes durante o processamento.

A Figura 38, apresenta a permissividade elétrica ε' das amostras de SrTiO₃ comercial, sinterizadas em diversas condições, medidas na faixa de frequência de 1 kHz-10 MHz e em temperatura ambiente.

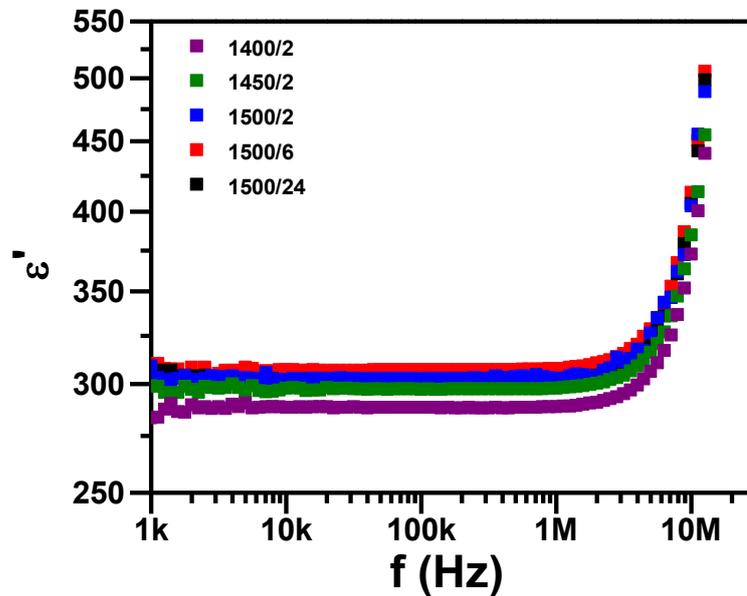


Figura 38: Variação da permissividade elétrica com a frequência do SrTiO₃ comercial sinterizado em diferentes temperaturas e tempos, medida na temperatura ambiente (~20°C).

Resultados da ε' das amostras de SrTiO₃ comercial medida em temperaturas ambiente apresentam valores similares àqueles reportados na literatura [18]. Para este material, maiores valores obtidos de ε' em toda faixa de frequência é o que foi sinterizado a 1500°C/6 h. Devido a este resultado, esta condição foi escolhida para ser utilizada na sinterização dos materiais contendo aditivos.

A Figura 39 mostra a evolução da permissividade elétrica com a frequência das amostras de SrTiO₃ comercial puro e contendo Ca como aditivo, e sinterizados em 1500°C/6 h medida em temperatura ambiente.

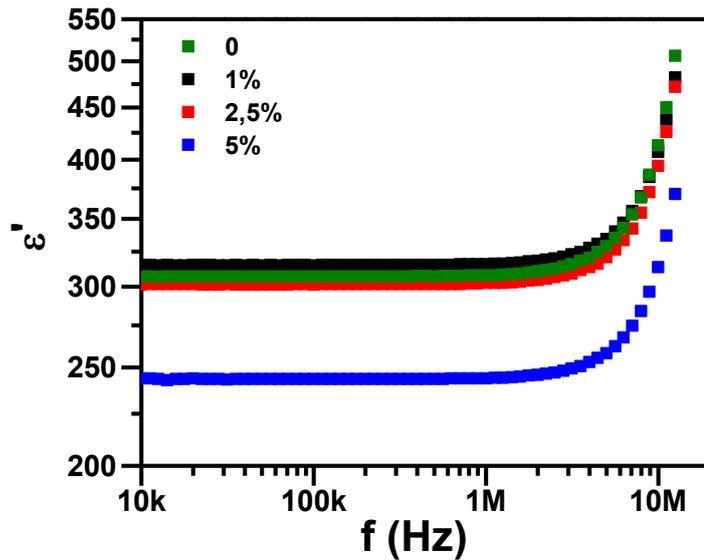


Figura 39: Variação da permissividade elétrica com a frequência do SrTiO₃ comercial puro e contendo 1; 2,5 e 5% mol Ca sinterizado a 1500°C/6 h medida na temperatura ambiente (~20°C).

