AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Preparação e Caracterização Microestrutural e Dielétrica da Perovsquita
 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$**

Tatiane Cristina Porfirio

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

Orientadora:

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

**São Paulo
2015**

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

Preparação e Caracterização Microestrutural e Dielétrica da Perovsquita
 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Tatiane Cristina Porfirio

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor 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
2015

Aos meus pais, Fátima e Antônio

Ao meu irmão, Marcus

E, aos meus amores, Hélio e Mariana

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original”

Albert Einstein

Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos...

à Dra. Eliana N. S. Muccillo pela orientação deste trabalho, paciência e confiança;

ao Dr. Reginaldo Muccillo pelos ensinamentos;

ao IPEN por disponibilizar seus laboratórios para o desenvolvimento deste trabalho;

ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida (142375/2011-0);

ao Laboratório de Microscopia e Microanálise do IPEN pelas imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura e análises de espectrometria de energia dispersiva;

ao Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN pelas análises de teor de carbono;

ao Prof. Dr. José Roberto Martinelli (*in memoriam*) pelos ensinamentos e conversas proveitosas.

Agradeço membros da comissão julgadora, Dr. Samuel Marcio Toffoli, Dra. Renata Ayres Rocha, Dr. Gilberto José Pereira e Dr. Fabio Coral Fonseca pelas valiosas contribuições a este trabalho;

aos colegas do Laboratório de Cerâmicas Eletroeletrônicas pelas sugestões, discussões, ajudas e momentos de descontração;

agradeço ainda...

às queridas Ana Paula M. Yamaguti e Emanuelle Z. Santos por dividirem comigo risadas, lágrimas, angustias e muitas outras coisas que apenas amigos de verdade podem compreender!

E a todos que colaboraram direta ou indiretamente para a conclusão deste trabalho.

Não poderia me esquecer das pessoas que mais amo no mundo: Fátima, Antônio, Marcus, Mariana e Hélio...obrigada por tudo! *Love you...*

Preparação e Caracterização Microestrutural e Dielétrica da Perovskita

Tatiane Cristina Porfírio

Resumo

Neste trabalho pós de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ foram preparados por reação em estado sólido e por técnicas de solução: complexação de cátions e coprecipitação dos oxalatos. Foram realizados estudos de formação de fase, densificação e propriedades dielétricas das cerâmicas sinterizadas. Para efeito comparativo, tais propriedades foram determinadas em amostras puras e contendo dissilicato de lítio (LSO) e fluoreto de lítio (LiF) como aditivos de sinterização. O principal objetivo foi verificar o efeito do uso dos diferentes aditivos de sinterização na microestrutura, densificação e propriedades dielétricas do CCTO. Os principais resultados revelaram que pós preparados por técnicas de solução apresentam fase única após calcinação em condições selecionadas. Foi verificado que os aditivos influenciam na densificação, possibilitando obter cerâmicas com 95% da densidade teórica do CCTO a 1025°C. As amostras preparadas por diferentes técnicas apresentam propriedades similares, com exceção das características microestruturais. A permissividade elétrica determinada à temperatura ambiente é da ordem de 10^4 independentemente do método de síntese. As menores perdas dielétricas foram obtidas para amostras contendo LiF como aditivo de sinterização.

Palavras-chave: CCTO, permissividade elétrica, aditivos, síntese química, perdas dielétricas

Preparation, Microstructure and Dielectric Characterization of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Perovskite

Tatiane Cristina Porfirio

Abstract

In this work the effects of the method of synthesis and sintering additives on the microstructure and dielectric properties of CCTO were investigated. Powder mixtures were prepared by the cation complexation and coprecipitation methods, and by mixing of the starting oxides, for comparison purposes. Lithium disilicate (LSO) and lithium fluoride (LiF) were used as sintering aids. The main results revealed that powders prepared by solution techniques have single phase after calcination at selected conditions. The additives were found to influence the densification allowing for obtaining high relative density ($\geq 95\%$) at 1025°C . Specimens prepared by different methods show similar properties except on microstructure features. The electric permittivity is of the order of 10^4 for all investigated specimens independent on the method of synthesis. The dielectric loss is found to be lower for specimens prepared with LiF as sintering aid.

Keywords: CCTO, electric permittivity, additives, chemical synthesis, dielectric loss

Sumário

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	vi
1. Introdução	1
2. Objetivos.....	2
3. Fundamentos teóricos.....	3
O óxido misto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)	3
Revisão Bibliográfica.....	6
Reação em Estado Sólido.....	6
CCTO puro.....	6
CCTO Contendo Aditivos	11
Técnicas de Solução	15
Capacitores e dielétricos	19
Propriedades dielétricas.....	21
Permissividade elétrica ou constante dielétrica (ϵ').....	21
Perdas dielétricas ou tangente de perdas ($\tan \delta$).....	21
Polarização dielétrica	22
Capacitância (C).....	23
Condutividade elétrica (σ).....	23
Espectroscopia de Impedância	24
Determinação dos parâmetros de propriedades dielétricas	27
4. Experimental.....	29
Materiais.....	29
Métodos.....	31
Reação em estado sólido ou mistura de óxidos (MO)	31
Complexação de cátions (CA)	34
Coprecipitação (CP)	37

Aditivos Cerâmicos	40
Técnicas de Caracterização	43
Análise Térmica.....	43
Difração de Raios X.....	43
Densidade Aparente e Densidade relativa	44
Espectroscopia de impedância.....	45
Determinação do teor de carbono.....	46
Microscopia Eletrônica de Varredura.....	46
5. Resultados e discussão.....	48
Caracterização dos pós sintetizados.....	48
Reação em Estado Sólido (MO)	48
Complexação de Cátions (CA)	50
Coprecipitação (CP)	56
Densificação e Caracterização Microestrutural das Cerâmicas Sinterizadas	59
Caracterização Dielétrica das Amostras Sinterizadas.....	68
Reação em estado sólido (MO)	68
Complexação de Cátions (CA)	86
Coprecipitação (CP)	98
6. Conclusões	110
7. Anexo I – Resultados complementares.....	111
8. Referências bibliográficas.....	116

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Figura esquemática da estrutura cristalina do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com octaedros de TiO_6 .-----	4
Figura 2. Associação em série de circuitos R//C para representar uma cerâmica dielétrica policristalina. -----	24
Figura 3. Diagrama de impedância ideal contendo três semicírculos.-----	25
Figura 4. Diagrama de impedância característico do CCTO, concordando com modelo IBLC (<i>Internal Barrier Layer Capacitance</i>)-----	26
Figura 5. Diagrama de blocos do processo de obtenção de cerâmicas por reação em estado sólido.-----	33
Figura 6. Diagrama de blocos do processo de obtenção de cerâmicas pelo método de complexação de cátions. -----	36
Figura 7. Diagrama de blocos do processo de obtenção de cerâmicas pelo método de coprecipitação. -----	39
Figura 8. Diagrama de blocos do processo de obtenção do LSO.-----	42
Figura 9. Difrátogramas de raios X dos materiais preparados por reação em estado sólido e calcinados em diferentes temperaturas e tempos.-----	48
Figura 10. Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura das partículas dos materiais preparados por reação em estado sólido (MO). Calcinação: 900°C/10 h.-----	49
Figura 11. Curvas de análise térmica diferencial (preto) e termogravimétrica (azul) da resina preparada por complexação de cátions. -----	50
Figura 12. Curvas de análise térmica diferencial (preto) e termogravimétrica (azul) do material preparado por complexação de cátions, após tratamento térmico a 250°C. -----	51
Figura 13. Difrátogramas de raios X dos materiais obtidos por complexação de cátions após tratamentos térmicos em temperaturas específicas.-----	52
Figura 14. Difrátogramas de raios X dos pós preparados pela técnica de complexação de cátions e calcinados em diferentes condições.-----	53
Figura 15. Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura das partículas do material preparado por complexação de cátions (CA) e calcinado a 900°C por 10 horas. -----	55

Figura 16. Curvas de análise térmica diferencial (preto) e termogravimétrica (azul) do pó seco preparado por coprecipitação.	56
Figura 17. Difrátogramas de raios X dos materiais tratados termicamente a 430 e 900°C.	57
Figura 18. Difrátogramas de raios X dos pós preparados por coprecipitação e calcinados em diferentes condições.	58
Figura 19. Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura das partículas do pó preparado por coprecipitação (CP) e calcinado a 800°C por 4 horas. --	59
Figura 20. Micrografia obtida em MEV da amostra padrão polida e atacada termicamente e sinterizadas a 1090°C por 12 horas.	62
Figura 21. Espectros de EDS da amostra sinterizada a 1090°C por 12 horas, onde spot 1: área branca; spot 2: área cinza escura; spot 3: área cinza clara.	63
Figura 22. Micrografias obtidas em MEV das amostras preparadas por MO, contendo LSO (esquerda) e LiF (direita), polidas e atacadas termicamente e sinterizadas a 1050°C por 12 horas.	64
Figura 23. Micrografia obtida em MEV da amostra padrão polida e atacada termicamente e sinterizada a 1090°C por 12 horas.	65
Figura 24. Micrografias obtidas em MEV das amostras preparadas por CA, contendo LSO (esquerda) e LiF (direita), polidas e atacadas termicamente e sinterizadas a 1050°C por 12 horas.	65
Figura 25. Micrografia obtida em MEV da superfície polida e atacada termicamente da amostra padrão sinterizada a 1080°C.	67
Figura 26. Micrografias obtidas em MEV das amostras preparadas por CP, contendo LSO (esquerda) e LiF (direita), polidas e atacadas termicamente e sinterizadas a 1050°C por 12 horas.	67
Figura 27. Diagramas de impedância das amostras padrão de CCTO sinterizadas em diferentes temperaturas.	69
Figura 28. Diagramas de impedância das amostras contendo LSO e sinterizados em diferentes temperaturas.	70
Figura 29. Diagramas de impedância amostras contendo LiF e sinterizadas em diferentes temperaturas.	71
Figura 30. $-Z''$ em função da frequência das amostras padrão sinterizadas em diferentes temperaturas. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$	73

Figura 31. $-Z''$ em função da frequência das amostras contendo LSO e sinterizadas em diferentes temperaturas. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$. -----	73
Figura 32. $-Z''$ em função da frequência, das amostras contendo LiF e sinterizadas em diferentes temperaturas. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$. -----	73
Figura 33. Permissividade elétrica em função da frequência de medida das amostras padrão. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$.-----	75
Figura 34. Permissividade elétrica em função da frequência de medida das amostras contendo LSO. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$.-----	75
Figura 35. Permissividade elétrica em função da frequência de medida das amostras contendo LiF. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$.-----	75
Figura 36. Perdas dielétricas em função da frequência de medida, das amostras padrão. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$.-----	77
Figura 37. Perdas dielétricas em função da frequência de medida das amostras contendo LSO. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$.-----	77
Figura 38. Perdas dielétrica em função da frequência de medida das amostras contendo LiF. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$.-----	77
Figura 39. Permissividade elétrica em função da temperatura de medida das amostras padrão. Frequência de medida = 1 kHz. -----	81
Figura 40. Permissividade elétrica em função da temperatura de medida das amostras contendo LSO. Frequência de medida = 1 kHz. -----	81
Figura 41. Permissividade elétrica em função da temperatura de medida das amostras contendo LiF. Frequência de medida = 1 kHz. -----	81
Figura 42. Perdas dielétricas em função da temperatura de medida das amostras padrão. Frequência de medida = 1 kHz. -----	83
Figura 43. Perdas dielétricas em função da temperatura de medida das amostras contendo LSO. Frequência de medida = 1 kHz. -----	83
Figura 44. Perdas dielétricas em função da temperatura de medida das amostras contendo LiF. Frequência de medida = 1 kHz. -----	83
Figura 45. Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras padrão.--	84
Figura 46. Diagramas de impedância das amostras padrão e sinterizadas em diferentes temperaturas. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$. -----	86
Figura 47. Diagramas de impedância das amostras contendo LSO e sinterizadas em diferentes temperaturas. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$. -----	87

Figura 48. Diagramas de impedância das amostras contendo LiF e sinterizadas em diferentes temperaturas. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$. -----	88
Figura 49. $-Z''$ em função da frequência das amostras padrão e sinterizadas em diferentes temperaturas. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$. -----	89
Figura 50. $-Z''$ em função da frequência das amostras contendo LSO e sinterizadas em diferentes temperaturas. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$. -----	89
Figura 51. $-Z''$ em função da frequência, das amostras contendo LiF e sinterizadas em diferentes temperaturas. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$. -----	89
Figura 52. Permissividade elétrica em função da frequência de medida das amostras padrão. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$. -----	91
Figura 53. Permissividade elétrica em função da frequência de medida das amostras contendo LSO. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$. -----	91
Figura 54. Permissividade elétrica em função da frequência de medida das amostras contendo LiF. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$. -----	91
Figura 55. Perdas dielétricas em função da frequência de medida, das amostras padrão. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$. -----	93
Figura 56. Perdas dielétricas em função da frequência de medida, das amostras contendo LSO. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$. -----	93
Figura 57. Perdas dielétricas em função da frequência de medida, das amostras contendo LiF. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$. -----	93
Figura 58. Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras padrão. --	95
Figura 59. Diagramas de impedância das amostras padrão preparadas por CP e sinterizadas em diferentes temperaturas. -----	98
Figura 60. Diagramas de impedância das amostras preparadas por CP e sinterizadas em diferentes temperaturas contendo LSO. -----	99
Figura 61. Diagramas de impedância das amostras preparadas por CP e sinterizadas em diferentes temperaturas contendo LiF. -----	100
Figura 62. $-Z''$ em função da frequência das amostras padrão preparadas por CP. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$. -----	101
Figura 63. $-Z''$ em função da frequência das amostras contendo LSO. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$. -----	101
Figura 64. $-Z''$ em função da frequência das amostras contendo LiF. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$. -----	101

Figura 65. Permissividade elétrica em função da frequência de medida das amostras padrão. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$.-----	103
Figura 66. Permissividade elétrica em função da frequência de medida das amostras contendo LSO. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$.-----	103
Figura 67. Permissividade elétrica em função da frequência de medida das amostras contendo LiF. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$.-----	103
Figura 68. Perdas dielétricas em função da frequência de medida das amostras padrão. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$.-----	105
Figura 69. Perdas dielétricas em função da frequência de medida das amostras contendo LSO. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$.-----	105
Figura 70. Perdas dielétricas em função da frequência de medida das amostras contendo LiF. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$.-----	105
Figura 71. Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras padrão.	107
Figura 72. Distribuição de tamanhos de grãos das amostras preparadas por MO.	112
Figura 73. Distribuição de tamanho de grãos das amostras preparadas por CA.	--113
Figura 74. Distribuição de tamanho de grãos das amostras preparadas por CP.	--114
Figura 75. Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras preparadas por diferentes técnicas, contendo 0,5% em mol de LSO e sinterizadas em diferentes temperaturas.-----	115
Figura 76. Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras preparadas por diferentes técnicas, contendo 0,5% mol de LiF e sinterizadas em diferentes temperaturas.-----	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Especificações dos materiais utilizados.	30
Tabela 2. Teores de carbono residual nos materiais preparados por complexação de cátions e calcinados em diferentes temperaturas.	54
Tabela 3. Valores de densidade relativa das amostras preparadas por diferentes técnicas.	60
Tabela 4. Valores de densidade relativa das amostras preparadas por diferentes técnicas e contendo diferentes concentrações de LSO.	60
Tabela 5. Valores de densidade relativa das amostras preparadas por diferentes técnicas e contendo diferentes concentrações de LiF.	60
Tabela 6. Permissividade elétrica (ϵ') e perdas dielétricas ($\tan \delta$) das amostras padrão.	79
Tabela 7. Permissividade elétrica (ϵ') e perdas dielétricas ($\tan \delta$) das amostras contendo LSO.	79
Tabela 8. Permissividade elétrica (ϵ') e perdas dielétricas ($\tan \delta$) das amostras contendo LiF.	79
Tabela 9. Permissividade elétrica (ϵ') e perdas dielétricas ($\tan \delta$) das amostras padrão.	94
Tabela 10. Permissividade elétrica (ϵ') e perdas dielétricas ($\tan \delta$) das amostras contendo LSO.	94
Tabela 11. Permissividade elétrica (ϵ') e perdas dielétricas ($\tan \delta$) das amostras contendo LiF.	94
Tabela 12. Permissividade elétrica (ϵ') e perdas dielétricas ($\tan \delta$) das amostras padrão.	106
Tabela 13. Permissividade elétrica (ϵ') e perdas dielétricas ($\tan \delta$) das amostras contendo LSO.	106
Tabela 14. Permissividade elétrica (ϵ') e perdas dielétricas ($\tan \delta$) das amostras contendo LiF.	106
Tabela 15. Valores de densidade relativa (D_r), permissividade elétrica (ϵ'), perdas dielétricas ($\tan \delta$) e capacitância (C) das amostras padrão sinterizadas a 1090°C por 12 horas.	109

Tabela 16. Valores de densidade relativa (D_r), permissividade elétrica (ϵ'), perdas dielétricas ($\tan \delta$) e capacitância (C) das amostras contendo LSO sinterizadas a 1000°C por 12 horas.----- 109

Tabela 17. Valores de densidade relativa (D_r), permissividade elétrica (ϵ'), perdas dielétricas ($\tan \delta$) e capacitância (C) das amostras contendo LiF sinterizadas a 1000°C por 12 horas.----- 109

1. INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos tem grande importância na indústria eletroeletrônica devido a características como durabilidade e estabilidade quando expostos a condições extremas. Relações entre estrutura, carga, orbital e spin podem levar a propriedades semicondutoras, dielétricas, ferroelétricas e supercondutoras. Desta forma, óxidos simples ou compostos podem atuar em dispositivos como sensores, atuadores, transdutores, varistores, entre outros.

A tecnologia de capacitores cerâmicos compreende uma variedade de produtos baseados em materiais dielétricos destinados à armazenagem de energia elétrica, fazendo com que tais componentes sejam de extrema importância na indústria eletrônica. Para aplicações em dispositivos de memória de acesso volátil ou como supercapacitores, uma das principais propriedades que tais materiais devem possuir é elevada permissividade elétrica (ou constante dielétrica) ϵ' (acima de 10^3) além de serem estáveis em um amplo intervalo de temperatura [1].

Nas últimas décadas o titanato de bário (BaTiO_3) tem sido amplamente utilizado na fabricação de capacitores cerâmicos devido à sua elevada permissividade elétrica, aproximadamente 4.000 medida a 20°C . Entretanto, uma permissividade elétrica superior a 1.000 tem sempre sido associada com propriedades ferroelétricas ou relaxoras sendo que os materiais, neste caso, exibem momento de dipolo mesmo na ausência de campo elétrico externo aplicado. Assim, a permissividade elétrica apresenta um ponto de máximo em função da temperatura. Esta dependência da permissividade elétrica com a temperatura é indesejável para muitas aplicações.

O óxido misto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, conhecido como CCTO, apresenta valores de permissividade elétrica da ordem de 10^3 e, desde sua descoberta, diversos estudos foram conduzidos tanto do ponto de vista teórico quanto experimental, suportando a proposição de um mecanismo baseado em fatores extrínsecos para sua resposta dielétrica em materiais policristalinos [2-7]. Alguns estudos mostraram que as propriedades elétricas do CCTO não estão relacionadas com mudanças de fase ou na estrutura cristalina, mas sim à presença de contornos de grãos nas cerâmicas policristalinas [2], e com contornos de maclas em monocristais [8], descartando uma

contribuição intrínseca para este fenômeno. Além disso, fatores como mudanças na estequiometria do material, estado de oxidação e segregação do Cu podem interferir nas propriedades dielétricas do CCTO.

