

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

JOÃO FRANCISCO RIGONI

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEROVSKITAS SEM E COM DOPAGEM DE  
 $\text{Nb}_2\text{O}_5$

PONTA GROSSA  
2014

JOÃO FRANCISCO RIGONI

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEROVSKITAS SEM E COM DOPAGEM DE  
 $\text{Nb}_2\text{O}_5$

Dissertação apresentada para a obtenção do  
título de mestre em Química Aplicada da  
Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Orientador: Prof. Dr. André Vitor Chaves de  
Andrade  
Coorientador: Prof. Dr. Eder Carlos Ferreira de  
Souza

PONTA GROSSA  
2014

Ficha Catalográfica elaborada pelo Setor Tratamento da Informação BICEN/UEPG

R572s      Rigoni, João Francisco  
             Síntese e caracterização de perovskitas sem e com dopagem de  
Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / João Francisco Rigoni. Ponta Grossa, 2014.  
             106 f.

             Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) - Universidade  
             Estadual de Ponta Grossa .

             Orientador : Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade.  
             Coorientador : Prof. Dr. Eder Carlos Ferreira de Souza

             1. Titanato de cálcio e cobre. 2. Difração de raios X. 3. Método  
             de Rietveld. I. Andrade, André Vitor Chaves. II. Souza, Eder  
             Carlos Ferreira de. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa.  
             Mestrado em Química Aplicada. IV. T.

CDD: 666

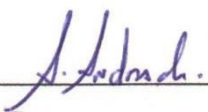
## TERMO DE APROVAÇÃO

**JOÃO FRANCISCO RIGONI**

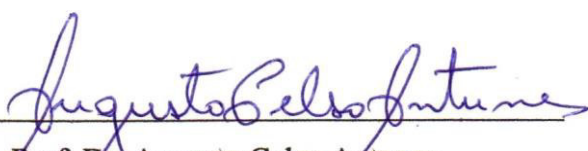
### **“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEROVSKITAS SEM E COM DOPAGEM DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>”**

Dissertação aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade  
UEPG/PR

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues  
UNICENTRO/PR

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Augusto Celso Antunes  
UEPG/PR

Ponta Grossa, 08 de agosto de 2014.

## **Agradecimentos**

Primeiramente a Deus pelo dom da vida, pela proteção e pelas oportunidades a mim ofertadas,

Aos meus familiares pelo apoio, compreensão, e incentivo de nunca desistir,

Ao Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade, que me orientou neste trabalho compartilhou de seus conhecimentos, experiências e aturou minha teimosia ao longo de todo o trabalho,

Ao Prof. Dr. Eder Carlos Ferreira de Souza, que assim como meu orientador auxiliou em todas as etapas do trabalho, através de ideias, ensinamentos, críticas e sugestões,

Ao Prof. Dr. Augusto Celso Antunes pelas ideias, sugestões, auxílio e histórias contadas ao longo de suas conversas,

Aos Profs. que ministraram as disciplinas cursadas ao longo do mestrado

Aos meus colegas do Laboratório, Elenice Hass Caetano, Tanna Elyn Rodrigues Fiuza, Rafael Eiji Saito;

Aos meus colegas do laboratório e café, Filipy Gobbo Maranhã, Jehomar Alves Possidônio Jr, Alan Gabriel Adamczewski, Rômulo Domingues;

Ao CLabmu-UEPG, e suas técnicas pelas análises realizadas,

Ao Prof. Dr. Henrique de Santana, pelas medidas de espectroscopia Raman

A Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG,

Ao Programa de Mestrado em Química Aplicada,

A Capes pela bolsa,

Enfim a todos que de alguma forma contribuíram ao longo dessa caminhada.

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”*

*Arthur Schopenhauer*

*“Em algum lugar, alguma coisa incrível está esperando para ser conhecida.”*

*Carl Sagan*

*“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez”.*

*George Bernard Shaw*

*“Quanto mais aumenta nosso conhecimento, mais evidente fica nossa ignorância”.*

*John F. Kennedy*

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.*

*Marthin Luther King*

## Resumo

O desenvolvimento tecnológico atual, na comunicação, transporte, processamento de dados, integração de aparelhos e entretenimento, só é possível graças aos avanços integrados e contínuos das pesquisas sobre novos materiais a serem aplicados na indústria tecnológica, mais leves, mais baratos com melhores rendimentos. Neste trabalho realizou-se a síntese e do Titanato de cálcio e cobre – CCTO puro e sua versão dopada com diferentes proporções de  $\text{Nb}^{+5}$ , por meio do método de reação por estado sólido (RES). Esse material tem exibido propriedades físicas interessantes e pertinentes à indústria tecnológica atual, principalmente como material dielétrico. A caracterização do material obtido foi realizada através das técnicas de difração de raios X (DRX), análise estrutural pelo Método de Rietveld, caracterização morfológica e composicional usando microscopia de varredura eletrônica (MEV) e espectroscopia dispersiva de raios X (EDS), bem como a caracterização por espectroscopia RAMAN e determinação do “*band gap*” por reflectância difusa. As amostras obtidas, puras e dopadas foram identificadas como sendo o material de interesse, comprovado através das técnicas instrumentais descritas anteriormente. Os Valores de “*band gap*” obtidos apresentam pequena variação, podendo ser melhor estudadas com uso de outras técnicas.