É possível observar que a amostra contendo 1% mol Ca apresenta valores de permissividade elétrica levemente superiores ao do material comercial puro. E com o aumento do teor de Ca ocorre diminuição da permissividade elétrica, ou seja, a formação da fase secundária CaO/CaCO₃ é prejudicial às propriedades dielétricas do SrTiO₃. Zhang e colaboradores [48] reportaram que em temperatura ambiente, utilizando Ca no Sr_{1-x}Ca_xTiO₃, a permissividade elétrica, para pequenos valores de x diminuiu com o aumento da frequência e apresenta valores inferiores a 270. Portanto, as propriedades dielétricas se apresentam fortemente dependentes do teor de Ca.

A permissividade elétrica do SrTiO₃ comercial puro e contendo Pr como aditivo sinterizados em 1500°C/6 h em função da frequência e medida em temperatura ambiente é apresentada na Figura 40.

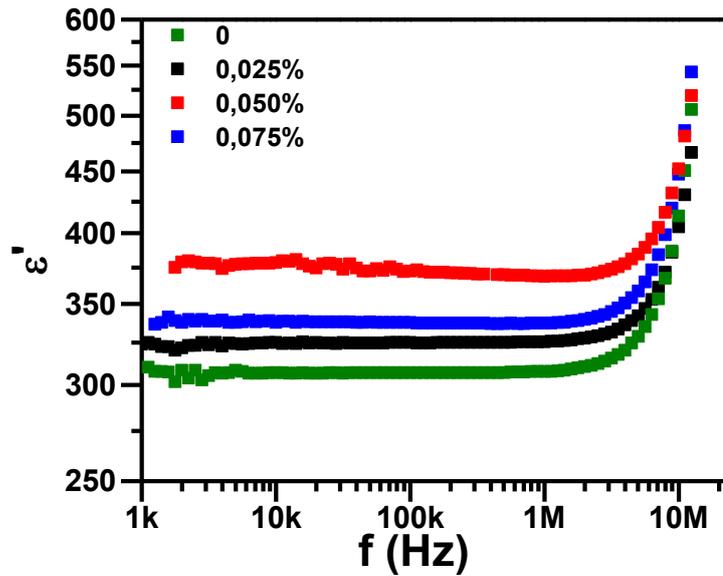


Figura 40: Variação da permissividade elétrica com a frequência do SrTiO₃ comercial contendo 0,025; 0,05; 0,075% mol Pr sinterizado a 1500°C/6 h medida na temperatura ambiente (~20°C).

De forma geral, a adição de Pr no SrTiO₃ promove aumento na permissividade elétrica do material em toda faixa de frequência medida. O valor mais elevado foi obtido para 0,075% mol Pr, analogamente ao que foi obtido para a condutividade elétrica dos contornos de grão.

Portanto, os resultados obtidos indicam que a utilização dos aditivos Ca e Pr influenciam nas propriedades dielétricas do SrTiO₃.

A Tabela 9 mostra os valores selecionados das perdas dielétricas de amostras selecionadas de SrTiO₃ puro e contendo aditivos das amostras sinterizadas a 1500°C/6 h nas frequências de 1 kHz e 10 MHz.

Tabela 8: Valores de perdas dielétricas do SrTiO₃ puro e contendo aditivos sinterizados a 1500°C/6 h.

1500°C/6 h – Temperatura ambiente (~20°C)			
SrTiO₃	ϵ	$\tan \delta$	f (Hz)
Sintetizado	415,90	0,007	1 kHz
Comercial	348,01	0,016	1 kHz
1% mol Ca	322,63	0,017	1 kHz
2,5% mol Ca	308,70	0,007	1 kHz
5% mol Ca	241,12	0,028	1 kHz
0,025% mol Pr	324,09	0,020	1 kHz
0,05% mol Pr	414,88	0,162	1 kHz
0,075% mol Pr	335,98	0,009	1 kHz

Nestas frequências as perdas dielétricas foram baixas ($\ll 1$) para todas as amostras.