Desta forma, estudos têm sido realizados visando elucidar a relação existente entre as características microestruturais e a permissividade elétrica (colossal ou gigante, como é chamada) do CCTO. Apesar disto, alguns autores [9] afirmam que o conhecimento atual ainda é insuficiente para discernir quais fatores relevantes podem ser relacionados com a permissividade elétrica no CCTO. A hipótese mais suportada atualmente consiste na formação de uma microestrutura heterogênea contendo grãos semicondutores e contornos de grãos isolantes, consistente com o modelo *Internal Barrier Layer Capacitance (IBLC)* [10, 11].

2. OBJETIVOS

Com base nas informações fornecidas, o principal objetivo é determinar os efeitos das técnicas de síntese por reação em estado sólido, complexação de cátions e coprecipitação, assim como a introdução de aditivos de sinterização a base de lítio, como o dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -LSO) e o fluoreto de lítio (LiF), na densificação, na microestrutura e nas propriedades dielétricas do CCTO.

A originalidade deste trabalho de doutorado está na utilização do método de síntese por complexação de cátions, e de aditivos de sinterização como LSO e LiF, já que, tanto o método de síntese quanto o uso de aditivos tem grande influência na estrutura cristalina e nas propriedades microestruturais e dielétrica dos materiais sinterizados.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo serão descritas algumas das principais propriedades e características específicas dos materiais de interesse. Será feita também uma breve revisão bibliográfica dos trabalhos publicados no tema. Por fim, será feita uma descrição sucinta do método de medida utilizado para o cálculo das propriedades dielétricas do titanato de cálcio e cobre.

O óxido misto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)

No trabalho pioneiro publicado em 2000 por Subramaniam [12], são relatadas as características estruturais e dielétricas do óxido misto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, genericamente conhecido como CCTO, que apresenta permissividade elétrica próxima a 10^3 na temperatura ambiente. A família de composições do tipo $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ já era conhecida desde 1967 [13] e, em 1979 [14] as estruturas cristalinas já haviam sido bastante estudadas, mas as propriedades dielétricas só se tornaram conhecidas mais tarde [8, 12, 15].

A estrutura cristalina do CCTO é descrita como sendo uma perovsqita distorcida, com átomos de oxigênio formando octaedros inclinados a 141° , e átomos de titânio no centro dos octaedros. Os átomos de cálcio formam uma estrutura cúbica de corpo centrado (grupo espacial $Im\bar{3}$) com átomos de cobre localizados no centro das arestas e das faces [15, 16]. O parâmetro de rede é igual a 0,7391 nm [12].

A figura 1 mostra a estrutura cristalina do CCTO com destaque aos octaedros de TiO_6 .

Figura 1. Figura esquemática da estrutura cristalina do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com octaedros de TiO_6 [17].

A inclinação dos octaedros TiO_6 altera a coordenação dos cátions no sítio A (Ca e Cu), resultando num ambiente planar quadrado para o Cu (coordenação = 4) e icosaedral (coordenação = 12) para o Ca. A distância Cu-O não apresenta variação com a temperatura, na região de -220°C até a temperatura ambiente devido a alta rigidez destas ligações [17]. A distância esperada para a ligação Ca-O no CCTO é de $2,72 \text{ \AA}$, muito maior que aquela observada ($2,61 \text{ \AA}$) [17], devido à compressão dos cátions na posição A causada pela distorção dos octaedros.

A cela unitária cúbica de corpo centrado está relacionada com a estrutura perovskita ideal de fórmula geral ABO_3 , com íons de Ca^{2+} e Cu^{2+} ocupando o sítio A, e íons Ti^{4+} em posições centrossimétricas em sítios octaédricos.

Como mencionado anteriormente, estudos de difração de raios X e nêutrons mostraram que as propriedades elétricas do CCTO não estão relacionadas com mudanças de fase ou na estrutura cristalina [12, 15], mas sim com os contornos de grão.

Do ponto de vista físico, os contornos de grão em uma cerâmica policristalina constituem heterogeneidades estruturais e composicionais, que provocam variações no nível de Fermi próximo aos contornos de grão, o que dá origem a uma barreira de

potencial, que está associada a uma distribuição dupla de cargas espaciais. Do ponto de vista químico, os contornos de grão constituem descontinuidades na estrutura cristalina dos grãos, que podem apresentar distinções em composição, orientação e estrutura em relação à matriz. Além disso, do ponto de vista de engenharia de materiais, os contornos de grão constituem regiões energeticamente favoráveis ao acúmulo de imperfeições (segregação de impurezas e dopantes, desvios de estequiometria, etc.) e fases secundárias (poros, fases cristalinas com composição diferente da matriz e fases amorfas).

Shao e colaboradores [18] relataram que a estequiometria do Cu tem função determinante na permissividade elétrica do CCTO. O estado de oxidação do cátion Cu foi também apontado como fator fundamental para a resposta elétrica do CCTO [19], já que a microestrutura deste é fortemente afetada pela deficiência ou excesso de Cu no material.

Em muitas perovskitas do tipo $ACu_3Ti_4O_{12}$ existem defeitos tais como vacâncias de cátions e ânions. Vacâncias de cátions são prováveis devido à presença de elementos voláteis, como o cobre no CCTO. Defeitos em estruturas do tipo perovskita são muito complexos como consequência de modificações dos diferentes sítios da rede cristalina [20]. Fang [21] mostrou a existência de domínios dentro dos grãos com morfologia tipo terraço e bordas claramente definidas. Zhang e colaboradores [22] discutiram sobre a origem da morfologia desses domínios, gerados pelo crescimento de cristais rodeados por discordâncias em espiral.

Desta forma, estudos têm sido realizados visando correlacionar características microestruturais e permissividade elétrica do CCTO.

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será realizada uma revisão bibliográfica relacionada ao CCTO e à investigação de suas propriedades dielétricas. Esta revisão será dividida em duas partes, a primeira entre materiais preparados pela técnica de reação em estado sólido e a segunda, abordando técnicas de solução. É importante ressaltar que serão descritos alguns poucos trabalhos frente ao número de publicações, mas que representa a evolução no conhecimento deste material e, principalmente, dos parâmetros experimentais que influenciam sua microestrutura e propriedades dielétricas.

Vale ressaltar que os valores de permissividade elétrica e perdas dielétricas foram obtidos na temperatura ambiente e na frequência de 1 KHz, com exceção daquelas em que as condições são mencionadas no texto.

Reação em Estado Sólido

CCTO puro

Subramanian, Li, Duan, Reisner e Sleight [12] publicaram em 2000 um trabalho sobre estudos realizados em óxidos tipo $\text{ACuTi}_4\text{O}_{12}$, destacando o comportamento do CCTO, que apresenta permissividade elétrica a 1 kHz de aproximadamente 12.000 e é praticamente constante desde a temperatura ambiente até 300°C. Os compostos utilizados no trabalho foram preparados pelo método convencional, calcinados a 900 – 1000°C por 8 horas, compactados e sinterizados a 1000 – 1200°C por 20 horas. Medidas elétricas foram feitas na faixa entre 25 e 500°C. Os autores observaram que a permissividade elétrica do CCTO tende a diminuir com o aumento da frequência. Alguns valores importantes determinados na temperatura ambiente e frequência de 100 kHz foram: permissividade elétrica relativa de 10.286, tangente de perda de 0,067 e parâmetros de rede $a = 7,391 \text{ \AA}$. Os autores concluíram que apesar da possibilidade de relacionar a permissividade elétrica do CCTO com a estrutura atômica, havia suspeita que esta estivesse

relacionada com a microestrutura. Outro fator importante citado foi que a diminuição na quantidade estequiométrica do cobre na cerâmica resultou na diminuição da permissividade elétrica, porém esta permaneceu da ordem de 10^3 .

Bender e Pan [23] em 2005 realizaram um estudo sobre a influência do processo de moagem dos pós nas propriedades dielétricas do CCTO. Amostras padrão foram preparadas por mistura de óxidos, calcinadas a 960°C em 3 etapas de 8 horas cada, compactadas e sinterizadas a 1100°C por 3 horas. Os resultados obtidos para estas amostras foram permissividade elétrica de aproximadamente 11.700 e perdas dielétricas de 0,047. No caso das amostras que passaram por processo de moagem, aos pós precursores foram adicionados dispersantes e surfactantes e moídos em moinho de alta energia. O pó foi seco a 90°C e calcinados entre 930 e 1000°C por tempos entre 4 e 8 horas. A sinterização foi realizada em temperaturas entre 990 e 1100°C . Para as amostras moídas e preparadas nas mesmas condições das amostras padrão, a permissividade elétrica chegou a valores próximos de 100.000, os quais os autores afirmam estar dentro da faixa de resultados obtidos por outros autores, que variou de 478 a 300.000 [34, 35]. Já para amostras sinterizadas a 990 e 1050°C , a permissividade elétrica passou de 714 para 82.450 e as perdas dielétricas de 0,014 para 0,98. O aumento nestes parâmetros também ocorreu quando se aumentou o tempo de patamar de sinterização das amostras. Os autores relataram ainda que a densidade e o tamanho médio de grãos não exerceram grande influência nas propriedades dielétricas dos materiais em estudo, portanto a relação entre tamanho de grãos e permissividade elétrica não foi observada. Concluíram então que o fator principal que influencia as propriedades dielétricas do CCTO é a formação de defeitos.

No ano de 2006, Fang e colaboradores [24] publicaram um estudo sobre os efeitos da estequiometria de Cu na microestrutura, estabilidade e resposta dielétrica do CCTO. Composições contendo diferentes quantidades de Cu (2,9; 3; 3,1 mols) foram preparadas pelo método convencional de mistura de óxidos e calcinadas a 950°C por 2 horas. As pastilhas foram sinterizadas a 1065°C por diferentes tempos. Os autores notaram que a presença de íons Cu nos contornos de grãos favoreceu a densificação, promoveu o crescimento anormal de grãos e aumentou a resistividade nos contornos de grãos. Teores inferiores de Cu na estrutura cristalina acarretaram em menores valores. A resposta dielétrica foi descrita pelo modelo *brick-layer*, que é

basicamente determinado pela espessura e condutividade dos domínios e dos contornos de grãos.

No ano de 2007, Mohamed, Hutagalung, Ain, Deraman e Ahmad [25] prepararam pós de CCTO por reação em estado sólido e estudaram sua microestrutura e propriedades elétricas. Estes pós foram calcinados a 900°C por 12 horas. Sinterizações foram feitas entre 950 e 1050°C por períodos de 3 a 24 horas. As amostras sinterizadas a 1050°C por 12 e 24 horas apresentaram indícios de formação de fase líquida e crescimento anormal de grãos. Nestas amostras, notou-se ainda a existência de fase secundária (Cu_2O). Amostras sinterizadas a 1000 e 1030°C por 12 horas se mostraram densas e distribuição estreita de tamanhos de grãos. O mesmo foi observado para as pastilhas sinterizadas a 1040°C por 3, 6 e 10 horas.

Wang, Kao, Lin, Chen e Weng [26] obtiveram pós de CCTO pela técnica de reação em estado sólido e realizaram um estudo da microestrutura e das propriedades elétricas da cerâmica. Os pós foram calcinados a 900 e 1100°C, os quais não foram observadas fases secundárias. As pastilhas compactadas foram sinterizadas a 1100°C por patamares entre 3 e 48 horas. Os autores observaram que o tamanho de grãos aumentou com o aumento do tempo de patamar de sinterização, chegando a 50 μm para as amostras sinterizadas a 1100°C por 48 horas. Explicaram que a condutividade das cerâmicas sinterizadas em diferentes tempos estaria dentro do intervalo de condução de materiais semicondutores e que, quanto mais longo o tempo de patamar, maior a densidade de vacâncias de oxigênio, ou seja, maior a formação de defeitos. Concluíram que a constante e perdas dielétricas aumentam com o aumento do tempo de patamar e que as propriedades do CCTO são dependentes do tamanho de grãos e dos contornos de grãos. Por fim, os autores concluíram que a elevada permissividade elétrica poderia estar relacionada ao aumento de cargas na interface de interação entre os grãos semicondutores e os contornos de grãos isolantes, o que resultaria na polarização interfacial.

Ferrarelli e colaboradores [10] publicaram, em 2009, um estudo sobre a origem da permissividade elétrica gigante do CCTO em monocristais e cerâmicas policristalinas. Os autores observaram que os fatores responsáveis pelas propriedades dielétricas do CCTO na faixa de radio frequência e em temperatura

ambiente são diferentes nos casos de monocristais e cerâmicas policristalinas. Para os monocristais, tais propriedades são atribuídas ao contato de um eletrodo ao material semicondutor. Este é um fenômeno bastante conhecido, onde barreiras de Schottky se desenvolvem na interface amostra/eletrodo devido à diferença nos níveis de Fermi da amostra e do eletrodo metálico. No caso das cerâmicas policristalinas, estas são atribuídas ao mecanismo IBLC (*Internal Barrier Layer Capacitance*) associado com grãos semicondutores e contornos de grãos isolantes. Os autores citaram trabalhos nos quais técnicas como espectroscopia de impedância e microscopia eletrônica de varredura por sonda evidenciaram que o CCTO é um material eletricamente heterogêneo.

Kwon e colaboradores [27] variaram as quantidades estequiométricas do Cu e do Ti no CCTO a fim de verificar sua influência nas propriedades das cerâmicas sinterizadas. Pós de $\text{CaCu}_{3+x}\text{Ti}_{4+y}\text{O}_{12}$ ($x = +0,06, 0$ e $-0,06$; $y = +0,08, 0$ e $-0,08$) foram preparados por reação em estado sólido. Notou-se que quando houve excesso de Cu e Ti houve a formação de fase secundária (Cu_2O) e a permissividade elétrica apresentou valores mais baixos comparados àqueles da composição padrão. Enquanto que composições deficientes em Cu e Ti não apresentaram fases secundárias e com isso, melhores resultados de permissividade elétrica juntamente com baixas perdas em baixas frequências e temperatura ambiente. Os autores concluíram que as baixas perdas dielétricas em amostras com deficiência de cobre e titânio foram resultado do aumento da resistividade nos contornos de grãos.

Li, Xue, Hao, Xue e Chen [28] prepararam pós de CCTO por reação em estado sólido e estudaram os efeitos da temperatura de calcinação nas propriedades dielétricas. Difratogramas de raios X dos pós calcinados a 950°C evidenciaram fases secundárias (CaTiO_3 , CuO e TiO_2), e essas fases tenderam a diminuir até a temperatura de calcinação de 1000°C . Para pós calcinados a 1050°C , ainda houve a ocorrência de picos de CaTiO_3 devido a volatilização de CuO . Para amostras sinterizadas a 1080°C por 10 horas, notou-se que as fases secundárias foram eliminadas, com exceção daquelas preparadas a partir de pós calcinados a 1050°C . Medidas elétricas mostraram que quanto menor a temperatura de calcinação, maior a permissividade elétrica.

Felix, Orlandi e Varela [29] obtiveram cerâmicas por reação em estado sólido, com fase única e elevada permissividade elétrica. Os autores explicaram que o

mecanismo de condução nos contornos de grãos está associado a fenômenos do tipo Schottky (baseado na simetria entre a camada de depleção e a camada de cargas negativas localizada nos contornos de grãos), concordando com o modelo *IBLC*.

Fan, Zheng e Peng [30] prepararam CCTO por mistura de óxidos e obtiveram pós de fase única calcinando o material a 960°C por 2 horas. As cerâmicas foram sinterizadas ao ar em duas etapas, aquecendo o material a temperaturas entre 1025 e 1100°C e, em seguida resfriando rapidamente até 960°C onde permaneceram por 10 horas. Os autores relataram que, como esperado, as cerâmicas apresentaram microestrutura homogênea com contornos de grãos bem definidos. As cerâmicas sinterizadas em temperaturas mais elevadas apresentaram os maiores tamanhos de grãos, e a variação nos parâmetros de rede com o aumento da temperatura foi associada com o aumento da concentração de vacâncias de oxigênio. Os valores de permissividade elétrica das cerâmicas aumentaram de 3.200 para 6.700 com o aumento da temperatura de sinterização. Os autores concluíram que os polarons induzidos por vacâncias de oxigênio são responsáveis tanto pela condutividade quanto pelo processo de relaxação.

Yuan, Luo e Wang [31] investigaram o efeito do CuO como fase secundária nas propriedades dielétricas do CCTO. As amostras foram sinterizadas a 975 e 1000°C e submetidas a medidas de difração de raios X. Ambas apresentaram picos de difração correspondentes à fase tipo perovskita do CCTO, no entanto aquela sinterizada a 1000°C apresentou picos relativos ao CuO. Estes picos não foram mais detectados após polimento da superfície das amostras, indicando que a fase secundária estava depositada na superfície das amostras. Espectros de EDS mostraram que a fase líquida formada durante a sinterização é rica em Cu, e que esta só existia nas amostras sinterizadas a 1000°C. Esta mesma fase líquida foi responsável pelo aumento do tamanho médio de grãos na cerâmica. Quanto as propriedades dielétricas, os autores ressaltaram que a relaxação a altas frequências (aproximadamente 1 MHz), tanto na permissividade elétrica quanto nas perdas dielétricas, corresponde à típica relaxação dielétrica tipo Debye (Polarização de Maxwell-Wagner), que é causada pela polarização de cargas espaciais nas regiões de interface. Os autores concluíram que a fase secundária rica em CuO diminui a

espessura dos contornos de grãos, acarretando no aumento da permissividade elétrica da cerâmica.

CCTO Contendo Aditivos

Capsoni, Bini, Massarotti, Chiodelli, Mozzatic e Azzoni [32] estudaram os efeitos da dopagem com diferentes cátions em substituição ao Ca e Ti na estrutura do CCTO, bem como a segregação do CuO nas propriedades dielétricas das cerâmicas sinterizadas. Os pós foram preparados por reação em estado sólido. Foram preparados pós de CCTO com sua estequiometria padrão e pós contendo diferentes frações de dopantes, de acordo com as seguintes relações estequiométricas: $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-y}\text{B}_y\text{O}_{12}$, onde: A = La, Sr e x = 0,02 e 0,05; B = V, Cr, Mn, Ni, Fe, Co e y = 0,08 e 0,20. Os pós foram calcinados a 1000°C por 21 horas, compactados e sinterizados a 1050°C por 16 horas. Todas as amostras apresentaram a fase cúbica característica do CCTO, porém amostras contendo Cr, Fe, Co e Ni apresentaram fases secundárias (CuO e CaTiO_3). Os autores notaram que as substituições catiônicas e a segregação de CuO não influenciaram significativamente na capacitância específica das cerâmicas e que com o aumento do teor dos dopantes e a presença de CuO segregado nos contornos de grãos, houve também o aumento na permissividade elétrica das amostras, com exceção daquelas contendo Fe. Os autores concluíram que os elevados valores de permissividade elétrica estariam associados aos contornos de grãos e que os elétrons seriam responsáveis pelo transporte de cargas no material. A energia de ativação calculada para os contornos de grãos ficou entre 0,54 e 0,76 eV.