**Palavras - chave:** Titanato de cálcio e cobre. Difração de raios X. Método de Rietveld.

## Abstract

The current technological development, in the communication, has carried, data processing, integration of devices and entertainment, is only possible due to the advances integrated and continuous of the research on new materials to be applied in the technological industry, lighter, cheaper with better incomes. In this work it was become fullfilled synthesis and of the Titanate of calcium and has covered - pure CCTO and its doped version with different ratios of  $\text{Nb}^{+5}$ , by means of the method of reaction for solid state. This material has shown interesting and pertinent physical properties to the current industry technological, as material mainly dielectric. The characterization of the material obtained was made through the techniques of diffraction of X-rays (XRD), structural analysis for the Method of Rietveld, morphological and compositional characterization using scanning electron microscopy (SEM), dispersive spectroscopy X-ray (EDX), in addition to the characterization by Raman spectroscopy, and determination of the "*band gap*" by diffuse reflectance. The gotten, pure and doped samples had been identified as being the material of interest, proven through the described instrumental techniques previously. The gotten Values of "*band gap*" better present small variation, being able to be studied with use of others techniques.

**Keywords:** Calcium copper titanium oxide. X-ray diffraction. Rietveld Method.



## Lista de símbolos:

|                                     |                                                                                                             |
|-------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CCTO                                | Titanato de cálcio e cobre $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ;                                        |
| $\epsilon_r$                        | Permissividade relativa;                                                                                    |
| $\mu_r$                             | Permeabilidade magnética relativa;                                                                          |
| k                                   | Constante dielétrica;                                                                                       |
| $\epsilon$                          | Permissividade dielétrica do material;                                                                      |
| $\epsilon_0$                        | Permissividade dielétrica no vácuo;                                                                         |
| ABO <sub>3</sub> / ABX <sub>3</sub> | Representação geral de compostos tipo perovskita                                                            |
| VESTA                               | <i>Visualization for Electronic and Structural Analysis</i><br>Análise Estrutural e Visualização Eletrônica |
| CIF                                 | <i>crystallographic information file</i><br>arquivo de informação cristalográfica                           |
| COD                                 | <i>crystallographic open database</i><br>banco de dados cristalográficos aberto                             |
| RES                                 | Reação de estado sólido;                                                                                    |
| DRX                                 | Difração de raios X;                                                                                        |
| MR                                  | Método de Rietveld;                                                                                         |
| MEV                                 | Microscopia de varredura eletrônica;                                                                        |
| $\lambda$                           | Comprimento de onda                                                                                         |
| $\theta$                            | Ângulo de difração;                                                                                         |
| $2\theta$                           | Ângulo de Bragg                                                                                             |
| d                                   | Distância interplanar;                                                                                      |
| $h$                                 | Constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg/s}$ );                                   |
| UV/VIS                              | Ultravioleta visível;                                                                                       |
| GSAS                                | <i>General Structure Analysis System</i>                                                                    |
| AM0                                 | Amostra sem dopagem (CCTO puro)                                                                             |

|     |                                          |
|-----|------------------------------------------|
| AM1 | Amostra dopada com 0,5% Nb <sup>+5</sup> |
| AM2 | Amostra dopada com 1,0% Nb <sup>+5</sup> |
| AM3 | Amostra dopada com 2,5% Nb <sup>+5</sup> |