5. Conclusões

- O SrTiO₃ com fase única foi obtido para todas as condições de calcinações utilizadas, inclusive a 1000°C.
- A distribuição granulométrica é bimodal para ambos os materiais.
- A calcinação em temperaturas superiores a 1000°C promove um significativo aumento no tamanho das partículas e ocorre o início da sinterização.
- A retração linear do SrTiO₃ calcinado a 1000°C inicia em 1250°C e atinge cerca de 13% até 1500°C.
- A microestrutura das amostras sinterizadas consiste de grãos poligonais com tamanho médio micrométrico, além de texturas lisas e rugosas e grãos em alto relevo.
- O tamanho médio de grãos diminui para pequenas adições de Ca e aumenta com o aumento no teor do aditivo.
- Densidades relativas próximas à teórica foram obtidas com sinterização a 1450°C. Há formação de fase não-estequiométrica em altas temperaturas de sinterização.
- Adições de Ca e Pr modificam substancialmente a microestrutura do SrTiO₃.
- Em altas frequências foi obtida a constante dielétrica colossal (≥ 1.000) para amostras sinterizadas a 1450°C/10 h.
- A adição de Ca e Pr influenciou as propriedades elétricas e dielétricas do SrTiO₃.
- Para todas as amostras as perdas dielétricas obtidas são relativamente baixas ($\ll 1$).

6. Referências Bibliográficas

- [1] M. Fujimoto, W. D. Kingery, J. Am. Ceram. Soc. 68 (1985) 169.
- [2] J.-H. Jeon, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 1045.
- [3] M. J. Hoffmann, H. Kungl, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 8 (2004) 51.
- [4] Q. X. Fu, S. B. Mi, E. Wessel, F. Tietz, J. Eur. Ceram. Soc. 28 (2008) 811.
- [5] Shao-Ju Shih, S. Lozano-Perez, D. J. H. Cockayne, J. Mater. Res. 25, (2010) 260.
- [6] B. R. Sudireddy, K. Agersted, Fuel Cells 14, (2014) 961.
- [7] M. Bäurer, D. Weygand, P. Gumbsch, M. J. Hoffmann, Scr. Mater. 61 (2009) 584.
- [8] K. C. B. Naidu, T. S. Sarmash, M. Maddaiah, P. S. Reddy, D. J. Rani, T. Subbarao, J. Aus. Ceram. Soc. 52 (2016) 95.
- [9] K. Maca, V. Pouchly, Z. Shen, Integ. Ferroel. 99 (2008) 114.
- [10] H. Chang, K. Liu, J. Mater. Res. 10 (1995) 2052.
- [11] E. Goldenberg, T. Bayrak, C. Ozgit-Akgun, A. Haider, S.A. Leghari, M. Kumar, N. Biyikli, Thin Solid Films 590 (2015) 193.
- [12] D. Shreiber, M. W. Cole, E. Enriquez, S. G. Hirsch, E. Ngo, C. Hubbard, M. Ivill, C. Chen, J. Appl. Phys. 116 (2014) 094101.
- [13] F. M. Pontes, E. R. Leite, E. J. H. Lee, E. Longo, J. A. Varela, Thin Solid Films 385 (2001) 260.
- [14] J. B. Russel, Química Geral, São Paulo: Mcgraw Hill, 1982.
- [15] H. G. Riella, CERÂMICA dos minerais à porcelana. 1.ed. São Paulo: TecArt, 2010.
- [16] Disponível em: <http://abceram.org.br/definicao-e-classificacao/>. Acesso em: 14 jul. 2016.
- [17] W. D. Callister, D. G. Rethwisch, Ciências e engenharia de materiais uma introdução. 8º ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- [18] Disponível em:
<http://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/1643/10/19741_ulsd_re487_10_Chapter2.pdf>. Acesso em: 21/07/2016.
- [19] A. Chroneos, R. V. Vovk, I. L. Goulatis, J. Alloy. Compd. 494 (2010) 190.