Goswami e Sin [33] publicaram um trabalho no ano de 2010, relatando a utilização de P_2O_5 como aditivo de sinterização no CCTO. Os autores utilizaram quantidades entre 0 e 5% em massa de P_2O_5 no CCTO preparado pelo método convencional de mistura de óxidos e sinterizados a 1000°C. As amostras mais densas foram obtidas utilizando-se 1% em massa do aditivo, que foi responsável pela formação de fase líquida, promovendo melhor densificação na cerâmica a 1000°C por 40 horas. Para quantidades superiores do aditivo, houve brusca queda

nos valores de densidade e formação de fases secundárias. A permissividade elétrica aproximadamente 40.000.

Yuan [34] investigou o efeito da adição de PVA (álcool polivinílico) nas propriedades do CCTO. Ao pó sintetizado por rota de solução foi adicionado 4% em massa de PVA. As pastilhas compactadas foram sinterizadas a 1000°C por 40 horas. Para efeito de comparação, foram produzidas amostras nas mesmas condições, porém sem adições de PVA. O autor mostrou que adições de PVA controlaram a quantidade de fases secundárias nos contornos de grãos. A resistividade elétrica e a energia de ativação foram menores nas amostras contendo PVA como ligante. Já os valores de capacitância foram significativamente mais elevados. O autor concluiu ainda que fases ricas em Cu desempenharam grande papel nas propriedades dielétricas do CCTO, resultando na diminuição da permissividade elétrica do material.

Yang e colaboradores [35] realizaram um estudo sobre adições de Sr ao CCTO. Os pós foram obtidos por reação em estado sólido, obtendo assim CSCTO. Notou-se que pequenas adições de Sr^{2+} não promoveram grandes mudanças na estrutura do CCTO, porém para frações acima de 0,2%, houve a formação da fase secundária SrTiO_3 . Adições de 0,1% de Sr resultaram em cerâmicas com permissividade dielétrica de 71.153 e baixas perdas dielétricas, 0,022. Por meio da espectroscopia de impedância, foi possível observar que as cerâmicas de CSCTO são eletricamente heterogêneas, apresentando grãos semicondutores e contornos de grãos isolantes, da mesma forma que o CCTO.

Rubia, Leret, Frutos e Fernández [36] publicaram em 2012 um trabalho onde investigaram o efeito da rota de síntese na microestrutura e propriedades dielétricas das cerâmicas de CCTO. Os pós foram preparados por duas rotas distintas: por reação em estado sólido e pela técnica chamada de sinterização por reação. Os materiais de partida foram moídos em moinho de bolas. O pó resultante foi seco e peneirado. Para a técnica de reação em estado sólido, as etapas seguintes à moagem foram: calcinação, a 900°C por 12 horas, seguida das adições de 3% em massa de PVA e 0,3% de PEG (polietileno glicol), compactação e sinterização a 1100°C por 32 horas. Para o pó preparado pelo método da sinterização por reação, as etapas seguintes ao processo de moagem foram compactação e sinterização a 1100°C por 32 horas. As densidades das amostras sinterizadas foram acima de 4,8

g.cm^{-3} , correspondente a 95% da densidade teórica do material e, em nenhuma das amostras foram detectadas fases secundárias quando analisados os difratogramas de raios X das pastilhas sinterizadas. Por microscopia eletrônica de varredura, notou-se que a microestrutura das amostras analisadas era bastante similar. Ambas as técnicas resultaram em cerâmicas com distribuição bimodal de tamanho de grãos, mais evidente nas amostras provenientes de reação em estado sólido. Em ambas também se notou a presença de Cu na região intergranular. Os autores explicam que a segregação preferencial de Cu na superfície dos grãos ocorre devido à distribuição não homogênea de oxigênio na superfície e interior da amostra. Os valores de permissividade dielétrica encontrados foram $6,6 \times 10^4$ e $2,4 \times 10^4$ para pastilhas provenientes de sinterização por reação e reação em estado sólido respectivamente. Para ambas, as perdas foram abaixo de 0,1. Os autores concluíram que por meio da caracterização microestrutural, é possível deduzir que a resposta dielétrica está relacionada tanto à microestrutura quanto à fase rica em Cu nas regiões intergranulares, e que, de acordo com o modelo *IBLC (Internal Barrier Layer Capacitance)*, a permissividade elétrica efetiva é diretamente proporcional ao tamanho médio de grãos e inversamente proporcional a espessura dos contornos de grãos.

Em 2013, Makcharoen e Tunkasiri [37] publicaram um trabalho sobre a microestrutura e propriedades dielétricas do CCTO puro e dopado com diferentes porcentagens molares de Te (0,5 a 2%). O material de partida foi preparado por mistura de óxidos e calcinado a 900°C por 12 horas. As cerâmicas foram sinterizadas a 1100°C por 4 horas. Os autores observaram que o parâmetro de rede foi maior quanto maior a porcentagem de aditivo utilizado, indicando que parte do Te entrou em solução sólida. A introdução do aditivo também acarretou em grande diminuição do tamanho de grãos, onde o tamanho médio dos grãos do CCTO puro reduziu de $20,4 \mu\text{m}$ para $2,5 \mu\text{m}$ (CCTO + 1% mol Te). No caso das cerâmicas de CCTO + 2% mol Te, apesar do aditivo ter inibido o crescimento de grãos, os autores observaram que este acarretou em crescimento exagerado de alguns grãos (tamanho médio de grãos equivalente a $3,2 \mu\text{m}$). Resultados sugeriram que parte do aditivo forma fase vítrea acarretando em segregação tanto do dopante quanto de fases secundárias nos contornos de grãos. A permissividade elétrica das cerâmicas pura e dopada com 2% mol foram 36.000 e 18.000 respectivamente. As perdas

dielétricas diminuíram de 0,14 (CCTO) para 0,07 (CCTO + 2% mol Te). O modelo IBLC foi apontado como o responsável pelas propriedades dielétricas do material.

Thongbai e colaboradores [38] adicionaram diferentes frações de MoO_3 como aditivo de sinterização no CCTO com o intuito de modificar a microestrutura e verificar as propriedades dielétricas do compósito. Foi reportado que a quantidade de MoO_3 utilizado na matriz de CCTO é diretamente responsável pelo aumento do tamanho de grãos devido a sinterização por fase líquida. O aumento da concentração de Mo^{6+} no material resultou em grande aumento da permissividade elétrica da cerâmica, assim como leve aumento nas perdas dielétricas. Concluíram ainda que a substituição do Mo^{6+} nos sítios do Ti^{4+} é eletricamente compensada pelo preenchimento de vacâncias de oxigênio nos contornos de grão.

Com base nos trabalhos apresentados, fatores como pureza e estequiometria dos reagentes, utilização de aditivos de conformação e sinterização e formação de defeitos influenciam diretamente nas propriedades dielétricas e microestruturais do CCTO. A diminuição da quantidade de Cu na matriz de CCTO acarreta em diminuição dos valores de permissividade elétrica.

Técnicas de Solução

Em 2007, Liu, Fan, Fang e Jin [39] realizaram um estudo sobre as propriedades dielétricas em cerâmicas de CCTO preparadas pelo método sol-gel. Os materiais de partida foram o nitrato de cálcio, o nitrato de cobre e o titanato de tetrabutílo. O pó obtido após a síntese foi calcinado a 900°C por 1 hora, compactado e sinterizado a 1060°C por 48 horas. O valor da permissividade elétrica foi de 35.000. Resultados de espectroscopia de impedância indicaram que as cerâmicas de CCTO são eletricamente heterogêneas, apresentando grãos semicondutores e contornos de grãos isolantes, da mesma forma que os materiais preparados por reação em estado sólido. A permissividade elétrica foi atribuída à também elevada capacitância dos contornos de grãos.

C. Masingboon e colaboradores [40] sintetizaram pós nanoestruturados de CCTO pelo método Pechini. As condições de calcinação e sinterização foram 600, 700 e 800°C por 8 horas e 1100°C por 16 horas respectivamente. O diâmetro médio de partículas ficou entre 60 e 100 nm e o tamanho médio de grãos ficou entre 10 e 15 μm . Os valores da permissividade elétrica ficaram entre 10.000 e 20.000. Os autores reportaram ainda que o valor da permissividade elétrica era independente da frequência e tinha baixa dependência com a temperatura, e que o mecanismo de polarização Maxwell-Wagner foi utilizado para explicar estes elevados valores. Os valores de energia de ativação dos contornos de grãos encontrados por Masingboon para o CCTO foram 0,219; 0,391 e 0,641 eV, para pós calcinados a 600, 700 e 800°C respectivamente.

Jo e colaboradores [41] realizaram um estudo sobre sinterização e propriedades dielétricas do CCTO. O pó foi preparado via método convencional e pelo método Pechini. A fase perovskita foi obtida após calcinação a 950°C. Os materiais foram submetidos a dois métodos distintos de sinterização: a convencional (de 1000 a 1100°C) e em duas etapas (aquecimento até 1080°C, correspondente a 75% da densidade teórica e então resfriada até 950°C na qual permaneceu por longo tempo). Na sinterização convencional, os melhores resultados foram obtidos para aquelas cerâmicas submetidas à temperatura de 1070°C, apresentando densidade de 4,8 g.cm^{-3} , correspondente a 95% da densidade teórica. O tamanho médio dos grãos ficou entre 10 e 20 μm . Por outro lado, na sinterização por duas

etapas, as cerâmicas obtidas tiveram densidades entre 4,6 e 4,8 g.cm⁻³ (81 a 95% da densidade teórica). O tamanho médio de grãos ficou entre 2 e 6 µm. Os autores atribuíram que a permissividade elétrica das amostras sinterizadas pelo método convencional foi maior do que das amostras sinterizadas em duas etapas, devido principalmente à distribuição não homogênea de grãos e a presença de grãos substancialmente maiores naquelas sinterizadas pelo método convencional.

Zhu e colaboradores [42] estudaram o efeito da síntese por coprecipitação dos oxalatos nas temperaturas de calcinação e sinterização de cerâmicas de CCTO, partindo dos nitratos de cálcio e cobre e do isopropóxido de titânio. Os principais resultados obtidos mostraram a possibilidade de calcinar o material coprecipitado a 700°C por 1 hora e obter cerâmicas densas, sinterizando as pastilhas a 1000°C por 2 horas. Os valores de permissividade elétrica obtidos foram da ordem de 10⁴ e as perdas dielétricas de apenas 0,19.

Barbier e colaboradores [43] estudaram as propriedades dielétricas do CCTO na forma de pastilhas e filmes espessos partindo de pós preparados por coprecipitação dos oxalatos. Os materiais de partida foram os cloretos dos cátions de interesse. Os materiais produzidos foram calcinados a 950°C por 10 horas. As pastilhas e os filmes cerâmicos foram sinterizados a 1100°C por 24 horas. Após a calcinação, as pastilhas de CCTO apresentaram fases secundárias. As intensidades dos picos de difração de raios X destas fases foram reduzidas com a sinterização. A densidade obtida foi de 4,8 g.cm⁻³. E a microestrutura resultante apresentou distribuição bimodal de grãos, com tamanhos entre 20 e 200 µm. A permissividade elétrica foi de 14x10⁴ e perdas dielétricas de 0,16. No caso dos filmes, a densidade foi de 4,8 g.cm⁻³ e a permissividade elétrica equivalente a 5x10⁴. A quantidade de CuO presente nos filmes foi menor que aqueles encontrados nas pastilhas, e pode ter contribuído para a diferença nos valores de permissividade elétrica. Os autores ainda atribuíram que pelo modelo *IBLC*, a diferença entre a permissividade elétrica das pastilhas e dos filmes pode ser explicada pela diferença na distribuição de tamanho de grãos. Concluíram afirmando que, do ponto de vista físico, a diferença na quantidade de cobre das cerâmicas sinterizadas, a distribuição de tamanhos de grãos e uma possível oxidação do cobre durante o processo de sinterização podem explicar as mudanças nas propriedades dielétricas.

Em 2010, Amaral, Valente e Costa [44] sintetizaram pós de CCTO pelo método de combustão e caracterizaram os materiais produzidos quanto as suas propriedades dielétricas. Os pós foram calcinados a 600, 700, 800 e 900°C. A temperatura de sinterização foi 1050°C. Os autores observaram que apenas o pó calcinado a 900°C não apresentou fases secundárias. Todas as cerâmicas preparadas a partir de pós calcinados em diferentes temperaturas apresentaram valores de permissividade elétrica da ordem de 10^4 nas regiões de baixas frequências. Relataram que em medidas realizadas à temperatura ambiente, a permissividade elétrica diminuiu para aproximadamente 100 nas frequências acima de 10 MHz. Notaram ainda a existência de 2 processos de relaxação, sendo o primeiro na região de baixas frequências e o segundo acima da região de MHz. As altas e baixas frequências de relaxação estão normalmente associadas à resposta dielétrica dos grãos e contornos de grãos, como observado também pelo método de reação em estado sólido. A energia de ativação dos grãos calculada ficou entre 0,052 e 0,072 eV. Para os contornos de grãos, os valores ficaram entre 0,50 e 0,72 eV.

Lu, Wang e Zhao [45] prepararam o CCTO pelo método de coprecipitação dos hidróxidos e estudaram a influência de parâmetros como pureza de materiais de partida na microestrutura e propriedades dielétricas. Segundo os autores, comparado com outros métodos, o método BCP (*basic co-precipitation*) apresentou muitas vantagens como diminuição da temperatura e tempo de sinterização. Os materiais de partida foram o cloreto de cálcio, o nitrato de cobre e o cloreto de titânio. Foi utilizado como agente precipitante o NaOH. O precipitado obtido foi seco e calcinado a 850°C por 2 horas, obtendo fase única. Os principais resultados obtidos foram valores de permissividade elétrica acima de 10.000 e perdas dielétricas abaixo de 0,15.

Vangchanyia e colaboradores [46] utilizaram o método sol-gel para produzir cerâmicas de CCTO com baixas perdas dielétricas e elevada permissividade elétrica. Como materiais de partida foram utilizados acetato de cálcio, acetato de cobre e isopropóxido de titânio. A calcinação foi realizada ao ar nas seguintes condições: 850°C por 2 horas; 850°C por 8 horas e 900°C por 4 horas. Os compactos foram sinterizados a 1100°C com patamar de 6 horas. Todos os pós apresentaram a fase cúbica característica do CCTO, porém os pós calcinados a

850°C independente do tempo de patamar continham fases secundárias (CuO e TiO_2). Por microscopia eletrônica de varredura, os autores notaram uma grande quantidade de poros nas amostras sinterizadas e preparadas a partir do pó calcinado a 850°C por 2 horas. No entanto, as pastilhas sinterizadas e preparadas a partir de pós calcinados a 850°C por 8 horas e 900°C por 4 horas, se mostraram bastante densas e com quantidades inferiores de poros. A permissividade dielétrica destas amostras foi respectivamente 8.291 e 9.516. Suas perdas dielétricas foram bastante baixas, 0,022 e 0,020.

Chi, Gao, Wang, Lin, Sun, Lei [47] utilizaram o método sol-gel na preparação de CCTO e investigaram a influência do zircônio na microestrutura e propriedades dielétricas das cerâmicas sinterizadas. As condições de calcinação do material foram 800°C por 2 horas e a sinterização, a 1050°C por 6 horas. Os pesquisadores obtiveram cerâmicas com a fase cúbica tipo perovskita do CCTO, porém ainda detectaram picos relativos ao CuO na cerâmica de CCTO. Este fato, no entanto, não foi observado nas cerâmicas dopadas com Zr, indicando que este pode suprimir a decomposição do CCTO em temperaturas mais elevadas. A microestrutura do CCTO apresentou crescimento exagerado de grãos (aproximadamente 50 μm). Estes grãos grandes aparecem isolados um do outro na matriz de grãos menores. No caso do CCTZO, este efeito não foi observado, pois o material apresentou homogeneidade de forma e tamanho de grãos (3-5 μm). A permissividade elétrica e as perdas dielétricas do CCTO apresentam forte dependência com a frequência, enquanto que no CCTZO foi praticamente independente. Os autores afirmaram ainda que a dopagem com o elemento Zr suprime a formação de estrutura de valências mistas no CCTZO, resultando em menores valores de perdas dielétricas.

No trabalho publicado em 2014 por Kim e colaboradores [48], os autores sintetizaram CCTO pelo método sol-gel e utilizaram diferentes frações de BaTiO_3 (BTO) como aditivo com o objetivo de reduzir as perdas dielétricas e, com isto, minimizar as correntes de fuga. Os pós foram calcinados a 850°C por 3 horas e as pastilhas sinterizadas a 1060°C por 12 horas. As amostras de CCTO puras apresentaram permissividade elétrica e perdas dielétricas de aproximadamente 52.000 e 0,38 respectivamente (frequência 100 kHz). Aquelas contendo 5% mol de BTO, apresentaram grãos de aproximadamente 2 μm , permissividade elétrica de aproximadamente 6.000 e perdas dielétricas de 0,04. Quando a quantidade de BTO

foi aumentada para 15% mol, os autores verificaram poucas variações nas propriedades dielétricas do CCTO. Verificaram que as amostras contendo 5% mol BTO apresentaram os menores valores de perdas dielétricas entre todas as amostras. O efeito foi atribuído à melhor distribuição das fases secundárias nos contornos de grãos.

Portanto, com base nos trabalhos citados, podemos concluir que o CCTO é um condutor eletrônico, já que os portadores de cargas são os elétrons. A permissividade elétrica de cerâmicas de CCTO está relacionada com os contornos de grãos e que esta está também relacionada com o aumento de cargas na interface de interação entre grãos e contornos de grãos, resultando em polarização interfacial. As propriedades dielétricas da cerâmica são fortemente influenciadas pela formação de defeitos, pela microestrutura e as fases ricas em cobre nos contornos de grãos. A segregação de cobre na superfície dos grãos é devido à distribuição não homogênea de oxigênio na superfície e interior da amostra e que esta segregação proporciona aumento da resistividade nos contornos de grãos, resultando em baixas perdas dielétricas. Métodos de síntese por fase líquida são boas alternativas para diminuir as temperaturas de calcinação e sinterização, evitando assim, a decomposição do material e desvios estequiométricos.

Capacitores e dielétricos

O modelo básico de um capacitor consiste em uma única placa plana com dois condutores, ou eletrodos, separados por um material dielétrico. O dielétrico deve ser um material puro, sendo esta a propriedade básica que determina o comportamento elétrico do dispositivo.

Os materiais dielétricos são caracterizados pela habilidade de armazenar carga elétrica (elevada capacitância) e suas respostas inertes em relação a um campo elétrico, isto é, variação da capacitância, características de perda, permissividade elétrica e dependência da temperatura em relação às propriedades mencionadas.

Em geral, os capacitores utilizam o ar como material dielétrico (possui permissividade elétrica (ϵ) próxima a do vácuo, igual a 1) ou naturalmente

dielétricos, como mica, com uma permissividade elétrica de aproximadamente 5. Os materiais cerâmicos, baseados em titanatos e niobatos, exibem altas constantes dielétricas e assim podem ser formulados com características elétricas adequadas, sendo deste modo a base da tecnologia dos capacitores em forma de chip. Todo processamento e materiais utilizados na fabricação dos capacitores em forma de chip são orientados rumo à otimização das propriedades elétricas destes materiais.