## Lista de figuras:

|                                                                                                                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Cristal de perovskita de 0.8 mm.....                                                                                                                                                                 | 19 |
| Figura 2: Cella unitária do tipo $ABO_3$ do Titanato de Cálcio $CaTiO_3$ .....                                                                                                                                 | 19 |
| Figura 3: Esquema ilustrando possíveis átomos constituintes de perovskitas .....                                                                                                                               | 20 |
| Figura 4: Efeito do raio iônico dos cátions A e B e as distorções observadas nas estruturas perovskitas.....                                                                                                   | 23 |
| Figura 5: Esquema polarização devido a estrutura do $BaTiO_3$ .....                                                                                                                                            | 26 |
| Figura 6: (a) $ABO_3$ estrutura perovskita cúbica mostrando (b) o tensão uniforme na cela do cristalino com polarização ferroelétrico e (c) polarização devido à tensão gradiente flexoelétrico induzido ..... | 27 |
| Figura 7: Representação da cela do CCTO .....                                                                                                                                                                  | 29 |
| Figura 8: Lei de Bragg.....                                                                                                                                                                                    | 34 |
| Figura 9: Esquema de funcionamento de um microscopio eletrônico.....                                                                                                                                           | 39 |
| Figura 10: Volume de interação e formação das imagens.....                                                                                                                                                     | 39 |
| Figura 11: Esquema geral representando o espalhamento de luz.....                                                                                                                                              | 42 |
| Figura 12: (a) Frasco com esferas de zirconia, (b) moinho de bolas.....                                                                                                                                        | 46 |
| Figura 13: (a) Cadinho de platina com material antes da calcinação (b) Forno Jung usado na calcinação .....                                                                                                    | 47 |
| Figura 14: Balança usada para pesagem do pó separado para as pastilhas. ....                                                                                                                                   | 47 |
| Figura 15: (a) Empastilhador, (b) visão superior da pastilha formada no empastilhador, (c) pastilhas antes da sinterização. ....                                                                               | 48 |
| Figura 16: (a) Conjunto pó e pastilhas antes sinterização (b) Forno usado para sinterização..                                                                                                                  | 49 |
| Figura 17: Síntese do material representada através de um organograma. ....                                                                                                                                    | 50 |
| Figura 18: Difratoograma moagem das amostras.....                                                                                                                                                              | 54 |
| Figura 19: Difratoograma sinterização das amostras .....                                                                                                                                                       | 55 |
| Figura 20: Difratoograma calcinação das amostras.....                                                                                                                                                          | 56 |
| Figura 21: Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra Am0 (sem dopante) de CCTO, onde são identificadas, fases de CCTO, CTO, e $TiO_2$ (rutilo). ....                                          | 58 |
| Figura 22: Ampliação da região do Gráfico de Rietveld obtido através do refinamento para a amostra Am0 (sem dopante).....                                                                                      | 59 |
| Figura 23: Pico de maior intensidade da fase do CCTO .....                                                                                                                                                     | 59 |
| Figura 24: Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra Am1 (0,5% dopante) de CCTO, onde são identificadas, fases de CCTO, CTO, e $TiO_2$ (rutilo).....                                          | 61 |

|                                                                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 25: Ampliação da região do Gráfico de Rietveld obtido através do refinamento para a amostra Am1 (0,5% dopante).....                                                     | 62 |
| Figura 26: Pico de maior intensidade da fase do CCTO .....                                                                                                                     | 62 |
| Figura 27: Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra Am2 (1,0% dopante) de CCTO, onde são identificadas, fases de CCTO, CTO, e TiO <sub>2</sub> (rutilo)..... | 64 |
| Figura 28: Ampliação da região do Gráfico de Rietveld obtido através do refinamento para a amostra Am2 (1,0% dopante).....                                                     | 65 |
| Figura 29: Pico de maior intensidade da fase do CCTO .....                                                                                                                     | 65 |
| Figura 30: Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra Am3 (2,5% dopante) de CCTO, onde são identificadas, fases de CCTO, CTO, e TiO <sub>2</sub> (rutilo)..... | 67 |
| Figura 31: Ampliação da região do Gráfico de Rietveld obtido através do refinamento para a amostra Am3 (2,5% dopante).....                                                     | 67 |
| Figura 32: Pico de maior intensidade da fase do CCTO .....                                                                                                                     | 68 |
| Figura 33: Volume e parâmetro de cela.....                                                                                                                                     | 69 |
| Figura 34: Análise quantitativa das fases Am0 – sem dopante .....                                                                                                              | 71 |
| Figura 35: Análise quantitativa das fases Am1 – dopada 0,5% de Nb <sup>5+</sup> .....                                                                                          | 71 |
| Figura 36: Análise quantitativa das fases Am2 – dopada 1,0% de Nb <sup>5+</sup> .....                                                                                          | 72 |
| Figura 37: Análise quantitativa das fases Am3 – dopada 2,5% de Nb <sup>5+</sup> .....                                                                                          | 72 |
| Figura 38: Microdeformações para a amostra Am0 – sem dopagem .....                                                                                                             | 74 |
| Figura 39: Microdeformações para a amostra Am1 – 0,5% de Nb <sup>+5</sup> .....                                                                                                | 75 |
| Figura 40: Microdeformações para a amostra Am2 – 1,0% de Nb <sup>+5</sup> .....                                                                                                | 76 |
| Figura 41: Microdeformações para a amostra Am3 – 2,5% de Nb <sup>+5</sup> .....                                                                                                | 76 |
| Figura 42: Morfologia da pastilha sem dopagem .....                                                                                                                            | 78 |
| Figura 43: Morfologia da pastilha dopada 0,5% de Nb <sup>+5</sup> .....                                                                                                        | 79 |
| Figura 44: Morfologia da pastilha dopada 1,0% de Nb <sup>+5</sup> .....                                                                                                        | 80 |
| Figura 45 Morfologia da pastilha dopada 2,5% de Nb <sup>+5</sup> .....                                                                                                         | 81 |
| Figura 46: Tamanho médio de grão pela quantidade de dopante adicionado .....                                                                                                   | 82 |
| Figura 47: Micrografia da amostra não dopada.....                                                                                                                              | 83 |
| Figura 45: Histograma composicional da amostra não dopada.....                                                                                                                 | 84 |
| Figura 49: Micrografia da amostra dopada 0,5% de nióbio .....                                                                                                                  | 85 |
| Figura 50: Histograma composicional da amostra dopada 0,5% de nióbio. ....                                                                                                     | 86 |
| Figura 51: Micrografia da amostra dopada 2,5% de nióbio .....                                                                                                                  | 87 |
| Figura 52: Histograma composicional da amostra dopada 2,5% de nióbio .....                                                                                                     | 87 |