- [20] J. S. Reed, Principles of Ceramics Processing, 2.ed. New York: Wiley Inter. Science, 1995.
- [21] P. Dhak, P. Pramanik, S. Bhattacharya, A. Roy, S. N. Achary, A. K. Tyagi, Phys. Status Solidi B248 (2011) 1884.
- [22] E. N. S. Muccillo, Cerâmica 54 (2008) 129.
- [23] Z. Wang, M. Caon, Z. Yaon, G. Li, Z. Song, W. Hu, H. Hao, H. Liu, Z. Yu, Ceram. Int. 40 (2014) 929.
- [24] L. Amaral, M. Fernandes, A. M. R. Senos, P. M. Vilarinho, M. P. Harmer, Microsc. Microanal. 18 (2012) 123.
- [25] E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramic Society, Columbus, USA, 1964.
- [26] R. W. Rice, Ceramic Fabrication Technology, New York: Marcel Dekker, 2003.
- [27] W. Li, X. Chen, Z. Zheng, Y. Chen, Comput. Mater. Sci. 112 (2016) 107.
- [28] D. J. Kok, K. Irmischer, M. Naumann, C. Guguschev, Z. Galazka, R. Uecker, Phys. Status Solidi A 212 (2015) 1880.
- [29] G. Laurita, K. Page, S. Suzuki, R. Seshadri, Phys. Rev. B 92 (2015) 214109.
- [30] Disponível em: <http://apps-webofknowledge.ez67.periodicos.capes.gov.br/WOS_GeneralSearch_input.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&SID=3FUOZvUyL2bGhlp5UVf&preferencesSaved=>>. Acesso em: 12 jul. 2016.
- [31] T. Inoue, N. Seki, J. Kamimae, K. Eguchi, H. Arai, Solid State Ionics 48 (1991) 283.
- [32] J. Zhao, X. Wu, L. Li, X. Li, Solid-State Electronics 48 (2004) 2287.
- [33] D. J. Cumming, V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, A. V. Kovalevsky, J. A. Kilner, J. Am. Ceram. Soc., 94 (2011) 2993.
- [34] W. Luo, Z. Shen, Y. Li, Z. Wang, R. Liao, X. Gu, J. Electroceram., 31 (2013) 117.
- [35] Q. Hu, Z. Shen, Y. Li, Z. Wang, W. Luo, Z. Xie, Ceram. Int. 40 (2014) 2529.
- [36] G. Li, H. Liu, Z. Wang, H. Hao, Z. Yao, M. Cao, Z. Yu, J Mater Sci: Mater Electron 25 (2014) 4418.
- [37] A. Tkach, P. M. Vilarinho, A. Almeida, J. Phys. D: Appl. Phys. 48 (2015) 085302.