Propriedades dielétricas [49-51]

As propriedades dielétricas dos materiais são, em geral, avaliadas por meio de alguns parâmetros. Dentre eles destacam-se a permissividade elétrica ou constante dielétrica, perdas dielétricas, capacitância e a condutividade elétrica.

Permissividade elétrica ou constante dielétrica (ϵ')

Permissividade elétrica (ϵ') é uma propriedade do material isolante utilizado em capacitores que influi na capacitância total do dispositivo. Matematicamente, $\epsilon' = Q/Q_0$, ou seja, é a razão entre a carga Q , obtida com uma determinada tensão no capacitor que contém um dado dielétrico e a carga Q_0 , que é a carga que existiria se os eletrodos estivessem separados pelo vácuo. Pode ser entendida como a relação entre um capacitor com determinado dielétrico e outro capacitor com mesmas dimensões, cujo dielétrico é o vácuo.

O comportamento dielétrico está presente em todos os isolantes sólidos, líquidos e gasosos, porém sua total compreensão não foi atingida, em especial onde se observa a ocorrência de agregados, como em cerâmicas policristalinas.

Perdas dielétricas ou tangente de perdas ($\tan \delta$)

A tangente de perda ($\tan \delta$) é uma propriedade do material e não depende da geometria do capacitor. Ela possui grande influência na utilização do dielétrico em aplicações eletrônicas.

As variações das perdas dielétricas devem-se às variações da permissividade elétrica do material em razão dos mecanismos de polarização. A frequência utilizada em um dielétrico é importante devido ao efeito no mecanismo de polarização, sendo notável o processo de “relaxação” ou retardo exibido pelo material em razão da inversão do campo, em um circuito de corrente alternada. Cerâmicas dielétricas são compostas por átomos e íons, os quais contribuem para uma grande perda dielétrica. O fenômeno de perdas é maximizado em uma

determinada frequência, para a qual o campo aplicado possui o mesmo período do processo de relaxação. As formulações das cerâmicas dielétricas sempre demonstram uma extensão no tempo de relaxação superior ao espectro de frequência, uma vez que estes materiais exibem aspecto policristalino. A variação da perda dielétrica em função da frequência coincide com a variação da permissividade elétrica.

Polarização dielétrica

A polarização dielétrica desenvolve-se devido à atuação de forças atômicas e moleculares. Tal polarização ocorre quando as cargas em um material são levemente deslocadas em relação a uma influência externa, tal como um campo elétrico.

O fenômeno surge devido à geração de cargas com a presença de impurezas ou devido à geometria irregular nas interfaces de cerâmicas policristalinas, sendo sua contribuição extrínseca. Tais cargas são em parte móveis e deslocam-se sob a atuação de um campo elétrico.

Os mecanismos de polarização são processos, cujo tempo de resposta varia com a frequência do campo elétrico aplicado, sendo que a contribuição da rede de polarização para a permissividade elétrica depende da frequência. O efeito da polarização por deslocamento iônico diminui em torno de 1 kHz. Em tal frequência, o deslocamento iônico inicia-se, sendo o campo elétrico de elevada intensidade, aumentando o fator de perda e contribuindo para a menor permissividade elétrica. Em altas frequências, os campos reversos são tais que os íons não se deslocam em relação ao campo (a frequência de oscilação dos íons é menor que a frequência do campo), e a contribuição do fator de perda ocorre através de deslocamentos iônicos. A orientação dipolar e a polarização de cargas espaciais diminuem em resposta a frequência do campo aplicado.

A variação da frequência durante o mecanismo de polarização é refletida em medidas da permissividade elétrica do capacitor. Em geral, os valores da

capacitância e da permissividade elétrica decrescem com o aumento da frequência para todos os materiais cerâmicos, embora tal diminuição dependa do tipo de mecanismo de polarização.

Capacitância (C)

Capacitância ou capacidade elétrica é a grandeza escalar determinada pela quantidade de energia elétrica que pode ser acumulada em um dielétrico, por uma determinada tensão e pela quantidade de corrente alternada que atravessa um capacitor numa determinada frequência.

A capacitância corresponde à relação entre a quantidade de carga acumulada pelo corpo e o potencial elétrico que o corpo assume em consequência disso. A capacitância depende da relação entre a diferença de potencial existente entre as placas do capacitor e a carga elétrica nele armazenada. Para um determinado material, a capacitância dependerá somente de suas dimensões: quanto maiores forem, maior será a capacitância.

Condutividade elétrica (σ)

Condutividade elétrica é a grandeza escalar que especifica o caráter elétrico de um material. Ela é o inverso da resistividade e indica a facilidade com que um material é capaz de conduzir corrente elétrica. Materiais sólidos exibem uma larga faixa de condutividade, os quais podem ser basicamente divididos em materiais condutores, semicondutores e isolantes. Os materiais são classificados como condutores quando a sua condutividade é maior que $10^4 \Omega.m$, semicondutores se sua condutividade estiver no intervalo entre 10^{-10} e $10^4 \Omega.m$ e isolantes se sua condutividade for menor que $10^{-10} \Omega.m$ na temperatura ambiente.

Espectroscopia de Impedância

As propriedades elétricas de materiais podem ser determinadas por diversas técnicas *ac* e *dc*. Dentre as técnicas *ac*, destaca-se a espectroscopia de impedância. Esse método pode ser usado para investigar as dinâmicas de fronteira ou mobilidade de carga no interior ou região interfacial de qualquer tipo de material. A técnica consiste em aplicar um sinal alternado de baixa amplitude, medir a corrente (I) correspondente e determinar a variação da impedância (Z) com a frequência (f) [52]. Os resultados obtidos podem ser apresentados tanto em função da temperatura quanto em função da frequência.

A representação mais simples para uma cerâmica policristalina corresponde à associação em série de n circuitos, cada um incluindo uma resistência em paralelo com um capacitor (figura 2). Se cada um desses circuitos tiver uma frequência de relaxação bem distinta dos demais, então a resposta elétrica associada a este circuito equivalente consistirá um conjunto de n semicírculos bem separados.

Figura 2. Associação em série de circuitos R/C para representar uma cerâmica dielétrica policristalina.

Dependendo das características elétricas da cerâmica policristalina, o diagrama de impedância pode ser composto por semicírculos distintos que descrevem as resistências e capacitâncias associadas aos fenômenos que ocorrem no material [53], sendo, em geral, o primeiro (altas frequências), correspondente à condutividade no interior dos grãos e o segundo (frequências intermediárias), correspondente aos efeitos de bloqueio dos portadores de cargas nas interfaces. Um terceiro semicírculo (baixas frequências), quando houver, corresponde às reações

na interface eletrodo-dielétrico. O componente resistivo é representado no eixo real e o componente capacitivo no eixo imaginário segundo a equação:

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) \hat{i} + \text{Im}(Z) \hat{j} \quad (1)$$

Reescrevendo a equação de acordo com a representação de Fresnel, temos:

$$Z(\omega) = Z' + j Z'' \quad (2)$$

Na qual:

$Z(\omega)$: Impedância total;

Z' : componente real da impedância;

Z'' : componente imaginário da impedância.

A figura 3 mostra um diagrama ideal de impedância, contendo três semicírculos, onde o componente imaginário da impedância ($-Z''$) é plotado em função do componente real da impedância (Z').

Figura 3. Diagrama de impedância ideal contendo três semicírculos.

Como citado anteriormente, o CCTO é um material eletricamente heterogêneo, apresentando microestrutura contendo grãos semicondutores e contornos de grãos isolantes, consistente com o modelo *Internal Barrier Layer Capacitance (IBLC)*. A figura 4 mostra um diagrama de impedância característico do CCTO.

Figura 4. Diagrama de impedância característico do CCTO, concordando com modelo IBLC (*Internal Barrier Layer Capacitance*)

Os valores de resistência (R) podem ser obtidos pela intersecção dos semicírculos com o eixo real (Z'). Com os valores de resistência e conhecendo-se as dimensões da cerâmica, parâmetros como de resistividade (ρ), condutividade elétrica (σ), permissividade elétrica (ϵ'), capacitância (C) e perdas dielétricas podem ser facilmente calculados.

Determinação dos parâmetros de propriedades dielétricas

Numa medida AC típica a condutividade, σ' , é obtida pela relação:

$$\sigma' = \left[\frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \right] \cdot \left(\frac{t}{A} \right) = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' \quad (3)$$

na qual, t e A são a espessura e área seccional (assumida ser igual à área do eletrodo), ω é a pulsação ($\omega = 2\pi f$, f = frequência de solicitação) e ε'' é a parte imaginária da permissividade elétrica. ε_0 é obtido por:

$$\varepsilon_0 = C_0 \frac{t}{A} \quad (4)$$

na qual, C_0 é a capacitância do vácuo (igual a $8,854 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$).

A permissividade elétrica no plano complexo é dada por:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*} \quad (5)$$

Sendo:

$$Z^* = Z' + iZ'' \quad (6)$$

A perda dielétrica, $\tan \delta$, é obtida por:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (7)$$

A capacitância, C , é calculada por:

$$C' = \frac{Z''}{\omega|Z|} \quad \text{e} \quad C'' = \frac{Z'}{\omega|Z|} \quad (8)$$

na qual $|Z|$ é o módulo da impedância, e a permissividade elétrica ε' é obtida por:

$$\varepsilon' = \frac{C't}{\varepsilon_0 A} \quad (9)$$

Assim, por meio de medidas da impedância da amostra os parâmetros elétricos de interesse neste trabalho podem ser calculados.

4. EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados na preparação dos pós e das pastilhas, bem como os métodos de síntese empregados e técnicas de caracterização utilizadas.

Materiais

Os materiais utilizados na preparação das composições estudadas do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e preparadas por reação em estado sólido foram o óxido de titânio, o carbonato de cálcio e o óxido de cobre. Como ligante foi utilizado uma solução 10% em massa de álcool polivinílico, PVA (massa molecular = 100.000 g/mol).

Nas sínteses de pós via complexação de cátions e coprecipitação foram utilizados nitrato de cálcio, nitrato de cobre e o isopropóxido de titânio. Durante as sínteses, foram utilizados ainda ácido cítrico, ácido nítrico, ácido oxálico, hidróxido de amônio, álcool etílico, álcool isopropílico e álcool *n*-butilico.

Tanto o método de síntese quanto o emprego de aditivos de sinterização tem grande influência na estrutura cristalina e na microestrutura dos materiais sinterizados. Desta forma, é esperado que algumas propriedades relacionadas com a microestrutura sejam significativamente alteradas com a introdução de aditivos. Neste trabalho foram utilizados dois aditivos com o objetivo de mudar a química dos contornos de grãos. Tanto o silicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ – LSO) quanto o fluoreto de lítio (LiF), são esperados formar uma fase líquida durante a sinterização dos compactos de CCTO promovendo densificação em temperaturas inferiores às usuais. Com isto é esperado minimizar a perda de cobre durante esta etapa de processamento.

Na preparação do silicato de lítio foram utilizados o carbonato de lítio e o dióxido de silício.

A Tabela 1 lista algumas características fornecidas pelos fabricantes dos materiais utilizados.

Tabela 1. Especificações dos materiais utilizados.

Material	Fórmula Química	Pureza (%)	Fabricante	Massa Molar (g/mol)
Óxido de titânio	TiO ₂	99,5	Alfa Aesar	79,866
Óxido de cobre	CuO	99,7	Alfa Aesar	79,545
carbonato de cálcio	CaCO ₃	P.A.	Vetec	100,087
Nitrato de cálcio tetrahidratado	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	P.A.	Vetec	236,15
Nitrato de cobre II	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	P.A.	Vetec	241,6
Isopropóxido de titânio	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	P.A.	Aldrich	284,22
Ácido cítrico anidro	C ₆ H ₈ O ₇	P.A.	_____	192,13
Carbonato de lítio	Li ₂ CO ₃	P. A.	Vetec	73,89
Dióxido de silício	SiO ₂	99,9	Sigma - Aldrich	60,08
Fluoreto de lítio	LiF	99,99	Alfa Aesar	25,94
Ácido nítrico	HNO ₃	P.A.	_____	63,02
Ácido oxálico dihidratado	H ₂ C ₂ O ₄ .2H ₂ O	P.A.	_____	126,08
Hidróxido de Amônio	NH ₄ OH	P.A.	_____	35,06
Álcool etílico absoluto	C ₂ H ₅ OH	P.A.	_____	46,068
Álcool isopropílico	C ₃ H ₈ O	P.A.	_____	60,094
Álcool <i>n</i> -butílico	C ₄ H ₁₀ O	P.A.	_____	74,12

Métodos

Neste trabalho foram utilizados três métodos para a preparação da composição $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: o método convencional de reações em estado sólido, e como técnicas de solução, a complexação de cátions e coprecipitação.

O LSO também foi preparado pelo método convencional de reação em estado sólido.

Reação em estado sólido ou mistura de óxidos (MO)

O método mais comum de processamento de pós cerâmicos é a reação no estado sólido entre óxidos e/ou carbonatos, onde moagem e calcinação são muitas vezes necessárias para se conseguir uma melhor interação entre os constituintes. Temperaturas relativamente altas são necessárias para que ocorram as reações no estado sólido [54]. Esta técnica requer um contato efetivo entre as partículas reagentes e uma distribuição homogênea de cada elemento para garantir um produto uniforme, portanto a moagem usualmente faz-se necessária, porém esta pode introduzir contaminantes provenientes dos meios de moagem, causando modificações nas características dos materiais produzidos. As vantagens do método incluem a facilidade e baixo custo quando comparadas a outras rotas químicas, por essa razão é utilizada em escala industrial. As desvantagens incluem a dificuldade de controlar o crescimento de grãos por empregar altas temperaturas, possível segregação dos dopantes e perda de estequiometria.

Na preparação do CCTO por reação em estado sólido, as quantidades estequiométricas dos materiais de partida (TiO_2 , CaCO_3 e CuO) foram pesadas e moídas a úmido em moinho de alta energia (tipo atritor) por 30 minutos utilizando álcool isopropílico. Após a moagem a mistura foi seca em estufa (60°C) por 24 horas. Posteriormente o material foi desaglomerado e calcinado a 900 e 950°C por período de 5 e 10 horas, com taxa de aquecimento de 5°C por minuto. A etapa seguinte à calcinação foi adição de 2% em massa PVA ou 0,5 a 1% de LSO ou LIF à mistura calcinada. A homogeneização foi feita em almofariz de ágata, seguida de secagem em estufa. O material foi compactado em matriz de aço inox de 9 mm de

diâmetro. A carga aplicada foi de 350 Kgf (pressão equivalente a 54 MPa). Os compactos foram sinterizados entre 1000 e 1100°C por tempos de patamar variando de 5 a 18 horas.

A figura 5 mostra o diagrama de blocos do processo de preparação de amostras pela técnica de reação em estado sólido.

Figura 5. Diagrama de blocos do processo de obtenção de cerâmicas por reação em estado sólido.

Complexação de cátions (CA)

Esta técnica foi proposta por P. Courty, B. Delmon, C. Marcilly e A. Sugier [55] para a produção de cerâmicas com aplicações como pigmentos, catalisadores etc. Pode ser utilizado um número qualquer de elementos metálicos em diversas proporções. Os pós são constituídos de partículas finas e com elevada área superficial [55].

A complexação de cátions consiste na preparação de compostos químicos constituídos de oxigênio e ao menos dois elementos, e na formação de uma solução estável dos íons constituintes associados a um composto químico preparado pela adição de uma substância orgânica, que é fortemente complexante e se decompõe sob ação do calor [55]. Inicialmente ocorre uma rápida concentração da solução, seguida de desidratação e então, a decomposição térmica [55]. O ácido cítrico promove a regularidade desses íons, ou seja, garante a cristalinidade do material [56].

Na preparação do CCTO por complexação de cátions (CA), inicialmente foram preparadas soluções estoque, de concentração molar igual a 1 mol/L dos nitratos de cálcio e cobre, dissolvendo os sais dos mesmos em água destilada. Para maior controle do processo, foi realizada gravimetria para garantir a exatidão das concentrações das soluções preparadas. As quantidades estequiométricas das soluções de nitrato de cálcio e cobre foram misturadas e homogeneizadas em um becker de 250 mL. Paralelamente, foi preparada uma solução aquosa 1:1 de ácido cítrico. A relação metal:ácido cítrico utilizada foi de 1:1,25. O isopropóxido de titânio foi adicionado lentamente à solução aquosa de ácido cítrico para que houvesse a formação do citrato de titânio. A solução contendo os nitratos de cálcio e cobre foi adicionada lentamente ao citrato de titânio. A solução mantida sob forte agitação foi ajustada para permanecer em 70°C. Com o aumento da temperatura ocorreu a evaporação da água e, posteriormente, a eliminação de vapores de NO_x (coloração alaranjada) até a formação de uma resina viscosa e porosa de coloração azul (complexo). Esta resina viscosa foi tratada termicamente a 250°C por 1 hora para eliminação de parte do material orgânico (água, ácido cítrico e NO_x). O material de coloração preta, devido a presença de carbono na estrutura, foi desaglomerado em almofariz de ágata e na sequência calcinado a 700, 800 e 900°C por patamares de 5

e 10 horas. Ao material calcinado foram adicionados entre 0,5 e 1% mol de LSO ou LiF. O pó foi compactado em matriz de aço inox de 9 mm de diâmetro. A carga aplicada foi de 350 Kgf (pressão equivalente a 54 MPa). Os compactos foram sinterizados entre 1000 e 1100°C por tempos de patamar de 12 horas.

A figura 6 mostra o diagrama de blocos do processo de preparação de amostras pela técnica da complexação de cátions.

Figura 6. Diagrama de blocos do processo de obtenção de cerâmicas pelo método de complexação de cátions.

Coprecipitação (CP)

A técnica de solução conhecida como coprecipitação é uma das mais antigas e utilizadas no preparo de soluções sólidas, tanto em escala laboratorial quanto industrial, devido sua pequena razão custo/benefício [57, 58]. O princípio básico consiste em formar duas soluções, uma contendo os cátions de interesse, e a outra contendo o agente precipitante. Ao misturar as duas soluções, o agente precipitante excede o limite de solubilidade das espécies de interesse que precipitam. Após a precipitação o material obtido é lavado e coletado por filtração. O principal objetivo é manter a mesma homogeneidade química da fase líquida após a remoção do solvente [58]. Esta técnica de síntese apresenta uma série de vantagens em relação ao método convencional de mistura dos óxidos, como obtenção de pós reativos e com elevada área superficial. A sua principal desvantagem é que, em geral, os pós sintetizados são constituídos por aglomerados de partículas nanométricas. Esses aglomerados podem dar origem a heterogeneidades química e/ou física na microestrutura da cerâmica sinterizada. Um dos procedimentos mais utilizados para evitar a formação desses aglomerados consiste em fazer a lavagem do precipitado em meio alcoólico [59]. Esta etapa de lavagem com solventes orgânicos facilita a remoção de compostos solúveis presentes no meio reacional. A composição da solução de lavagem depende da solubilidade e das propriedades químicas do precipitado bem como de sua tendência à peptização, das impurezas a serem removidas e da influência de traços da solução de lavagem sobre o tratamento subsequente do precipitado [60]. Apesar de ter demonstrado ser bastante eficaz, esse procedimento não elimina completamente a água residual do precipitado. Uma forma simples de eliminar a maior parte da água dos géis e, com isto, evitar a formação desses aglomerados sólidos nesta fase do processamento, é com o uso da destilação azeotrópica do precipitado formado disperso em um determinado solvente [59, 61]. Este método é bastante eficaz para a obtenção de pós nanométricos, com boa homogeneidade química e, dependendo das condições experimentais, pode ser usado para obter pós contendo partículas esféricas e com estreita distribuição de tamanho.