|                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 53: Espectros Raman obtidos para as diferentes amostras de CCTO e CCTO dopado com Nb <sup>+5</sup> .....                                      | 89 |
| Figura 54: Movimentos atômicos dos octaedros de Ti-O no interior do CCTO .....                                                                       | 90 |
| Figura 55: Espectros de refletância (comprimento de onda (nm) x Refletância (%)) para as amostras Am0-Am3.....                                       | 92 |
| Figura 56: Gráficos obtidos através do método de reflexão difusa. ....                                                                               | 93 |
| Figura 52: “ <i>Band gap</i> ” obtido .....                                                                                                          | 94 |
| Figura 58: Cores da luz absorvida (à esquerda) e cores complementares transmitidas (à direita) em relação aos valores de <i>E<sub>g</sub></i> . .... | 95 |

## Lista de tabelas:

|                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Parâmetros de cela observados para algumas perovskitas.....                                                                                 | 22 |
| Tabela 2: Dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, posições espaciais das fases constituintes da Am0 sem dopagem. ....                    | 57 |
| Tabela 3: Dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, posições espaciais, das fases constituintes da Am1 com dopagem 0,5% de nióbio (V)..... | 60 |
| Tabela 4: Dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, posições espaciais, das fases constituintes da Am2 com dopagem 1,0% de nióbio (V)..... | 63 |
| Tabela 5: Dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, posições espaciais, das fases constituintes da Am3 com dopagem 2,5% de nióbio (V)..... | 66 |
| Tabela 6: Parâmetro e volume da cela do CCTO .....                                                                                                    | 70 |
| Tabela 7: Tamanho médio de grão em função da quantidade de dopante adicionado .....                                                                   | 82 |
| Tabela 8: Tabela constitucional da amostra sem dopagem .....                                                                                          | 85 |
| Tabela 9: Tabela constitucional da amostra com 0,5% de Nb <sup>+5</sup> .....                                                                         | 86 |
| Tabela 10: Tabela constitucional amostra com 2,5% de Nb <sup>+5</sup> . ....                                                                          | 88 |
| Tabela 11: Porcentagem dos átomos constituintes .....                                                                                                 | 88 |
| Tabela 12: Deslocamentos Raman obtidos a partir dos espectros das amostras preparadas ....                                                            | 90 |
| Tabela 13: Valores de “band Gap” mediante dopagem.....                                                                                                | 93 |

## Sumário

|                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| Introdução.....                                                    | 16 |
| Capítulo 1 - Revisão de literatura.....                            | 17 |
| 1.1    Materiais dielétricos e suas propriedades .....             | 17 |
| 1.2    Compostos perovskitas .....                                 | 18 |
| 1.3    Síntese e processamento de cerâmicas perovskitas .....      | 24 |
| 1.4    Ferroeletricidade .....                                     | 25 |
| 1.5    Piezoeletricidade .....                                     | 27 |
| 1.6    Titanato de Cálcio e Cobre – CCTO.....                      | 28 |
| Capítulo 2- Objetivos .....                                        | 32 |
| Capítulo 3 - Técnicas e seus fundamentos.....                      | 33 |
| 3.1    Difração de raios X – DRX.....                              | 33 |
| 3.2    Método de Rietveld (MR).....                                | 34 |
| 3.2.1    Principais parâmetros de refinamento .....                | 35 |
| 3.3    Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) / (EDS) .....     | 38 |
| 3.4    Espectroscopia Raman.....                                   | 41 |
| 3.5    Espectroscopia UV/VIS .....                                 | 43 |
| Capítulo 4 - Materiais e métodos.....                              | 45 |
| 4.1    Materiais utilizados na preparação das amostras .....       | 45 |
| 4.2    Preparação das amostras .....                               | 45 |
| 4.3    Coleta de dados .....                                       | 51 |
| 4.3.1    Difração de Raios X .....                                 | 51 |
| 4.3.2    Métodos Computacionais .....                              | 52 |
| 4.3.3    Morfologia, Tamanho de grão, análise constitucional ..... | 52 |
| 4.3.4    Espectroscopia Raman.....                                 | 53 |
| Capítulo 5 - Resultados e discussões.....                          | 54 |