- [38] Z. Wang, M. Cao, Q. Zhang, H. Hao, Z. Yao, Z. Wang, Z. Song, Y. Zhang, W. Hu, H. Liu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 98 (2015) 476.
- [39] L. G. Escrig, M. Prades, H. Beltrán, E. Cordoncillo, N. Masó, A. R. West, *J. Am. Ceram. Soc.*, 97 (2014) 2815.
- [40] R. Muccillo, J. R. Carmo, *Mater. Sci. Forum.* 727-728 (2012) 904.
- [41] A. V. Kovalevsky, S. Populoh, S. G. Patrício, P. Thiel, M. C. Ferro, D. P. Fagg, J. R. Frade, A. Weidenkaff, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 4466.
- [42] M. Lv, Y. Xie, Y. Wang, X. Sun, F. Wu, H. Chen, S. Wang, C. Shen, Z. Chen, S. Ni, G. Liu, X. Xu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 26320.
- [43] S. Liu, X. Li, H. Ji, Q. Jia, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 24 (2013) 2005.
- [44] G. Zhao, Y. Li, H. Liu, J. Xu, H. Hao, M. Cao, Z. Yu, *J. Ceram. Proces. Research.* 13 (2012) 310.
- [45] K. A. Müller, H. Burkard, *Phys. Rev. B* 19 (1979) 3593.
- [46] B. Su, T.W. Button, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 1382.
- [47] C. Chen, H. Zhuang, X. Zhu, D. Zhang, K. Zhou, H. Yan, *J. Mater. Sci.: Mater Electron* 26 (2015) 2486.
- [48] G. Zhang, H. Liu, Z. Yao, M. Cao, H. Hao, *J. Mater. Sci.: Mater Electron* 26 (2015) 2726.
- [49] A. Durán, E. Martínez, J. A. Díaz, J. M. Siqueiros, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 104109.
- [50] C. Liu, P. Liu, J. Zhou, Y. He, L. Su, L. Cao, H. Zhang, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 094108.
- [51] X. Wang, Q. Hu, L. Li, X. Lu, *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 044106.
- [52] A. M. Dehkordi, S. Bhattacharya, T. Darroudi, J. W. Graff, U. Schwingenschlögl, H. N. Alshareef, T. M. Tritt, *Chem. Mater.* 26 (2014) 2478.
- [53] A. V. Kovalevsky, A. A. Yaremchenko, S. Populoh, A. Weidenkaff, and J. R. Frade, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 4596.
- [54] X. Wang, C. Zhang, G. Zang, S. Lv, L. Li, *J. Alloys Compd.* 637 (2015) 277.
- [55] Z. Stojanovic, S. Markovic, *Technics- New Mater.* 21 (2012) 11.
- [56] Z. Ma, H. G. Merkus, J. G.A.E. de Smet, C. Heffels, B. Scarlett, *Powder Techn.* 111 (2000) 66.

- [57] M. Ionashiro, I. Giolito, *Cerâmica* 26 (1980) 17.
- [58] I. Giolito, M. Ionashiro, *Cerâmica* 34 (1988) 163.
- [59] M. Ionashiro, *Princípios básicos de termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial*. Araraquara: Giz, 2004.
- [60] F. A. Padilha, F. Ambrozio, *Técnicas de análise microestrutural*. São Paulo: Hemus, 1985.
- [61] R. Eisberg, R. Resnick, *Física Quântica*, Rio de Janeiro: Elsevier, 1979.
- [62] H. D. Young, R. A. Freedman, *Física IV*. 10.ed. São Paulo, Pearson, 2004.
- [63] M. Knoll, E. Ruska, *Z. Physik* 78 (1932) 318.
- [64] J. I. Goldstein, H. Yakowitz, *Practical scanning electron microscopy*. New York: Plenum Press, 1975.
- [65] Apostila: Microscopia eletrônica de varredura. Professora: Ana Maria Maliska. Disponível em: <http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em: 22/07/2016.
- [66] M. I. Mendelson, *J. Am. Ceram. Soc.* 52 (1969) 443.
- [67] Notas de aula da professora Dra. Maria Cecilia Salvadori (IFUSP). Disponível em: <<http://fap.if.usp.br/~lff/Lotus/PGF5205/>>. Acesso em 18/07/2016.
- [68] J. E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Sol.* 30 (1969) 2657.
- [69] N. Bonanos, P. Pissis, J. R. Macdonald, *Characterization of Materials*, New York: John Wiley & Sons, 2012.
- [70] D. L. Chinaglia, G. Gozzi, R. A. M. Alfaro, R. Hessel, *Rev. Bras. Ens. Fís.* 30 (2008) 4504.
- [71] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Fundamentos de Física*. 4ª.ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 1996.
- [72] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*. 2ª.ed. New York: Wiley, 1968.
- [73] S. A. Howard, J. K. Yau, H. U. Anderson, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 1492.
- [74] L. Amaral, M. Fernandes, I. M. Reaney, M. P. Harmer, A. M. R. Senos, P. M. Vilarinho, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 24787.
- [75] M. Bäurer, S. -J. Shih, C. Bishop, M. P. Harmer, D. Cockayne, M. J. Hoffmann, *Acta Mater.* 58 (2010) 290.