Assim como realizado no método de complexação de cátions, as quantidades estequiométricas das soluções de nitrato de cálcio e cobre foram pipetadas e

homogeneizadas em um becker de 100 mL. Paralelamente, foi preparada uma solução alcoólica de ácido nítrico. Sobre esta solução foi adicionado o isopropóxido de titânio e em seguida, a solução contendo os nitratos de cálcio e cobre. Essa solução de cátions resultante permaneceu sob agitação por 30 minutos para homogeneização. A precipitação ocorreu lentamente, gotejando-se a solução de cátions sobre uma solução alcoólica de ácido oxálico (solução precipitante) de concentração molar de 0,05 mol/L. O pH foi controlado com hidróxido de amônio para que permanecesse entre 3,5 e 5 para que os cátions de interesse precipitassem simultaneamente. O precipitado formado permaneceu sob agitação por 30 minutos e foi recolhido por filtração a vácuo. Em seguida, o precipitado foi submetido a lavagens com álcool etílico absoluto, álcool isopropílico e álcool *n*-butílico e seco em estufa. O material seco foi desaglomerado em almofariz de ágata e calcinado a 700 e 800°C por patamares de 1, 4 e 8 horas. Ao material calcinado foram adicionados entre 0,5 e 1% mol de LSO ou LiF. O pó foi compactado em matriz de aço inox de 9 mm de diâmetro. A carga aplicada foi de 350 Kgf (pressão equivalente a 54 MPa). Os compactos foram sinterizados entre 1000 e 1100°C por tempos de patamar de 12 horas.

A figura 7 mostra o diagrama de blocos do processo de preparação de amostras pela técnica de coprecipitação.

Figura 7. Diagrama de blocos do processo de obtenção de cerâmicas pelo método de coprecipitação.

Aditivos Cerâmicos

Aditivos de processamento constituem uma classe de materiais que são utilizados para auxiliar no processamento cerâmico, antes do processo de sinterização. No caso das cerâmicas avançadas, muitas vezes eles são compostos orgânicos que auxiliam as etapas de mistura e moagem, como os defloculantes, que promovem a defloculação de dispersões cerâmicas, e/ou na etapa de conformação do corpo verde, como os ligantes e lubrificantes. Os ligantes, além de facilitar ou possibilitar a conformação (prensagem, extrusão, moldagem por injeção de pós), têm a principal finalidade de resultar em uma resistência a verde suficiente para o manuseio do corpo conformado. Exemplos de ligantes são álcool polivinílico (PVA), polietileno glicol (PEG), polivinil butiral (PVB) e polimetilmetacrilato de amônio (PMMA). Os aditivos orgânicos são removidos do corpo conformado usualmente por um processo de decomposição térmica (termólise), usualmente entre cerca de 300 e 600°C, antes da etapa de sinterização. Uma das características importantes dos aditivos orgânicos é que eles devem ter um teor de cinza próximo de zero, para não gerar resíduos a base de carbono no corpo cerâmico [62].

Contrariamente aos aditivos de processamento, os aditivos de sinterização são compostos inorgânicos que podem ou não permanecer nos materiais após o processo de sinterização. Eles são utilizados para o controle da evolução microestrutural durante a sinterização, por exemplo, para aumentar a taxa de transporte de massa e inibir ou restringir o crescimento de grãos. Eles também podem ter a finalidade de resultar em características ou propriedades específicas no corpo sinterizado. Para cada tipo de cerâmica são utilizados aditivos específicos de sinterização.

Na literatura, uma grande parte dos trabalhos aos quais o CCTO foi preparado por mistura de óxidos, utiliza o PVA como ligante a fim de garantir elevada densidade a verde dos compactos e, conseqüentemente, o fácil manuseio dos mesmos. Neste trabalho, assim como na literatura, foi utilizado o PVA como ligante. O LSO e o LiF foram utilizados como aditivos de sinterização com a finalidade de diminuir a temperatura de sinterização usual, assim evitando desvios de estequiometria na cerâmica.

Na preparação do dissilicato de lítio, as quantidades estequiométricas dos materiais de partida (LiCO_3 e SiO_2) foram misturadas em meio alcóolico em um moinho de bolas por 2 horas, seguido de secagem a 50°C por 24 horas. Para determinação das condições ideais de calcinação, foram feitos testes tratando o material termicamente em temperaturas entre 900 e 990°C e a formação da fase $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ foi estudada. A condição ideal de calcinação do LSO foi duplo tratamento térmico a 970°C por 4 horas a fim de obter-se a fase desejada.

A figura 8 mostra do diagrama de blocos do processo de obtenção de LSO por reação em estado sólido.

Figura 8. Diagrama de blocos do processo de obtenção do LSO.

Técnicas de Caracterização

Análise Térmica

Análises térmicas podem ser definidas como medidas de propriedades químicas e físicas dos materiais em função da temperatura.

As medidas de variação (ganho ou perda) de massa (análise termogravimétrica - TG) e a medida da diferença de temperatura entre uma amostra e um padrão (análise térmica diferencial - DTA) foram realizadas simultaneamente em um equipamento Netzsch, modelo STA 409 (FAPESP nº 95/05172-4). As condições de medida para a análise dos materiais preparados por síntese química foram: taxa de aquecimento de 10°C/minuto até a temperatura de 1000°C e taxa de resfriamento de 10°C/minuto utilizando ar sintético, o padrão no DTA foi a α -Al₂O₃ e utilizado cadinho de alumina como suporte para o pó.

Difração de Raios X

A difração de raios X é uma técnica que permite a identificação de fases cristalinas, realizar análise quantitativa, determinação de parâmetros de rede, tamanho médio de cristalito, entre outros. Esta técnica consiste na detecção de um feixe de raios X difratado após incidir sobre um material. Quando os átomos estão regularmente espaçados na rede cristalina e a radiação incidente tem a mesma ordem de grandeza deste espaçamento, ocorrerá a difração desta radiação, sendo as interações construtivas descritas pela Lei de Bragg de acordo com a equação (10):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (10)$$

onde:

n = número inteiro de comprimento de onda

λ = comprimento de onda da radiação incidente

d = espaçamento interplanar

θ = ângulo de incidência da radiação

Em geral a identificação de fases cristalinas é feita por comparação com dados existentes em bancos de dados como JCPDS ou ICDD.

A verificação/identificação das fases cristalinas presentes nos materiais foi feita em um difratômetro Bruker – AXS, modelo D8 Advance (FAPESP nº 96/09604-9), utilizando a radiação K_α do cobre com comprimento de onda, λ de 1,54056 Å.

A detecção das fases dos pós calcinados e das pastilhas sinterizadas foi realizada no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ com varredura de $0,05^\circ$ por 3 segundos.

Densidade Aparente e Densidade relativa

As medidas de densidade aparente foram realizadas utilizando-se o princípio de Arquimedes, que no século III a. C. formulou a lei fundamental da hidrostática, onde afirma que todo corpo mergulhado num líquido está sujeito a uma força denominada empuxo, que atua de baixo para cima, e é igual ao peso do volume de líquido deslocado. A determinação da densidade pelo método de Arquimedes envolve unicamente medidas de massa. Sendo assim, a mesma pode ser determinada com grande precisão e exatidão com a utilização de uma balança analítica. O líquido mais comumente utilizado é a água, porém, a princípio qualquer líquido pode ser utilizado, contanto que sua densidade seja conhecida.

O procedimento para a determinação da densidade hidrostática dos corpos sinterizados foi primeiramente imergir esse corpos de prova em água destilada e fervê-los por duas horas (o intuito de ferver as amostras é completar os poros acessíveis presentes nas mesmas com água). Após o resfriamento, foram feitas as pesagens das massas imersa (m_i) e úmida (m_u), bem como a temperatura da água, pois a densidade da água é diretamente influenciada pela sua temperatura. As amostras foram então, secas em estufa a 120°C , resfriadas e novamente pesadas (massa seca, m_s).

Com todos esses dados, é possível, a partir da equação (11), calcular a densidade do material.

$$d_{hid} = \left(\frac{m_s}{m_u - m_i} \right) * d_{H_2O} \quad (11)$$

A densidade das amostras sinterizadas foi determinada fervendo-as em meio aquoso por duas horas. Após o resfriamento do meio, cada amostra foi pesada 10 vezes para determinação das massas imersa e úmida. Após secagem em estufa, foram realizadas mais 10 pesagens da massa seca. De posse dos dados, os valores de densidade aparente foram calculados.

Com os valores de densidade hidrostática, a densidade relativa das cerâmicas sinterizadas foi facilmente calculada:

$$Dr = \left(\frac{D_{hid}}{D_{tCCTO}} \right) * 100 \quad (12)$$

Onde a densidade teórica do CCTO (D_{tCCTO}) equivale a $4,90 \text{ g.cm}^{-3}$ [21].

Espectroscopia de impedância

Os princípios desta técnica estão descritos no capítulo anterior.

Medidas de espectroscopia de impedância foram feitas em um analisador (Hewlett Packard, modelo 4192A) na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz com amplitude de sinal AC de entre 100 e 500 mV e temperaturas entre a ambiente, aproximadamente 25°C e 200°C. Para as medidas elétricas, eletrodos de prata foram aplicados sobre as superfícies das amostras, seguidas de tratamento térmico a 400°C para eliminação do solvente e fixação das partículas metálicas. As medidas foram feitas em uma câmara de inonel que permite medir três amostra em uma mesma sequência experimental. A análise dos dados foi feita com programa

disponível no laboratório [63]. Com os dados obtidos foi possível calcular os parâmetros de interesse a partir das equações descritas no capítulo anterior.

Determinação do teor de carbono [64]

A análise do teor de carbono presente nos materiais preparados por complexação de cátions (CA) foi realizado no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN.

O teor de carbono presente em materiais inorgânicos é determinado utilizando-se o princípio analítico de absorção da radiação infravermelha e ocorre em duas etapas, sendo a primeira a extração dos gases da amostra sob atmosfera de oxigênio, em forno de radiofrequência, na forma de CO e CO₂ e, a segunda, identificação analítica destes gases em uma célula infravermelha.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Na microscopia eletrônica de varredura, um feixe de elétrons é acelerado entre um catodo e um anodo, passando através de lentes condensadoras e varre a superfície da amostra contida numa câmara mantida sob vácuo. O resultado desta interação promove elétrons secundários, retroespalhados, Auger, emissão de raios X, catodoluminescência e emissão de fótons. Os elétrons secundários, retroespalhados e raios X são utilizados para determinar características como composição química e informações de topografia da amostra.

A observação de forma e tamanho de grãos das amostras sinterizadas e partículas/aglomerados dos pós calcinados foi feita em microscópios eletrônicos de varredura Philips modelo XL30 do Laboratório de Microscopia Eletrônica do CCTM e por microscópio eletrônico por emissão de campo (FEG) FEI, Inspect F50. Para a observação da microestrutura das pastilhas, estas foram primeiramente cortadas transversalmente, seguido de embutimento, lixamento, polimento e ataque térmico. O ataque térmico foi feito a uma temperatura 100°C abaixo da temperatura de sinterização por 2 horas. Em seguida a amostra foi montada em porta-amostra

apropriado. Para finalizar, é realizado um recobrimento de ouro por sputtering, exceto para as amostras observadas no FEG, as quais não necessitaram de recobrimento.

As imagens das micrografias mostradas foram observadas utilizando elétrons secundários.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para os materiais preparados por mistura de óxidos, complexação de cátions e coprecipitação utilizando diferentes aditivos. Inicialmente serão apresentados os resultados da caracterização dos pós sintetizados, que estão divididos por técnica de síntese. Em seguida serão mostrados os resultados correspondentes à caracterização dielétrica e microestrutural das cerâmicas sinterizadas contendo diferentes aditivos.

Caracterização dos pós sintetizados

Reação em Estado Sólido (MO)

A figura 9 mostra os difratogramas de raios X dos pós calcinados a 900 e 950°C por 5 e 10 horas.

Figura 9. Difratogramas de raios X dos materiais preparados por reação em estado sólido e calcinados em diferentes temperaturas e tempos.

Os difratogramas de raios X da figura 9 são similares e mostram a fase cúbica do CCTO (estrutura tipo perovskita, ICDD 75-1149), com picos estreitos. No entanto, mesmo após o tratamento térmico a 950°C e em tempos mais longos, o pó apresenta picos relativos às fases secundárias CuO e CaTiO₃, indicando possível desvio estequiométrico. Por esta razão, as condições de calcinação para os pós preparados por reação em estado sólido foram 900°C por 10 horas.

A figura 10 mostra uma micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura das partículas do pó preparado por mistura de óxidos.

Figura 10. Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura das partículas dos materiais preparados por reação em estado sólido (MO). Calcinação: 900°C/10 h.

A micrografia do pó de CCTO preparado por reação em estado sólido (MO) e calcinado a 900°C por 10 horas, mostra que este é composto por aglomerados de partículas micrométricas. O início da sinterização é evidenciado pela formação de pescoços, além de grãos e contornos de grãos bem definidos.

Complexação de Cátions (CA)

A figura 11 mostra as curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica da resina viscosa/porosa preparada por complexação de cátions.

Figura 11. Curvas de análise térmica diferencial (preto) e termogravimétrica (azul) da resina preparada por complexação de cátions.

Por meio da curva de análise térmica diferencial (figura 11 em preto) é possível determinar as temperaturas de eventos endotérmicos e exotérmicos predominantes durante o aquecimento da resina. Os eventos exotérmicos estão relacionados à decomposição de matéria orgânica (NO_x , CO e CO_2). O pico endotérmico observado a aproximadamente 97°C está relacionado com a eliminação de umidade uma vez que a resina é fortemente higroscópica [65]. A aproximadamente 150°C observa-se um pico exotérmico relacionado com a decomposição de ácido cítrico livre, o qual foi adicionado em excesso durante o processo de síntese. O pico exotérmico mais intenso, a 315°C, está provavelmente associado com a eliminação de parte de compostos de carbono presentes no material. A perda de massa iniciou-se a aproximadamente 130°C e após 400°C não houve perda de massa significativa. Até o final da análise, a resina perdeu cerca de 78% de sua massa inicial.

As curvas termogravimétrica e térmica diferencial do material preparado por complexação de cátions e tratado termicamente a 250°C são mostradas na figura 12. Este tratamento térmico, é realizado para eliminar parte do material orgânico (principalmente na forma de NO_x) antes da calcinação.

Figura 12. Curvas de análise térmica diferencial (preto) e termogravimétrica (azul) do material preparado por complexação de cátions, após tratamento térmico a 250°C.

Na figura 12, a perda de massa (curva em azul) do material preparado por complexação de cátions ocorre em duas etapas: a primeira entre 50 e 180°C e a segunda entre 200 e 420°C. Após esta temperatura, a variação de massa torna-se insignificante. Ao final da análise, a 1000°C, a perda de massa total foi de aproximadamente 52%.

A partir da curva termodiferencial (preto) nota-se um pico endotérmico a aproximadamente 95°C, correspondente à eliminação de água adsorvida na superfície das partículas do pó analisado. Ao longo da análise observa-se a formação de três picos relacionados a eventos exotérmicos, o primeiro deles a 360°C, seguido por 640 e 725°C. Para melhor compreensão sobre o evento relacionado a cada uma destas temperaturas foi realizada uma análise de difração

de raios X nos pós após tratamentos térmicos nas temperaturas em questão sem patamar. Os resultados são mostrados na figura 13.

Figura 13. Difratogramas de raios X dos materiais obtidos por complexação de cátions após tratamentos térmicos em temperaturas específicas.

O primeiro pico exotérmico na temperatura de 360°C corresponde à decomposição de matéria orgânica na forma de CO e CO₂ (provenientes do ácido cítrico), como evidenciado pelo difratograma de raios X, que mostra se tratar de material ainda amorfo (em preto). Os outros dois picos de menor intensidade são observados a 640 e 725°C (figura 12 em preto), não estão relacionados à perda de massa significativa. Nos difratogramas de raios X dos pós tratados termicamente nestas temperaturas (figura 13), notam-se picos relativos ao CuO (2θ aproximadamente 37°), que tendem a diminuir com o aumento da temperatura, não sendo detectados a 1000°C. Além disso, já é possível notar o pico de maior intensidade do CCTO (2θ aproximadamente 35°), indicando início da cristalização. Quando a temperatura de tratamento térmico aumenta para 1000°C os picos relativos à fase cúbica do CCTO se tornam mais intensos e estreitos, indicando alta cristalinidade.

Trabalhos sobre a técnica de complexação de cátions na obtenção de materiais cerâmicos descrevem que a decomposição de material orgânico e

cristalização do material ocorrem simultaneamente havendo, assim, a sobreposição dos picos exotérmicos referentes a esses eventos [64,67,68]. No caso do CCTO, este efeito não foi observado.

Para determinação das condições ideais de calcinação destes materiais, os pós foram tratados termicamente em temperaturas entre 700 e 900°C por patamares de 5 e 10 horas e caracterizados quanto a formação de fase e quantidade de carbono residual.

A seguir são mostrados os difratogramas de raios X dos pós calcinados a 700, 800 e 900°C por patamares de 5 e 10 horas. O perfil de difração de raios X do material calcinado a 1000°C corresponde ao pó obtido ao final da análise térmica, ou seja, sem patamar.

Figura 14. Difratogramas de raios X dos pós preparados pela técnica de complexação de cátions e calcinados em diferentes condições.

Os difratogramas de raios X dos pós apresentados na figura 14 evidenciam estrutura cúbica do CCTO (ICDD 75-1149). Não foram detectados picos de difração de fases secundárias mostrando que é possível obter o CCTO monofásico em temperatura relativamente baixa, utilizando um método de solução. No entanto, a temperatura de calcinação dos pós sintetizados por complexação de cátions será

definida mais adiante, após a determinação do teor de carbono residual presente nos mesmos, após calcinação em cada uma das temperaturas citadas na figura acima.

As análises de determinação do teor residual de carbono foram realizadas após calcinação nas temperaturas em questão por patamares de 10 horas. A quantidade de carbono das amostras está relacionada com a quantidade de material orgânico introduzido durante a síntese, neste caso, o ácido cítrico, e condições de calcinação. A Tabela 2 lista os resultados obtidos.

Tabela 2. Teores de carbono residual nos materiais preparados por complexação de cátions e calcinados em diferentes temperaturas.

Calцинаção (°C/h)	Teor de Carbono (% em massa)
700/10	0,077 ± 0,001
800/10	0,065 ± 0,002
900/10	0,039 ± 0,003

A quantidade de carbono é tanto menor quanto maior a temperatura de calcinação, como esperado, embora a perda de massa (figuras 11 e 12) seja relativamente pequena a partir de 500°C. Apesar de todas as amostras apresentarem fase única, a temperatura escolhida para a calcinação dos materiais sintetizados por esta técnica foi 900°C com patamar de 10 horas, a fim de garantir a menor quantidade possível de carbono residual nos pós calcinados.