|        |                                                                                                                                                         |    |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.1    | Identificação de fases cristalinas por DRX.....                                                                                                         | 54 |
| 5.2    | Método de Rietveld – MR .....                                                                                                                           | 57 |
| 5.2.1. | Refinamento da amostra sinterizada de CCTO não-dopada .....                                                                                             | 57 |
| 5.2.2. | Refinamento da amostra sinterizada de CCTO dopada com 0,5% de nióbio (V)...                                                                             | 60 |
| 5.2.3. | Refinamento da amostra sinterizada de CCTO dopada com 1,0% de nióbio de nióbio (V).....                                                                 | 63 |
| 5.2.4. | Refinamento da amostra sinterizada de CCTO dopada com 2,5% de nióbio (V)...                                                                             | 66 |
|        | Tabela 5: Dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, posições espaciais, das fases constituintes da Am3 com dopagem 2,5% de nióbio (V). ..... | 66 |
| 5.2.6. | Análise quantitativa de fases.....                                                                                                                      | 70 |
| 5.3    | Morfologia e Tamanho de grão por MEV e EDS .....                                                                                                        | 77 |
| 5.4    | Espectroscopia Raman .....                                                                                                                              | 89 |
| 5.5    | Determinação do “ <i>band gap</i> ” .....                                                                                                               | 91 |
|        | Capítulo 6 - Conclusão .....                                                                                                                            | 96 |
|        | Capítulo 7 – Sugestões de trabalhos futuros.....                                                                                                        | 98 |
|        | Capítulo 8 – Referências Bibliográficas.....                                                                                                            | 99 |



## Introdução

De acordo com Boch e Nièpce (2007), materiais dielétricos são, acima de tudo, materiais isolantes que possuem elevada resistividade elétrica e, conforme afirma Somya et al. (2003), normalmente são fabricados para que exiba em suas estruturas, a separação entre as cargas positivas e negativas em um nível molecular ou atômico, isto é, estrutura de dipolo elétrico. Segundo Callister (2002), normalmente é utilizada no controle e armazenamento de cargas, e de energia elétrica, desempenhando assim um papel fundamental no avanço e desenvolvimento da tecnologia.

Compostos que aliam características, além das de atuação convencional dos capacitores comuns, com a vantagem de possuírem menores dimensões atuando com mesma eficiência recebem uma nova classificação: a de supercapacitores e estão disponíveis para uma série de novas aplicações (Trak Industries). Atualmente, devido à miniaturização tecnológica, encontra-se a necessidade de se obter sistemas eletrônicos cada vez menores, bem como seus componentes, (tais como circuitos integrados aplicados em carros, aviões, telefones celulares, computadores, setor de comunicações, e assim afirmam, Botta et al. (2006); Kumar (2010); Patra (2009) e Yuan et al.(2011), de menores custos, e rendimento iguais ou superiores aos de tamanho convencionais.

Capacitores dielétricos com alta densidade de energia ajudariam a reduzir o volume, o peso e o custo de um sistema de energia elétrica em veículos híbridos. (CHU et al., 2006). O desenvolvimento de materiais dielétricos de alta potência, de menor peso, volume reduzido e mesma densidade energética, torna-se um grande avanço na tecnologia. O estudo e desenvolvimento dos materiais sólidos de estruturas cristalinas eletrônicas são ferramentas cruciais para a compreensão e melhoramento de suas propriedades. Sendo de fundamental importância para o desenvolvimento e aplicações destes compostos na indústria eletrônica atual. (OLIVERA et al., 2007).

Neste trabalho é apresentada a síntese do Titanato de Cálcio e Cobre – CCTO, composto que atualmente vem sendo amplamente investigado e aplicado, devido a sua elevada constante dielétrica, além da realização do estudo da versão do mesmo CCTO sendo dopadas com Nb+5, bem como a caracterização estrutural de ambas as versões.

## Capítulo 1 - Revisão de literatura

### 1.1 Materiais dielétricos e suas propriedades

Materiais dielétricos caracterizam-se por não serem bons condutores elétricos, mas por serem polarizáveis mediante a aplicação de campos eletromagnéticos. Em escala macroscópica, as propriedades dielétricas: permissividade elétrica relativa ( $\epsilon_r$ ) e permeabilidade magnética relativa ( $\mu_r$ ) caracterizam o comportamento de um material dielétrico submetido a um campo eletromagnético e descrevem o grau de interação (absorção) dos campos eletromagnéticos em um meio.

Dentre suas aplicações típicas incluem-se o isolamento elétrico nas linhas de energia, bases de interruptores e bocais de lâmpadas. A titânia ( $\text{TiO}_2$ ) e as cerâmicas a base do Titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) podem ser fabricadas com constantes dielétricas, extremamente elevadas, o que os torna especialmente úteis para aplicação como capacitores.

Muitos dos materiais cerâmicos incluindo o vidro, a porcelana, a estatita e a mica são utilizados como isolantes em capacitores. Esses materiais exibem um grau elevado de estabilidade dimensional e de resistência mecânica. (CALLISTER, 2002).

Existem materiais em que os elétrons estão firmemente ligados aos respectivos átomos, isto é, essas substâncias ou não possuem elétrons livres ou o número de elétrons livres é relativamente pequeno. Um material que se comporta desta maneira é denominado isolante ou dielétrico. Do contrário, quando permite à movimentação de portadores de carga elétrica em sua estrutura, é denominado condutor.

Os dielétricos são materiais que atuam como isolantes capazes de impedir a passagem da corrente elétrica por um condutor metálico. Esse isolamento acontece porque os dielétricos não possuem elétrons livres, o que dificulta um determinado movimento ordenado, entre esses elétrons livres, para que gerem a corrente elétrica. Devido a esta característica são usados nos condensadores, com a finalidade de separar fisicamente suas placas e aumentar assim sua capacidade quando houver uma diminuição do campo elétrico.

Há uma classe de materiais que é igualmente importante assim como os dielétricos, cujas propriedades são intermediárias entre os condutores e isolantes: a dos semicondutores. Por exemplo, o elemento silício e o germânio alteram-se entre o comportamento isolante e de condutor ao sofrerem pequenas variações das condições físicas a que estão submetidas.

Quando se aplicam campos elétricos intensos em materiais dielétricos, um grande número de elétrons podem repentinamente ser excitados para energias na banda de condução.

Como resultado, há um grande fluxo de elétrons no dielétrico. Devido ao movimento desses elétrons; pode ocorrer uma fusão, queima ou vaporização localizada, produzindo uma degradação irreversível, podendo ocasionar falha do material. Esse fenômeno é conhecido como ruptura do dielétrico. O processo de ruptura acaba permitindo a passagem de cargas elétricas de uma placa para outra. Existe um valor máximo alcançado pelo campo elétrico tolerado pelo material sem que haja uma ruptura. (CALLISTER, 2002).

Ainda, há os dielétricos polares, quando os dipolos elétricos são submetidos a um campo elétrico externo eles tendem a alinhar-se de acordo com a força elétrica externa aplicada, que tende a aumentar quando o campo elétrico aumenta ou quando há uma diminuição de temperatura. Os dielétricos polares também produzem um campo elétrico oposto ao aplicado e com módulo geralmente menor que o módulo do campo elétrico aplicado.

Os dielétricos também possuem sua representação matemática, caracterizada pela constante dielétrica ( $k$ ), também conhecida como permissividade dielétrica relativa, obtida pela razão entre a permissividade dielétrica do material ( $\epsilon$ ) e a permissividade dielétrica do vácuo ( $\epsilon_0$ ). A constante dielétrica ( $k$ ) é a propriedade responsável pela descrição do comportamento de um dielétrico.

## 1.2 Compostos perovskitas

O termo Perovskita pertence a uma classe de compostos minerais de estrutura geral  $ABX_3$ , onde A e B são cátions de tamanho diferentes e X é um ânion, por exemplo,  $O^{2-}$  ou  $F^-$ . Várias são as estruturas de perovskitas atualmente conhecidas, grande parte delas exibe estrutura cristalina cúbica, mas, também podem apresentar estrutura ortorrômbica ou romboédrica.

O primeiro mineral estudado, conhecido como perovskita, é na verdade o Titanato de cálcio ( $CaTiO_3$ ), e recebe esse nome em homenagem a Lev Aleksevich von Perovski (1792-1856), mineralogista russo e então presidente da sociedade russa de mineralogia. O mineral foi descoberto em 1839 por Gustav Rose, na região dos montes Urais, na Rússia.