A morfologia das partículas pode ser observada na figura 15.

Figura 15. Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura das partículas do material preparado por complexação de cátions (CA) e calcinado a 900°C por 10 horas.

A microrregião mostrada na micrografia da amostra preparada por complexação de cátions (CA) não apresenta aglomerados de partículas, porém o resultado do processo de início da sinterização é nítido, assim como observado nos pós obtidos por reação em estado sólido. Pós de partículas finas e reativas, elevadas temperaturas de calcinação e longos tempos de patamar colaboraram para o início da sinterização dos pós sintetizados.

Coprecipitação (CP)

A figura 16 mostra as curvas de análise termogravimétrica e termodiferencial do precipitado seco em estufa e desaglomerado em almofariz de ágata.

Figura 16. Curvas de análise térmica diferencial (preto) e termogravimétrica (azul) do pó seco preparado por coprecipitação.

A perda de massa do precipitado seco em estufa ocorre em dois estágios: o primeiro entre 50 e 130°C correspondente à eliminação de água e álcool *n*-butílico residuais proveniente da síntese. O segundo entre 160 e 400°C, relacionado com a decomposição dos oxalatos formando CO e CO₂. A perda de massa total, observada pela análise termogravimétrica (curva em azul) foi de aproximadamente 58%.

Pela curva termodiferencial (curva em preto), observam-se picos endotérmicos a aproximadamente 110 e 200°C, correspondentes à eliminação de água adsorvida no precipitado e eliminação completa de álcool *n*-butílico residual, que mesmo após o processo de secagem em estufa ainda se faziam presentes no precipitado. A decomposição dos oxalatos formando CO e CO₂ ocorreu a temperaturas próximas a 300°C. Zhu [43] observou o mesmo comportamento quando sintetizou pós de CCTO também pelo método de coprecipitação. O início da

cristalização do material ocorreu a 430°C, como confirmado pelo difratograma de raios X exibido na figura 17.

Figura 17. Difratogramas de raios X dos materiais tratados termicamente a 430 e 900°C.

No perfil de difração do material tratado termicamente a 430°C é possível observar os picos relativos ao TiO_2 (21-1272), ao CuO (ICDD 2-1040), ao CaTiO_3 (ICDD 39-145). Ao final da análise térmica, a 900°C, o material já possui a fase cúbica tipo perovskita.

Na determinação das condições de calcinação dos materiais preparados por coprecipitação, estes foram calcinados em diferentes temperaturas e os difratogramas de raios X dos pós são mostrados na figura 18. Estes pós foram calcinados a 700 e 800°C por patamares de 1, 4 e 8 horas. A curva do material calcinado a 900°C corresponde ao pó obtido ao final da análise térmica (sem patamar).

Figura 18. Difratogramas de raios X dos pós preparados por coprecipitação e calcinados em diferentes condições.

Os difratogramas dos pós coprecipitados apresentam estrutura cúbica do CCTO (ICDD 75-1149), com picos estreitos indicando alta cristalinidade. Nos difratogramas dos pós calcinados a 700°C, notou-se picos relativos ao CuO. Estes picos tendem a diminuir com o aumento do tempo de calcinação. Após calcinação a 800°C não foram detectados picos de difração relativos a outras fases.

As condições de calcinação escolhidas para os pós sintetizados por coprecipitação foram: temperatura de 800°C com patamar de 4 horas. Estas condições foram escolhidas devido a possibilidade de obter simultaneamente pós monofásicos em uma temperatura relativamente baixa e com alta cristalinidade.

A morfologia das partículas pode ser observada na figura 19.

Figura 19. Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura das partículas do pó preparado por coprecipitação (CP) e calcinado a 800°C por 4 horas.

A micrografia do pó de CCTO preparado por coprecipitação (CP) mostra que este é composto por aglomerados de partículas micrométricas e submicrométricas. O início da sinterização é evidenciado pela formação de pescoços, além de grãos e contornos de grãos bem definidos, assim como observado no pó preparado por reação em estado sólido e por complexação de cátions. Como explicado, pós de partículas finas e reativas, elevadas temperaturas de calcinação e longos tempos de patamar colaboraram para o início da sinterização dos pós sintetizados.

Portanto as condições de calcinação dos materiais sintetizados foram 900°C por 10 horas para os materiais obtidos por complexação de cátions e aqueles preparados por reação em estado sólido e 800°C por 4 horas para os obtidos por coprecipitação.

Densificação e Caracterização Microestrutural das Cerâmicas Sinterizadas

Nesta parte do trabalho serão mostrados os resultados de densidade relativa das cerâmicas padrão e daquelas contendo 0,5 e 1% mol de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (LSO) e LiF. A caracterização microestrutural será dividida por técnica de síntese.

As Tabelas 3, 4 e 5 listam os valores de densidade relativa das amostras padrão e com diferentes aditivos e sintetizados pelas diferentes técnicas.

Tabela 3. Valores de densidade relativa das amostras preparadas por diferentes técnicas.

Sinterização (°C/h)	Densidade relativa (%)		
	MO	CA	CP
1070/12	95,5	87,6	90,6
1080/12	95,3	92,9	94,3
1090/12	96,3	99,0	94,9
1100/12	98,0	97,8	95,1

Tabela 4. Valores de densidade relativa das amostras preparadas por diferentes técnicas e contendo diferentes concentrações de LSO.

Sinterização (°C/h)	Densidade relativa (%)					
	0,5% LSO			1% LSO		
	MO	CA	CP	MO	CA	CP
1000/12	91,3	93,1	92,7	90,8	91,3	95,6
1025/12	90,5	92,8	92,2	90,4	91,7	95,1
1050/12	88,6	93,6	92,7	88,4	90,2	95,1
1070/12	89,2	92,4	86,1	90,8	90,2	88,2
1080/12	85,1	86,9	82,9	83,3	86,5	81,8
1090/12	76,7	74,7	80,6	74,7	59,6	54,7

Tabela 5. Valores de densidade relativa das amostras preparadas por diferentes técnicas e contendo diferentes concentrações de LiF.

Sinterização (°C/h)	Densidade Relativa (%)					
	0,5% LiF			1% LiF		
	MO	CA	CP	MO	CA	CP
1000/12	92,5	91,2	93,2	96,9	95,8	99,8
1025/12	90,6	96,9	94,1	95,1	91,7	95,7
1050/12	90,5	98,3	97,7	93,8	96,3	94,8
1070/12	92,2	90,2	97,1	91,0	96,3	94,9
1080/12	90,8	91,0	95,7	91,7	96,1	94,5
1090/12	90,0	87,3	88,4	92,7	93,1	92,0

Para as amostras padrão (Tabela 3), independentemente da técnica de síntese de pós adotada, a densificação aumenta com a temperatura de sinterização. Para os materiais preparados por reação em estado sólido (MO), a cerâmica mais densa foi obtida após sinterização a 1100°C por 12 horas. No entanto, no caso dos materiais preparados por técnicas de solução, as cerâmicas mais densas foram obtidas na temperatura de 1090°C por 12 horas. Estes resultados já eram esperados devido ao fato de que técnicas de solução produzem pós com distribuição e estreita de tamanho, além de menor tamanho médio das partículas facilitando a densificação.

Efeito oposto é observado quando LSO e LiF são introduzidos como aditivos de sinterização (Tabelas 4 e 5), para as quais a densidade tende a diminuir com o aumento da temperatura de sinterização. Entretanto, valores relativamente elevados de densidade foram obtidos para sinterizações em baixas temperaturas (< 1070°C).

Os elevados valores obtidos para as amostras contendo 0,5 e 1% mol de LSO e sinterizadas em temperaturas mais baixas (1000, 1025 e 1050°C), atingindo cerca de 95% da densidade teórica do CCTO (Densidade teórica = 4,90 g.cm⁻³ [20]) são devido à formação de fase líquida, proveniente da fusão do dissilicato de lítio, em temperatura de aproximadamente 1020°C, ou seja, próximo à temperatura de sinterização. A formação de fase líquida promove a difusão das partículas de forma mais acelerada resultando em rápida densificação. O mesmo efeito acontece para as amostras contendo LiF, o qual forma fase líquida a aproximadamente 1000°C, resultando em alta densificação (acima de 99%) em temperaturas mais baixas.

Estes resultados revelam ser possível obter boa densificação do CCTO em temperaturas relativamente baixas minimizando, desta forma, a perda de cobre.

Micrografia da superfície polida e atacada termicamente da amostra padrão preparada por reação em estado sólido (MO) e sinterizadas a 1090°C é mostrada na figura 20.

Figura 20. Micrografia obtida em MEV da amostra padrão polida e atacada termicamente e sinterizadas a 1090°C por 12 horas.

A amostra apresenta distribuição alargada de tamanhos grãos (ver Anexo I), com alguns grãos muito pequenos e outros substancialmente maiores. Nota-se que os grãos maiores apresentam formato angular, enquanto que os pequenos tendem a ser menos angulares e mais arredondados, indicando formação de fase líquida. O tamanho médio de grãos é equivalente a 10,5 µm.

Nota-se ainda certa quantidade de material depositado nos contornos de grãos, além de porosidade e arrancamentos. É possível ainda, observar grãos com contrastes diferentes ressaltando desvio estequiométrico nas mesmas. Para comprovar este fato, foram feitas análises de EDS na amostra em questão e os espectros são mostrados na figura 21.

Figura 21. Espectros de EDS da amostra sinterizada a 1090°C por 12 horas, onde spot 1: área branca; spot 2: área cinza escura; spot 3: área cinza clara.

Na micrografia da figura 20, destacam-se três pontos distintos indicando a não homogeneidade dos elementos na cerâmica. Os pontos cinza claro (spot 3) representam a matriz de CCTO, enquanto que aqueles mais escuros (spot 2), uma fase contendo baixa quantidade de CuO, ou seja, basicamente CaTiO_3 . Os pontos brancos (spot 1) representam uma fase rica em CuO em concordância com o que é descrito na literatura [41].

A figura 22 mostra as micrografias das amostras preparadas por reação em estado sólido contendo 0,5% em mol de LSO e LiF.

Figura 22. Micrografias obtidas em MEV das amostras preparadas por MO, contendo LSO (esquerda) e LiF (direita), polidas e atacadas termicamente e sinterizadas a 1050°C por 12 horas.

As microrregiões revelam grãos com fases arredondadas, indicando sinterização por fase líquida, como esperado.

A amostra contendo LSO (figura 22 à esquerda) apresenta distribuição bimodal de tamanho de grãos (ver *Anexo I*) e, aparentemente, a introdução do aditivo favoreceu o crescimento dos grãos (13,2 μm), justificando os valores de densidade obtidos para estas amostras. Efeito oposto foi observado para a amostra contendo LiF (figura 22 à direita), onde o aditivo suprimiu este efeito, impedindo que os grãos crescessem desordenadamente (tamanho médio de grãos = 2,1 μm).

As figuras 23 e 24 mostram as superfícies polidas e atacadas termicamente das amostras padrão e contendo 0,5% de aditivos preparadas por complexação de cátions.

Figura 23. Micrografia obtida em MEV da amostra padrão polida e atacada termicamente e sinterizada a 1090°C por 12 horas.

Figura 24. Micrografias obtidas em MEV das amostras preparadas por CA, contendo LSO (esquerda) e LiF (direita), polidas e atacadas termicamente e sinterizadas a 1050°C por 12 horas.

Em todas as amostras, as microrregiões revelam distribuição bimodal de tamanho (ver *Anexo I*) além de grande quantidade de arrancamentos. Após adições dos aditivos de sinterização, as amostras apresentam contornos arredondados assim como as amostras preparadas por reação em estado sólido.

Na amostra contendo LSO é possível notar a fase vítrea presente nos contornos de grãos, indicando que o LSO permanece como fase secundária preferencialmente nos contornos de grãos. Na amostra contendo LiF, a microestrutura é similar à amostra padrão, sugerindo que uma parte do aditivo é solubilizado na matriz.

O tamanho médio de grãos calculado para as amostras preparadas por CA padrão e daquelas contendo LSO e LiF é respectivamente 8,55, 32,3 e 33,4 μm .

As micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente das amostras padrão e daquelas contendo 0,5% de aditivos preparadas por coprecipitação são mostradas nas figuras 25 e 26.

Figura 25. Micrografia obtida em MEV da superfície polida e atacada termicamente da amostra padrão sinterizada a 1080°C.

Figura 26. Micrografias obtidas em MEV das amostras preparadas por CP, contendo LSO (esquerda) e LiF (direita), polidas e atacadas termicamente e sinterizadas a 1050°C por 12 horas.

Independentemente da temperatura de sinterização, as cerâmicas apresentam distribuição homogênea de tamanho de grãos e grande quantidade de defeitos, como poros inter e intragranulares, bem como arrancamentos. Analogamente aos materiais preparados por reação em estado sólido e complexação de cátions, grãos com contornos arredondados evidenciam sinterização por fase líquida.

A microrregião da amostra contendo LSO (figura 26 à esquerda) possui distribuição bimodal de tamanho de grãos (ver *Anexo I*) e a fase vítrea é evidenciada nos contornos de grãos. A superfície da amostra contendo LiF (figura 26 à direita), apresenta distribuição mais homogênea de tamanhos, além de grande quantidade de material depositado na superfície dos grãos e contornos de grãos. As micrografias obtidas por CP são similares às preparadas por outras técnicas, como o tamanho dos grãos.

O tamanho médio de grãos calculado é 23,8 , 25,8 e 32,4 μm para as amostras padrão e aquelas contendo LSO e LiF respectivamente.

Caracterização Dielétrica das Amostras Sinterizadas

Nesta parte do trabalho serão mostrados os resultados das cerâmicas padrão e daquelas contendo 0,5 e 1% mol de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (LSO) e LiF. Os resultados serão divididos por técnica de síntese.

Reação em estado sólido (MO)

As figuras 27, 28 e 29 mostram os diagramas de impedância, na temperatura ambiente, das cerâmicas sinterizadas em diferentes temperaturas.

Figura 27. Diagramas de impedância das amostras padrão de CCTO sinterizadas em diferentes temperaturas.

O CCTO é um material cerâmico que possui grãos semicondutores, e contornos de grãos isolantes, como mencionado anteriormente. Por esta razão, observa-se apenas o semicírculo de baixas frequências, correspondente aos efeitos capacitivo e resistivo relacionados com os contornos de grãos. A capacitância no ponto de máxima amplitude para todas as amostras é da ordem de $10^{-9} \text{ F.cm}^{-1}$, concordando com valores reportados na literatura [2]. Na figura interna é mostrada a região de alta frequência, que corresponde à resistência dos grãos ou intragranular. Este resultado está de acordo com o modelo *IBLC* [10, 29, 36].

Nestas amostras, nota-se que com o aumento da temperatura, houve também o aumento na resistividade elétrica dos contornos de grão. Dentre todas as amostras analisadas as que apresentaram maior resistividade dos contornos de grãos foram as sinterizadas a 1090 e 1100°C.

Alguns diagramas de impedância medidos na temperatura ambiente das amostras contendo diferentes frações de LSO e LiF e sinterizadas em diversas temperaturas são mostrados nas figuras 28 e 29.

Figura 28. Diagramas de impedância das amostras contendo LSO e sinterizados em diferentes temperaturas.

Figura 29. Diagramas de impedância amostras contendo LiF e sinterizadas em diferentes temperaturas.

O mesmo efeito ocorre nas amostras contendo LSO (figura 28) e LiF (figura 29), onde apenas os semicírculos correspondentes aos contornos de grãos são observados. Nas amostras contendo aditivos, há uma dispersão no comportamento resistivo dos contornos de grãos com a temperatura. Este comportamento pode estar relacionado com o processamento das amostras.

O aumento na resistividade elétrica das amostras pode estar atribuído a fatores extrínsecos ou intrínsecos, como a presença de defeitos. Moulson [68] atribuiu que a presença de óxido de cobre são os defeitos mais prováveis presentes nos contornos de grãos, justificando assim sua elevada resistividade, logo, seu

comportamento isolante. Outros fatores como tipo e quantidade de impurezas presentes nos materiais de partida, também exercem grande influência na resistividade elétrica das cerâmicas sinterizadas. Kwon [27] explicou que, ao ar, o CuO sofre redução em temperaturas a partir de 1000°C formando Cu_2O . Durante o resfriamento há a reoxidação do cobre formando CuO, o qual permanece como fase secundária nos contornos de grãos. Quando é feito o uso de aditivos de sinterização, a fase líquida formada durante o processo pode permanecer como fase secundária ou até mesmo formar compostos secundários com os elementos da matriz e depositar-se nos contornos de grãos, contribuindo para o aumento da resistividade elétrica das cerâmicas.

A relaxação dielétrica é um parâmetro importante na elucidação das propriedades dielétricas em materiais policristalinos, sendo possível identificá-la a partir de resultados de técnicas de resposta em frequência, como espectroscopia de impedância. Cada região da microestrutura pode responder de maneira diferente à frequência de oscilação de um campo elétrico, variando a contribuição da polarização para a permissividade elétrica [69].

Como mencionado anteriormente, a representação mais simples para uma cerâmica dielétrica policristalina corresponde à associação em série de n circuitos, cada um incluindo uma resistência em paralelo com um capacitor. Se cada um desses circuitos tiver uma frequência de relaxação bem distinta dos demais, então a resposta elétrica associada a este circuito equivalente consistirá um conjunto de n semicírculos bem separados. De modo que, como as frequências de relaxação dos grãos, contornos de grãos e eletrodos são muito distintas, a representação $-Z''$ vs. $\log f$ tende a salientar a resposta dos componentes de maior resistência, o que no caso do CCTO corresponde à resistência elétrica dos contornos de grão [69].

A variação de $-Z''$ em função da frequência é mostrada nas figuras 30, 31 e 32 para amostras padrão e contendo aditivos, preparadas por reação em estado sólido (MO) e sinterizadas em diferentes temperaturas.

Figura 30. $-Z''$ em função da frequência das amostras padrão sinterizadas em diferentes temperaturas. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$.

Figura 31. $-Z''$ em função da frequência das amostras contendo LSO e sinterizadas em diferentes temperaturas. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$.

Figura 32. $-Z''$ em função da frequência, das amostras contendo LiF e sinterizadas em diferentes temperaturas. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$.

Os resultados obtidos mostram que a frequência de relaxação no ponto de máxima amplitude encontra-se pouco abaixo de 1 kHz para amostras padrão e contendo LiF e abaixo de 100 kHz para cerâmicas contendo LSO. Estes picos correspondem à relaxação dos contornos de grãos. Alguns trabalhos na literatura atribuem este comportamento ao fenômeno de polarização do tipo Maxwell-Wagner, que pode ocorrer entre regiões de um mesmo material exibindo diferentes resistividades, como ocorre nos grãos e contornos de grão [70] ou entre fases distintas [71].

Os resultados sugerem que a maior parte do lítio proveniente do LiF tenha entrado em solução sólida. Enquanto que o LSO, como fase secundária, permanece nos contornos de grão.

A evolução da permissividade elétrica em função da frequência é mostrada nas figuras 33, 34 e 35.

Figura 33. Permissividade elétrica em função da frequência de medida das amostras padrão. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$.

Figura 34. Permissividade elétrica em função da frequência de medida das amostras contendo LSO. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$.

Figura 35. Permissividade elétrica em função da frequência de medida das amostras contendo LiF. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$.