Figura 1: Cristal de perovskita de 0.8 mm

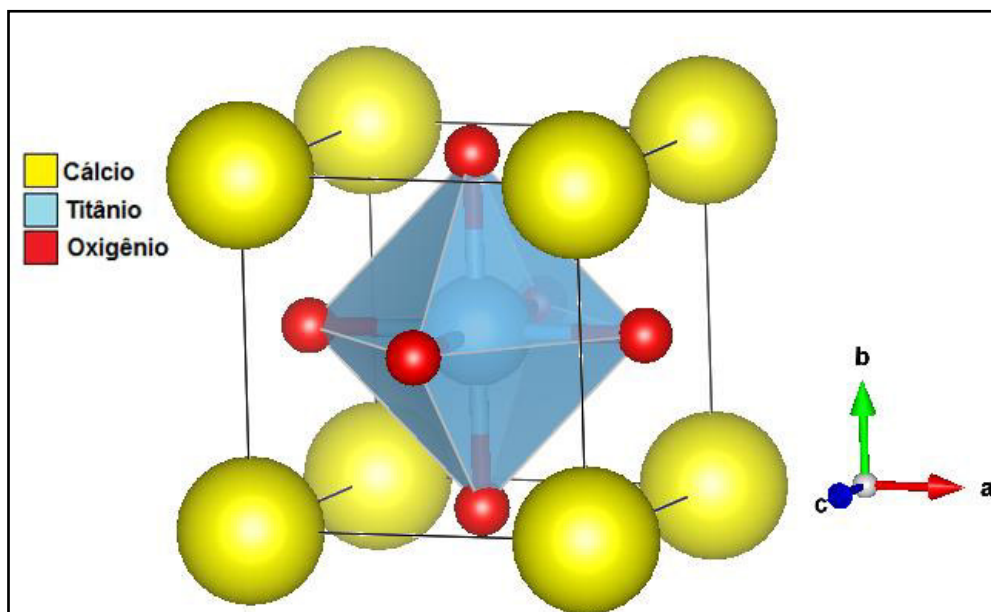


Fonte: Disponível em granada natural

Desde então, considerável atenção tem sido dada à família dos óxidos perovskitas com composições gerais  $ABO_3$ . (KOFSTAD e NORBY, 2007). Esses compostos constituem estruturas versáteis capazes de originar uma vasta gama de materiais sólidos. Foram inicialmente estudados por suas propriedades físicas excepcionais, conforme Toniolo(2010) ), sendo vários os métodos relatados na literatura para a sua síntese. (PATIL, SRINIVASA e DHARWADKAR, 2007).

Esquematicamente, a Figura 2 ilustra uma célula unitária do tipo  $ABO_3$ . Tomando como exemplo o Titanato de Cálcio -  $CaTiO_3$ , o cálcio ocupa a posição do cátion **A**, nos vértices, o titânio ocupa os sítios dos cátions **B**, no interior da cela, a estrutura pode também ser visualizada com o cátion **B** ocupando o centro de um octaedro formado por vértices de oxigênio. (TONIOLO, 2010).

Figura 2: Cella unitária do tipo  $ABO_3$  do Titanato de Cálcio  $CaTiO_3$



Fonte: Imagem gerada pelo programa VESTA (IZUMI 2011) a partir do arquivo de informação cristalográfica 1011211.cif disponível no COD.

A fórmula química geral para os compostos do tipo perovskita é  $ABX_3$  onde **A** e **B** são cátions de tamanho diferentes, e X um ânion (normalmente o oxigênio) que se liga a ambos os cátions "A" e "B" que podem ser uma variedade de íons, desde que, o cátion **A** seja divalente e o cátion **B** sejam tetravalentes ( $CaTiO_3$ ,  $BaTiO_3$ ). Existem casos em que cátions **A** e **B** passam a adotar um estado trivalente ( $BiFeO_3$ ,  $LaAlO_3$ ), e versões cátions **A** monovalentes e com cátions **B** um elemento pentavalente, por exemplo, o  $KNbO_3$ .

Normalmente, os óxidos que possuem estrutura perovskita apresentam sua estrutura  $ABO_3$  (ISHIHARA, 2009). Como o  $CaTiO_3$  apresenta estrutura cristalina ortorrômbica, mas dependendo da sua síntese e tratamento de crescimento do cristal em diferentes temperaturas, podem apresentar estruturas tetragonais ou cúbicas. Possuem uma variedade de propriedades interessantes, de acordo com Valderrama et al.(2005), destacando-se a magnetorresistência, ferroeletricidade, supercondutividade, e alta capacidade dielétrica, como corrobora Lozano-Gorrín(2012), que permitem seu uso como catalisador, semicondutor, material dielétrico, material luminescente, dentre outras aplicações. (LI et al., 2011).

As propriedades exibidas pelos compostos do tipo  $ABO_3$  podem ser explicadas pelas combinações entre elementos, como ocorre com a estrutura perovskita. Na Figura 3, o círculo indica os átomos que podem ocupar o sítio **A** e o hexágono, os que podem ocupar o sítio **B**.