Em todos os gráficos, nota-se que as cerâmicas exibem elevados valores de permissividade elétrica (acima de 10^4) e que, para frequências acima de 100 kHz, esta diminui abruptamente. A diminuição no valor de permissividade elétrica a altas frequências em amostras sinterizadas pode ser explicada como sendo uma consequência do desvio estequiométrico de cobre no CCTO [18, 72, 73].

É de conhecimento geral que a permissividade elétrica deste material apresenta certa estabilidade em um amplo intervalo de frequência. As amostras sinterizadas a 1090 e 1100°C, apresentam fraca dependência com a frequência indicando leve desvio na estequiometria.

Li [74] justifica que mudanças na inclinação da curva indicam que as propriedades dielétricas passam por uma relaxação de baixa intensidade relacionada aos contornos de grãos a baixas frequências (aproximadamente 1 kHz) e uma relaxação tipo Debye relacionada aos grãos em frequências mais altas (aproximadamente 1 MHz).

Nas amostras contendo 0,5% mol de LSO (figura 34 à esquerda) os valores de permissividade elétrica são da ordem de 10^5 enquanto que aquelas contendo 1% mol (figura 34 à direita), da ordem de 10^4 . Além disso, estas também apresentam menor dependência com a frequência, assim como no trabalho de Wang [75], o qual relatou que adições do vidro $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ resultaram em cerâmicas com permissividade elétrica da ordem de 10^4 dentro de praticamente todo o intervalo de frequência.

As amostras contendo LiF (figura 35), apresentam baixa dependência com a frequência. Os valores de permissividade elétrica também foram da ordem de 10^4 para qualquer teor do aditivo. Estes resultados salientam a influência dos aditivos nas propriedades dielétricas do CCTO.

As perdas dielétricas em função da frequência são mostradas nas figuras 36, 37 e 38.

Figura 36. Perdas dielétricas em função da frequência de medida, das amostras padrão. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$.

Figura 37. Perdas dielétricas em função da frequência de medida das amostras contendo LSO. Temperatura de medida $= 20^{\circ}\text{C}$.

Figura 38. Perdas dielétrica em função da frequência de medida das amostras contendo LiF. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$.

As perdas dielétricas de todas as amostras diminuem até aproximadamente 100 kHz. Para frequências mais elevadas, as perdas voltam a aumentar.

De la Rubia [36] atribuiu elevadas perdas dielétricas, especialmente a baixas frequências, à condução heterogênea na região interfacial. A fase líquida rica em cobre formada durante o processo de sinterização promove o molhamento dos grãos acarretando em multicamadas de material onde a concentração de portadores de carga aumenta com o aumento da quantidade de cobre. O acúmulo de cargas nos contornos de grão provoca aumento na permissividade elétrica acompanhada do aumento das perdas dielétricas.

As tabelas 6, 7 e 8 listam os valores de permissividade elétrica (ϵ') e perdas dielétricas ($\tan \delta$) das amostras padrão e daquelas contendo aditivos.

Tabela 6. Permissividade elétrica (ϵ') e perdas dielétricas ($\tan \delta$) das amostras padrão.

Sinterização (°C/h)	Padrão	
	ϵ'	$\tan \delta$
1070/12	23.754	1,29
1080/12	26.903	1,29
1090/12	14.069	0,11
1100/12	11.593	0,16

Tabela 7. Permissividade elétrica (ϵ') e perdas dielétricas ($\tan \delta$) das amostras contendo LSO.

Sinterização (°C/h)	MO + 0,5 LSO		MO + 1 LSO	
	ϵ'	$\tan \delta$	ϵ'	$\tan \delta$
1000/12	18.107	0,43	12.753	3,95
1025/12	30.606	0,50	18.892	0,89
1050/12	22.257	0,38	14.683	0,37
1070/12	154.049*	0,46	17.317	0,34
1080/12	19.132	0,22	12.158	0,30
1090/12	116.440*	0,82	21.016	0,32

*medidas realizadas em duplicata

Tabela 8. Permissividade elétrica (ϵ') e perdas dielétricas ($\tan \delta$) das amostras contendo LiF.

Sinterização (°C/h)	MO + 0,5 LiF		MO + 1 LiF	
	ϵ'	$\tan \delta$	ϵ'	$\tan \delta$
1000/12	8.188	0,56	6.342	0,61
1025/12	40.242	0,46	34.994	0,68
1050/12	53.487	0,31	33.150	0,36
1070/12	10.951	0,45	27.576	0,91
1080/12	25.722	0,33	13.219	0,33
1090/12	25.469	0,23	23.215	0,45

Nas amostras padrão, o valor mais elevado de permissividade elétrica foi obtido para a cerâmica sinterizada a 1080°C, aproximadamente 27.000. Porém as perdas dielétricas são relativamente altas (valores entre 0,1 e 1,29) quando comparadas a outros valores encontrados na literatura.

Quando o aditivo utilizado foi o LSO (Tabela 7), os valores de permissividade elétrica mais elevados foram obtidos para frações de 0,5% em mol deste. Neste caso, foi possível sinterizar cerâmicas a 1025°C, obtendo permissividade elétrica superior e perdas dielétricas inferiores à amostra padrão sinterizada a 1080°C. Quando a fração de LSO foi aumentada para 1%, não foram verificadas grandes variações nos valores de permissividade elétrica, enquanto que as perdas dielétricas são menores para temperaturas de sinterização mais elevadas. Indicando possível decomposição do aditivo em altas temperaturas.

No caso do LiF (Tabela 8), os maiores valores de permissividade elétrica foram obtidos para amostras sinterizadas a 1050 e 1025°C por 12 horas para frações de 0,5 e 1 % em mol respectivamente. Enquanto que as perdas dielétricas ficaram entre 0,2 e 0,5, para 0,5% de LiF e 0,3 e 0,9 para aquelas contendo 1% do aditivo.

Na literatura, os valores de perdas dielétricas são bastante dispersos, e os trabalhos relataram valores entre 0,02 [46] e 0,98 [23]. A variação nestes valores podem estar relacionada com a quantidade de impurezas presentes na cerâmica, densidade e a outros aspectos da microestrutura.

A variação da permissividade elétrica de amostras sinterizadas nas diversas temperaturas em função da temperatura de medida e frequência de 1 kHz é mostrada nas figuras 39, 40 e 41.

Figura 39. Permissividade elétrica em função da temperatura de medida das amostras padrão. Frequência de medida = 1 kHz.

Figura 40. Permissividade elétrica em função da temperatura de medida das amostras contendo LSO. Frequência de medida = 1 kHz.

Figura 41. Permissividade elétrica em função da temperatura de medida das amostras contendo LiF. Frequência de medida = 1 kHz.

Para todos os aditivos utilizados, os valores de permissividade elétrica medidos na temperatura ambiente são bastante elevados e se mantêm praticamente constantes até aproximadamente 100°C, determinando assim a faixa de temperatura de aplicação destas cerâmicas. De forma geral, a introdução de LSO promoveu os maiores valores de permissividade elétrica medidos na temperatura ambiente.

Os valores de permissividade elétrica das cerâmicas contendo LiF (figura 41) são inferiores aos das amostras contendo LSO (figura 40), mas ainda são superiores aos da amostra padrão. Independentemente da quantidade de aditivo utilizada, o comportamento da curva de permissividade elétrica em função da temperatura de medida é praticamente o mesmo.

A evolução das perdas dielétricas em função da temperatura na frequência de 1 kHz é mostrada nas figuras 42, 43 e 44.

Figura 42. Perdas dielétricas em função da temperatura de medida das amostras padrão. Frequência de medida = 1 kHz.

Figura 43. Perdas dielétricas em função da temperatura de medida das amostras contendo LSO. Frequência de medida = 1 kHz.

Figura 44. Perdas dielétricas em função da temperatura de medida das amostras contendo LiF. Frequência de medida = 1 kHz.

Os gráficos mostrando os resultados das perdas dielétricas em função da temperatura apresentam efeito similar ao observado nas figuras 39,40 e 41, onde os valores são praticamente constantes até aproximadamente 100°C e então, tendem a aumentar. Mais uma vez, esta faixa de temperatura determina a aplicação destes materiais.

A figura 45 mostra os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras padrão.

Figura 45. Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras padrão.

Pelos gráficos de Arrhenius da figura 45 observa-se que a condutividade dos grãos (símbolos cheios) é muito maior do que a condutividade elétrica dos contornos de grãos (símbolos abertos), como esperado.

A energia de ativação para o processo de condução dos grãos é de aproximadamente 0,1 eV. A condutividade elétrica dos contornos de grãos é bem inferior a dos grãos e, os valores de energia de ativação são de aproximadamente 0,7 eV. Efeito similar é observado nas amostras contendo aditivos (ver *Anexo I*). Estes valores concordam com aqueles encontrados na literatura [45-47].

Comparativamente, a utilização de ambos aditivos promoveu aumento na permissividade elétrica e diminuição nos valores de perdas dielétricas sinterizando o CCTO preparado por mistura de óxidos em temperaturas mais baixas.

Complexação de Cátions (CA)

Os diagramas de impedância do CCTO preparado por complexação de cátions, sinterizadas em diferentes temperaturas e medidas na temperatura ambiente, são mostrados nas figuras 46, 47 e 48.

Figura 46. Diagramas de impedância das amostras padrão e sinterizadas em diferentes temperaturas. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$.

Nas amostras padrão notou-se que a resistividade elétrica das amostras aumenta com o aumento da temperatura (de 1070 a 1090°C), de forma análoga aos materiais obtidos por mistura de óxidos. Quando a temperatura de sinterização atinge 1100°C a resistividade diminui, o que pode estar relacionado com a perda de estequiometria de cobre no CCTO, como descrito por Kwon [27].

As figuras 47 e 48 mostram os diagramas de impedância das amostras contendo diferentes aditivos.

Figura 47. Diagramas de impedância das amostras contendo LSO e sinterizadas em diferentes temperaturas. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$.

Figura 48. Diagramas de impedância das amostras contendo LiF e sinterizadas em diferentes temperaturas. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$.

O comportamento das amostras contendo aditivos é similar tanto ao material padrão quanto aquelas preparadas por reação em estado sólido.

A relação $-Z''$ em função da frequência das amostras padrão e contendo diferentes aditivos é mostrada nas figuras 49, 50 e 51.

Figura 49. $-Z''$ em função da frequência das amostras padrão e sinterizadas em diferentes temperaturas. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$.

Figura 50. $-Z''$ em função da frequência das amostras contendo LSO e sinterizadas em diferentes temperaturas. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$.

Figura 51. $-Z''$ em função da frequência, das amostras contendo LiF e sinterizadas em diferentes temperaturas. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$.

Para todas as amostras, assim como naquelas preparadas por reação em estado sólido, observa-se o mesmo comportamento, exceto pela frequência de relaxação no ponto de máxima amplitude, que deslocou-se para baixo de 1 kHz. Este fato ocorre provavelmente devido à introdução de impurezas provenientes dos materiais reagentes durante a síntese ou mesmo a algum aspecto microestrutural, como acúmulo de fases secundárias nos contornos de grãos .

A permissividade elétrica das amostras padrão e contendo diferentes aditivos é mostrada nas figuras 52, 53 e 54.

Figura 52. Permissividade elétrica em função da frequência de medida das amostras padrão. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$.

Figura 53. Permissividade elétrica em função da frequência de medida das amostras contendo LSO. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$.

Figura 54. Permissividade elétrica em função da frequência de medida das amostras contendo LiF. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$.

A permissividade elétrica das amostras padrão (figura 52) apresenta comportamento similar às obtidas por reação em estado sólido, ou seja, aumenta com o aumento da temperatura de sinterização, na faixa de 1070 a 1090°C. Na frequência de 1 kHz, os valores de permissividade elétrica estão no intervalo entre 10^3 e 10^4 .

Adições de LSO e LiF promoveram o aumento nos valores de permissividade elétrica das cerâmicas (valores da ordem de 10^4) na frequência de 1 kHz.

As perdas dielétricas em função da frequência de medida das amostras padrão e contendo aditivos são mostradas na figura 55, 56 e 57.

Figura 55. Perdas dielétricas em função da frequência de medida, das amostras padrão. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$.

Figura 56. Perdas dielétricas em função da frequência de medida, das amostras contendo LSO. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$.

Figura 57. Perdas dielétricas em função da frequência de medida, das amostras contendo LiF. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$.

O comportamento das amostras preparadas por complexação de cátions é o mesmo observado para as amostras preparadas por reação em estado sólido. As perdas dielétricas diminuem até aproximadamente 50 kHz.

As tabelas 9, 10 e 11 listam os valores de permissividade elétrica (ϵ') e perdas dielétricas ($\tan \delta$) das amostras padrão e daquelas contendo aditivos.

Tabela 9. Permissividade elétrica (ϵ') e perdas dielétricas ($\tan \delta$) das amostras padrão.

Sinterização (°C/h)	Padrão	
	ϵ'	Tan δ
1070/12	5354	0,25
1080/12	6653	0,17
1090/12	9031	0,09
1100/12	4918	0,30

Tabela 10. Permissividade elétrica (ϵ') e perdas dielétricas ($\tan \delta$) das amostras contendo LSO.

Sinterização (°C/h)	CA + 0,5 LSO		CA + 1 LSO	
	ϵ'	Tan δ	ϵ'	Tan δ
1000/12	23.644	0,12	19.914	0,28
1025/12	13.509	0,4	36.389	0,19
1050/12	19.435	0,65	34.911	0,21
1070/12	1153	0,43	19.999	0,21
1080/12	29355	0,13	20.499	0,17
1090/12	103057	0,51	—	0,98

Tabela 11. Permissividade elétrica (ϵ') e perdas dielétricas ($\tan \delta$) das amostras contendo LiF.

Sinterização (°C/h)	CA + 0,5 LiF		CA + 1 LiF	
	ϵ'	Tan δ	ϵ'	Tan δ
1000/12	18.011	0,14	5.302	0,26
1025/12	79.830	0,27	—	0,52
1050/12	85.715	0,16	99.235	0,15
1070/12	31.963	0,30	39.662	0,29
1080/12	36.806	0,72	31.451	0,55
1090/12	24.270	0,43	38.283	0,25

Analogamente ao material preparado por reação em estado sólido, adições de 0,5% em mol de ambos aditivos ao pó sintetizado por complexação de cátions possibilitaram sinterizar cerâmicas a 1000°C, obtendo permissividade elétrica superior à amostra padrão, sem que houvesse aumento nas perdas dielétricas (valores entre 0,12 e 0,14).

De maneira geral, a permissividade elétrica em função da temperatura de medida, na frequência de 1 kHz das cerâmicas padrão e contendo aditivos apresentam baixa dependência com a temperatura, analogamente ao material preparado por reação em estado sólido. No caso das perdas dielétricas das amostras preparadas por complexação de cátions, independentemente do aditivo utilizado, apresentam maior dependência com a temperatura. Em todos os casos, estes valores permanecem praticamente constantes até aproximadamente 80°C, determinando assim a aplicabilidade destes materiais.

Os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras padrão são mostrados na figura 58.

Figura 58. Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras padrão.

Como esperado, a condutividade elétrica dos grãos é muito maior do que a condutividade elétrica dos contornos de grãos. Os valores de energia de ativação para o processo de condução nos grãos ficou entre 0,14 e 0,23 eV, enquanto que para os contornos de grãos, os valores ficaram entre 0,61 e 0,78 eV. Efeito similar é

observado nas amostras contendo aditivos (ver *Anexo I*). Estes valores são similares àqueles obtidos por reação em estado sólido.

De maneira geral, a técnica de síntese por complexação de cátions não proporcionou mudanças significativas nas propriedades dielétricas das cerâmicas sinterizadas.

Coprecipitação (CP)

Os diagramas de impedância na temperatura ambiente das amostras padrão e daquelas contendo aditivos, preparadas por coprecipitação e sinterizadas em diferentes temperaturas são mostrados nas figuras 59, 60 e 61.

Figura 59. Diagramas de impedância das amostras padrão preparadas por CP e sinterizadas em diferentes temperaturas.

Figura 60. Diagramas de impedância das amostras preparadas por CP e sinterizadas em diferentes temperaturas contendo LSO.

Figura 61. Diagramas de impedância das amostras preparadas por CP e sinterizadas em diferentes temperaturas contendo LiF.

Assim como visto nos diagramas de impedância anteriores, maiores quantidades de aditivos acarretaram no aumento da resistividade elétrica das amostras, devido ao provável acúmulo de fases secundárias nos contornos de grãos.

A relação $-Z''$ em função da frequência é mostrada na figuras 62, 63 e 64.

Figura 62. $-Z''$ em função da frequência das amostras padrão preparadas por CP. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$.

Figura 63. $-Z''$ em função da frequência das amostras contendo LSO. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$.

Figura 64. $-Z''$ em função da frequência das amostras contendo LiF. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$.

Para as cerâmicas obtidas por coprecipitação, bem como aquelas preparadas por reação em complexação de cátions, observa-se que a frequência de relaxação no ponto de máxima amplitude encontra-se pouco abaixo de 1 kHz.

A evolução da permissividade elétrica em função da frequência e medidas na temperatura ambiente das amostras padrão e daquelas contendo diferentes aditivos é mostrada nas figuras 65, 66 e 67.

Figura 65. Permissividade elétrica em função da frequência de medida das amostras padrão. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$.

Figura 66. Permissividade elétrica em função da frequência de medida das amostras contendo LSO. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$.

Figura 67. Permissividade elétrica em função da frequência de medida das amostras contendo LiF. Temperatura de medida $\approx 20^\circ\text{C}$.

Comportamento bastante similar aos obtidos para outras técnicas de síntese é observado para as amostras preparadas por coprecipitação. Os valores de permissividade elétrica medidos na frequência de 1 kHz das amostras contendo LSO e LiF são superiores aos das amostras padrão. Entretanto, todos são da ordem de 10^4 , além de apresentarem baixa dependência com a frequência.

As figuras 68, 69 e 70 mostram as perdas dielétricas medidas na temperatura ambiente, das amostras padrão sinterizadas em diferentes temperaturas.

Figura 68. Perdas dielétricas em função da frequência de medida das amostras padrão. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$.

Figura 69. Perdas dielétricas em função da frequência de medida das amostras contendo LSO. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$.

Figura 70. Perdas dielétricas em função da frequência de medida das amostras contendo LiF. Temperatura de medida $\approx 20^{\circ}\text{C}$.

Comportamento similar ao observado anteriormente nas amostras preparadas por reação em estado sólido e complexação de cátions, as perdas dielétricas das amostras preparadas por coprecipitação diminuem até aproximadamente 50 kHz.

As tabelas 12, 13 e 14 listam os valores de permissividade elétrica (ϵ') e perdas dielétricas ($\tan \delta$) das amostras padrão e daquelas contendo aditivos.

Tabela 12. Permissividade elétrica (ϵ') e perdas dielétricas ($\tan \delta$) das amostras padrão.

Sinterização (°C/h)	Padrão	
	ϵ'	$\tan \delta$
1070/12	11.081	0,16
1080/12	5.992	0,40
1090/12	11.792	0,39
1100/12	19.329	0,12

Tabela 13. Permissividade elétrica (ϵ') e perdas dielétricas ($\tan \delta$) das amostras contendo LSO.

Sinterização (°C/h)	CP + 0,5 LSO		CP + 1 LSO	
	ϵ'	$\tan \delta$	ϵ'	$\tan \delta$
1000/12	13.910	0,22	16.932	0,84
1025/12	17.902	0,16	14.634	0,14
1050/12	20.122	0,15	38.112	0,21
1070/12	22.714	0,19	7.156	0,24
1080/12	19.565	0,19	31.010	0,15
1090/12	93.767	0,52	3.992	0,89

Tabela 14. Permissividade elétrica (ϵ') e perdas dielétricas ($\tan \delta$) das amostras contendo LiF.

Sinterização (°C/h)	CP + 0,5 LiF		CP + 1 LiF	
	ϵ'	$\tan \delta$	ϵ'	$\tan \delta$
1000/12	17.348	0,22	7.662	0,18
1025/12	34.927	0,26	50.842	0,27
1050/12	44.159	0,23	46.357	0,18
1070/12	33.500	0,25	26.572	0,29
1080/12	2.300	0,25	34.415	0,17
1090/12	21.432	0,24	21.266	0,19

Os valores de permissividade elétrica das amostras coprecipitadas são inferiores aos daquelas preparadas por reação em estado sólido e, os melhores resultados foram obtidos para a amostra sinterizada a 1100°C, com valores de ϵ' aproximadamente 19.000 e perdas dielétricas equivalentes a 0,12. Comparativamente, os resultados obtidos para amostras contendo qualquer fração de LSO e LiF e sinterizadas a 1050°C por 12 horas apresentam valores de permissividade elétrica maiores aos obtidos para a amostra padrão sinterizadas a 1100°C, indicando que adições do ambos aditivos promovem a diminuição da temperatura de sinterização do CCTO sem que haja prejuízos nas propriedades dielétricas da cerâmica.

Em todas as amostras, os valores de permissividade elétrica e perdas dielétricas em função da frequência se mantêm praticamente constantes até aproximadamente 100°C, assim como observado para outras técnicas de síntese.

A figura 71 mostra os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras padrão.

Figura 71. Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras padrão.

Os valores das energias de ativação para o processo de condução dos grãos ficaram entre 0,102 e 0,104 eV, enquanto que para os contornos de grãos, 0,65 a 0,7 eV. Efeito similar é observado nas amostras contendo aditivos (ver Anexo I).

Estes valores são similares aqueles obtidos para amostras sintetizadas por reação em estado sólido e complexação de cátions.

De maneira geral, cerâmicas preparadas por reação em estado sólido foram satisfatoriamente reproduzidas, obtendo-se propriedades dielétricas similares à literatura. A microestrutura destes materiais se revelou heterogênea com relação a tamanhos e formato dos grãos, assim como a distribuição dos elementos precursores na matriz do CCTO.

No caso das cerâmicas obtidas por complexação de cátions, os valores de densidade foram inferiores aos das demais técnicas devido a aglomeração das partículas e a presença de carbono no pó, os quais dificultam a densificação, para as condições selecionadas neste trabalho. A microestrutura destes materiais também se mostrou bastante heterogênea. Com relação às propriedades dielétricas, estas não foram melhoradas com o emprego desta técnica de síntese por solução.

Mesmo efeito ocorreu para as amostras preparadas por coprecipitação, as quais não apresentaram grandes variações ou mudanças em suas propriedades dielétricas. No entanto, a técnica possibilitou a obtenção de cerâmicas densas devido ao fato da mesma proporcionar pós finos e reativos. A microestrutura resultante apresentou uniformidade de tamanhos e formas e ainda baixa porosidade.

Com relação aos aditivos de sinterização adotados, ambos permitiram obter cerâmicas com elevados valores de permissividade elétrica, utilizando uma temperatura de sinterização inferior à usual. No entanto, apenas o LiF possibilitou a diminuição das perdas dielétricas no CCTO, além de garantir maior estabilidade da permissividade elétrica dentro do intervalo de frequência de medida.

As tabelas 15, 16 e 17 listam alguns dos melhores valores obtidos para as amostras padrão e daquelas contendo 0,5% mol de aditivos.

Tabela 15. Valores de densidade relativa (D_r), permissividade elétrica (ϵ'), perdas dielétricas ($\tan \delta$) e capacitância (C) das amostras padrão sinterizadas a 1090°C por 12 horas.

Técnica de síntese	Padrão			
	D_r (%)	ϵ'	$\tan \delta$	C (nF.cm ⁻¹)
MO	96,3	14.077	0,11	1,2
CA	99,0	9.031	0,07	0,8
CP	94,9	11.792	0,38	0,98

Tabela 16. Valores de densidade relativa (D_r), permissividade elétrica (ϵ'), perdas dielétricas ($\tan \delta$) e capacitância (C) das amostras contendo LSO sinterizadas a 1000°C por 12 horas.

Técnica de síntese	LSO			
	D_r (%)	ϵ'	$\tan \delta$	C (nF.cm ⁻¹)
MO 1000	91,3	18.107	0,43	1,6
CA 1000	93,1	23.644	0,12	2,09
CP 1000	92,7	19.564	0,23	1,73

Tabela 17. Valores de densidade relativa (D_r), permissividade elétrica (ϵ'), perdas dielétricas ($\tan \delta$) e capacitância (C) das amostras contendo LiF sinterizadas a 1000°C por 12 horas.

Técnica de síntese	LiF			
	D_r (%)	ϵ'	$\tan \delta$	C (nF.cm ⁻¹)
MO 1000	92,5	8.188	0,56	0,8
CA 1000	91,2	18.011	0,14	1,6
CP 1000	93,2	13.910	0,22	1,5

6. CONCLUSÕES

De acordo com a análise dos resultados apresentados anteriormente, pode-se concluir que:

Todos os materiais preparados por síntese química (complexação de cátions e coprecipitação) apresentaram fase única após calcinação nas condições selecionadas, diferentemente daqueles preparados por MO.

Nas amostras padrão, a densificação aumenta com o aumento da temperatura de sinterização. Naquelas contendo LSO, a densidade é máxima perto da temperatura de fusão do aditivo. Esta fase vítrea foi responsável também pelas altas resistividade e permissividade elétrica destes materiais. Para o LiF a densificação tende a diminuir com o aumento da temperatura de sinterização. Os melhores valores de permissividade elétrica e perdas dielétricas foram obtidos para 0,5% mol dos aditivos. Em todos os casos foram obtidas cerâmicas acima de 91% da densidade teórica.

A microestrutura do CCTO contendo aditivos é, de forma geral, mais homogênea do que as amostras padrão.

Para a maior parte dos casos a permissividade elétrica apresenta fraca dependência com a frequência entre 100 Hz e 100 MHz e com a temperatura entre a ambiente e aproximadamente 100°C. O mesmo efeito observa-se para as perdas dielétricas.

Em todas as amostras, os valores de permissividade elétrica foram da ordem de 10^4 , enquanto que as menores perdas dielétricas (valores inferiores a 1) foram obtidas para as amostras contendo LiF.

As técnicas de síntese por solução não promoveram melhorias significativas nas propriedades dielétricas.

Por fim, os aditivos promoveram mudanças nas propriedades dielétricas e microestruturais do CCTO, porém o LiF proporcionou os melhores resultados para aplicações como supercapacitores.

7. ANEXO I – RESULTADOS COMPLEMENTARES

O tamanho médio de grãos foi determinado utilizando-se o método dos interceptos proposto por Mendelson [76]. O tamanho médio de grãos é dado pelo produto entre a média dos interceptos medidos e uma constante de proporcionalidade. A equação para determinação do tamanho médio de grãos é dada pela equação (6):

$$G = 1,56.\bar{e} \quad (13)$$

onde:

G = tamanho médio de grãos

$\bar{e}$ = média dos interceptos

Para o cálculo do tamanho médio de grãos foram feitas diversas imagens, em diferentes regiões, em cada amostra, para ter uma estatística aceitável (mínimo de 500 grãos/amostra).

As figuras 72, 73 e 74 mostram a distribuição de tamanho de grãos das amostras padrão e daquelas contendo aditivos, preparadas por diferentes técnicas.

Figura 72. Distribuição de tamanhos de grãos das amostras preparadas por MO.

Figura 73. Distribuição de tamanho de grãos das amostras preparadas por CA.

Figura 74. Distribuição de tamanho de grãos das amostras preparadas por CP.

As figuras 75 e 76 mostram os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras contendo 0,5% em mol de LSO e LiF. Os valores de energia de ativação destas cerâmicas são similares às amostras padrão mostradas no capítulo anterior.

Figura 75. Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras preparadas por diferentes técnicas, contendo 0,5% em mol de LSO e sinterizadas em diferentes temperaturas.

Figura 76. Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras preparadas por diferentes técnicas, contendo 0,5% mol de LiF e sinterizadas em diferentes temperaturas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. R. Li, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 11[3] (2004) 534.
- [2] D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison, A. R. West, Applied Physics Letters 80 (2002) 2153.
- [3] I. He, J. B. Neaton, M. H. Cohen, D. Vanderbilt, C. C. Homes, Physics Review B 65 (2002) 214112.
- [4] M. H. Cohen, J. B. Neaton, I. He, D. Vanderbilt, Journal of Applied Physics 94 (2003) 3299.
- [5] A. Tselev, C. M. Brooks, S. M. Anlage, H. Zheng, L. Salamanca-Riba, R. Ramesh, M. A. Subramanian, Phys. Rev. B 70 (2004) 144101.
- [6] R. K. Grubbs, E. L. Venturini, P. G. Clem, J. J. Richardson, B. A. Tuttle, G. A. Samara, Phys. Rev. B 72 (2005) 104111.
- [7] S. V. Kalinin, J. Shin, G. M. Veith, A. P. Baddorf, M. V. Lobanov, H. Runge, M. Greenblatt, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 102902.
- [8] C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, A. P. Ramirez, Science 293 (2001) 673.
- [9] P. Leret, M. A. de la Rubia, J. J. Romero, J. F. Fernández, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 1866.
- [10] M. C. Ferrarelli, D. C. Sinclair, A. R. West, H. A. Dabkowska, A. Dabkowski, G. M. Luke, J. Mater. Chem. 19 (2009) 5916.
- [11] S. D. Almeida-Didry, C. Autret, A. Lucas, C. Honstetter, F. Pacreau, F. Gervais, Journal of the European Ceramic Society 34 (2014) 3649.
- [12] M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner, A. W. Sleight, Journal of Solid State Chemistry 151 (2000) 323.
- [13] A. Deschanvres, B. Raveau, F. Tollemer, Bull. Soc. Chim. Fr. (1967) 4077.
- [14] B. Bochu, M. N. Deschizeaux, J. C. Joubert, Journal of Solid State Chemistry 29 (1979) 291.

- [15] A. P. Ramirez, M. A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, S. M. Shapiro, *Solid State Communications* 115 (2000) 217.
- [16] C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, M. A. Subramanian, A. P. Ramirez, *Physical Review B* 67 (2003) 092106.
- [17] M. A. Subramanian, A. W. Sleight, *Solid State Sciences* 4 (2002) 347.
- [18] S. F. Shao, J. L. Zhang, P. Zheng, C. L. Wang, *Solid State Commun.* 142 (2007) 281.
- [19] J. F. Fernández, P. Leret, J. J. Romero, J. de Frutos, M. A. de la Rubia, M. S. Martín-Gonzalez, J. L. Costa-Kramer, J. L. Garcia Fierro, A. Quesada, M. A. Garcia, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 2311.
- [20] R. Tararan, “Influência dos defeitos cristalinos nas propriedades dielétricas e não-ôhmicas do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)”, UNESP – Universidade Estadual Paulista (2010).
- [21] T. T. Fang, C. P. Liu, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 5167.
- [22] J. L. Zhang, P. Zheng, C. L. Wang, M. L. Zhao, J. C. Li, J. F. Wang, *Applied Physics Letters* 87 (2005) 142901/1.
- [23] B. A. Bender, M. –J. Pan, *Materials Science and Engineering B* 117 (2005) 339.
- [24] T.-T. Fang, L.-T Mei, H.-F. Ho, *Acta Materialia* 54 (2006) 2867.
- [25] J. J. Mohamed, S. D. Hutagalung, M. F. Ain, K. Deraman, Z. A. Ahmad, *Materials Letters* 61 (2007) 1835.
- [26] C. –M. Wang, K. –S. Kao, S. –Y. Lin, Y. –C. Chen, S. –C. Weng, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008) 608.
- [27] S. Kwon, C. –C. Huang, M. A. Subramanian, D. P. Cann, *Journal of Alloys and Compounds* 473 (2009) 433.
- [28] T. Li, R. Xue, J. Hao. Y. Xue, Z. Chen, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 1025.
- [29] A. A. Felix, M. O. Orlandi, J. A. Varela, *Solid State Communications* 151 (2011) 1377.
- [30] H. Fan, Q. Zheng, B. Peng, *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 3278.

- [31] W. –X. Yuan, Z. Luo, C. Wang, *Journal of Alloys and Compounds* 562 (2013) 1.
- [32] D. Capsoni, M. Bini, V. Massarotti, G. Chiodelli, M. C. Mozzatic, C. B. Azzoni, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 4494.
- [33] S. Goswami, A. Sen, *Ceramics International* 36 (2010) 1629.
- [34] W. –X. Yuan, *Journal of American Ceramic Society* 93 (2010) 3020.
- [35] Z. Yang, L. Zhang, X. Chao, L. Xiong, J. Liu, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 8716.
- [36] M. A. de la Rubia, P. Leret, J. de Frutos, J. F. Fernández, *Jornal of American Cerâmica Oscite* 95 [6] (2012) 1866.
- [37] W. Makcharoen, T. Tunkasiri, *Ceramics International* 39 (2013) S359.
- [38] P. Thongbai, B. Putasaeng, T. Yamwong, V. Amornkitbamrung, *Journal of Alloys and Compounds* 582 (2014) 747.
- [39] L. Liu, H. Fan, P. Fang, L. Jin, *Solid State Communications* 142 (2007) 573.
- [40] C. Masinhboon, P. Thongbai, S. Maensiri, T. Yamwong, S. Seraphin, *Materials Chemistry and Physics* 109 (2008) 262.
- [41] S. K. Jo, Y. H. Han, *Journal Materials Science: Mater. Electron* 20 (2009) 680.
- [42] BP. Zhu, ZY. Wang, Y. Zhang, ZS. Yu, J. Shi, R. Xiong, *Materials Chemistry and Physics* 113 (2009) 746.
- [43] B. Barbier, C. Combettes, S. Guillemet-Fritsch, T. Chartier, F. Rossignol, A. Rumeau, T. Lebey, E. Dutarde, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 731.
- [44] F. Amaral, M. Valente, L. C. Costa, *Materials Chemistry and Physics* 124 (2010) 580.
- [45] J. Lu, D. Wang, C. Zhao, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 3103.
- [46] S. Vangchanya, E. Swatsitang, P. Thongbai, S. Pinitsoontorn, T. Yamwong, S. Maensiri, V. Amornkitbamrung, P. Chindaprasirt, *Journal of American Ceramic Society* 95 [5] (2012) 1497.
- [47] Q. G. Chi, L. Gao, X. Wang, L. Q. Lin, J. Sun, Q. Q. Lei, *Journal of Alloys and Compounds* 559 (2013) 45.

- [48] H. E. Kim, S.-M. Choi, Y.-W. Hong, S.-I. Yoo, *Journal of Alloys and Compounds* 610 (2014) 594.
- [49] M. A. de L. Nobre, *Apostila Materiais Dielétricos – Correlação: Propriedades e Defeitos*, FCT Universidade Estadual Paulista, 1996.
- [50] L. O. Salmazo, M. A. de L. Nobre, *Apostila Materiais Dielétricos*, FCT Universidade Estadual Paulista.
- [51] N. P. de Alcantara Junior, C. V. de Aquino, *Eletromagnetismo I*, Universidade Estadual Paulista.
- [52] J. R. Macdonald, *Impedancy Spectroscopy, Emphasizing Solid Materials and Systems*, Ed. J. Ross Macdonald, John Wiley & Sons, USA (1987).
- [53] J. E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids* 30 (1969) 2657.
- [54] D. Segal, *Journal of Materials Chemistry* 7 [8] (1997) 1297.
- [55] P. Courty, B. Delmon, C. Marcilly, A. Sugier, FR Patent n° 1.604.707, 1968.
- [56] H. Taguchi, S. Matsu-ura, M. Nagao, *Journal of Solid State Chemistry* 129 (1997) 60.
- [57] D. W. Jhonson Jr., *American Ceramic Society Bulletin* 60 [2] (1981) 221.
- [58] D. W. Jonhson Jr., *Advances in Ceramics – Ceramic Powder Science*, V. 21, eds. G. L. Messing, K. S. Mazdiasni, J. W. McCauley, R. A. Haber, American Ceramic Society, Westerville, Ohio, (1987) 3.
- [59] H. Qiu, L. Gao, C. Feng, J. Guo, D. Yan, *Journal of Materials Science Letters* 30 (1995) 5508.
- [60] S. K. Tadokoro, E. N. S. Muccillo, *Cerâmica* 46 (2000) 300.
- [61] Z. Zhang, H. Shan, *Journal of European Ceramic Society* 17 (1997) 713.
- [62] A. J. C. Lanfredi, M. Escote, H. N. Yoshimura, *Apostila: Tópicos experimentais em materiais*, UFABC.
- [63] M. Kleitz, J. H. Kennedy, *Fast Ion Transport in Solids, Electrodes and Electrolytes*, eds. P. Vashishta, J. N. Mundy, G. K. Shenoy, Elsevier North Holland, Amsterdam (1979) 185.

- [64] R. A. Rocha, “Obtenção e Caracterização de Eletrólitos Sólidos de Céria-Gadolínia”, Dissertação de Mestrado, IPEN, São Paulo, 2001.
- [65] R. A. Rocha, E. N. S. Muccillo, Materials Research Bulletin 38 (2003) 1979.
- [66] M. Kakihana, S. Kato, M. Yashima, M. Yoshimura, Journal of Alloys and Compounds 280 (1998) 125.
- [67] S. Yamamoto, M. Kakihana, S. Kato, Journal of Alloys and Compounds 297 (2000) 81.
- [68] A. J. Moulson, J. M. Herbert, Eletroceramics, Chichester, UK: John Wiley, 2003.
- [69] F. M. B. Amaral, “Preparação e caracterização de materiais com constante dielétrica colossal baseados em CCTO”, Universidade de Aveiro, 2010.
- [70] T. Bonaedy, Y. S. Koo, K. D. Sung, J. H. Jung, Applied Physics Letters 91 (2007) 132901.
- [71] Z. Yu, C. Ang, Journal of Applied Physics 91, 2 (2002) 794.
- [72] J. J. Romero, P. Leret, F. Rubio-Marcos, A. Quesada, J. F. Fernández, Journal of the European Ceramic Society 30 (2010) 737.
- [73] C. K. Yeoh, M. F. Ahmad, Z. A. Ahmad, Journal of Alloys and Compounds 443 (2007) 155.
- [74] T. Li, R. Xue, J. Hao, Y. Xue, Z. Chen, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 1025.
- [75] B. Wang, Y. Pu, H. Wu, K. Chen, N. Xu, Journal of Materials Science: Materials Electronics 23 (2012) 612.
- [76] M. I. Mendelson, Journal of American Ceramic Society, 52 [8] (1969) 443.