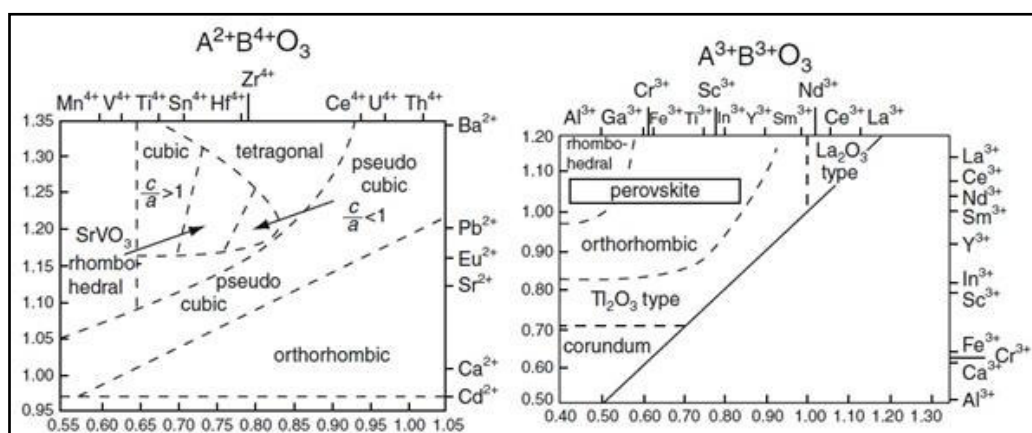


Tabela 1: Parâmetros de cela observados para algumas perovskitas

| Composto                                           | Parâmetro de cela (Å) |          |       |
|----------------------------------------------------|-----------------------|----------|-------|
| Estrutura cúbica a = b = c                         |                       |          |       |
| KTaO <sub>3</sub>                                  | 3,989                 |          |       |
| NaTaO <sub>3</sub>                                 | 3,929                 |          |       |
| NaNbO <sub>3</sub>                                 | 3,949                 |          |       |
| BaMnO <sub>3</sub>                                 | 4,040                 |          |       |
| BaZrO <sub>3</sub>                                 | 4,193                 |          |       |
| SrTiO <sub>3</sub>                                 | 3,904                 |          |       |
| KMnF <sub>3</sub>                                  | 4,189                 |          |       |
| KFeF <sub>3</sub>                                  | 4,121                 |          |       |
| Estrutura tetragonal a = b ≠ c                     |                       |          |       |
|                                                    | a                     | c        |       |
| BiAlO <sub>3</sub>                                 | 7,61                  | 7,94     |       |
| PbSnO <sub>3</sub>                                 | 7,86                  | 8,13     |       |
| BaTiO <sub>3</sub>                                 | 3,994                 | 4,038    |       |
| PdTiO <sub>3</sub>                                 | 3,899                 | 4,153    |       |
| TiMnCl <sub>3</sub>                                | 5,02                  | 5,04     |       |
| Estrutura romboédrica (Tipo LaAlO <sub>3</sub> )   |                       |          |       |
|                                                    | a                     |          |       |
| LaAlO <sub>3</sub>                                 | 5,357                 | α=60°06′ |       |
| LaNiO <sub>3</sub>                                 | 5,461                 | α=60°05′ |       |
| BiFeO <sub>3</sub>                                 | 5,632                 | α=60°06′ |       |
| KNbO <sub>3</sub>                                  | 4,016                 | α=60°06′ |       |
| Estrutura ortorrômbrica (Tipo GdFeO <sub>3</sub> ) |                       |          |       |
|                                                    | a                     | b        | c     |
| GdFeO <sub>3</sub>                                 | 5,346                 | 5,616    | 7,668 |
| YFeO <sub>3</sub>                                  | 5,283                 | 5,592    | 7,603 |
| NdGaO <sub>3</sub>                                 | 5,426                 | 5,502    | 7,706 |
| CaTiO <sub>3</sub>                                 | 5,381                 | 5,443    | 7,645 |
| NaMgF <sub>3</sub>                                 | 5,363                 | 5,503    | 7,676 |

Fonte: Ishihara (2009), modificada pelo autor.

Figura 4: Efeito do raio iônico dos cátions A e B e as distorções observadas nas estruturas perovskitas



Fonte: Adaptado de Ishihara (2009).

A estrutura constituinte  $ABX_3$  pode ainda ser modificada pela substituição total ou parcial dos átomos A e/ou B, passando a adquirir uma nova configuração  $A_{(1-x)}A_xB_{(1-y)}B'_yO_3$ , na qual x e y representam o grau de substituição molar. Como exemplo de substituição relacionada às propriedades do material, o cátion A confere resistência térmica e estrutural a uma perovskita utilizada como catalisador (exemplo o óxido de cobalto e lantânio -  $LaCoO_3$ ), enquanto B é o responsável pela atividade catalítica. Entretanto, a substituição parcial do cátion A pode afetar fortemente a atividade catalítica de B, devido à estabilização de estados de oxidação não usuais desse metal e, devido à formação simultânea de defeitos estruturais Ferri et al. (1998) em seu trabalho, por exemplo, substituiu parcialmente os íons A e B do  $LaCoO_3$  por (A = Sr, Eu, e Ce) e (B = Fe e Ni).

A maioria dos relatos de substituições, realizadas nos últimos anos, refere-se à substituição de terras-raras por um elemento alcalino-terroso. Raros são os relatos de substituições no sítio B, em comparação com a substituição clássica. Uma das particularidades destes últimos compostos é a ordenação relativa em baixas temperaturas, muito mais baixa do que aqueles encontrados para elementos de terras-raras grandes, uma vez que, quanto menor o raio iônico, mais distorcido é a estrutura de perovskita, conforme Campos et al.(2008), devido à variação do tamanho dos íons constituintes.

Os dopantes que são utilizados na síntese do material podem atuar como substituintes, ou então como íons extrínsecos a rede, melhorando assim as características dos materiais. É de grande interesse o conhecimento das variações que eles causam na estrutura na microestrutura cristalina e na proporção das fases formadas. Em alguns casos, a adição de



pequenas quantidades de dopante pode auxiliar os materiais a atingirem características adequadas para aplicação tecnológica.

Nos últimos anos, os óxidos mistos derivados de metais de transição têm despertado grande interesse tanto do ponto de vista do conhecimento básico quanto do ponto de vista tecnológico. (GUTIÉRREZ e RIVAS, 2004).

Para Li et al.(2012), os óxidos com a estrutura perovskita  $ABO_3$  são caracterizados pelas suas constantes dielétricas elevadas, suas propriedades são importantes e dignas de serem investigadas, que os conduzem a uma classe de materiais importantes para um grande número de aplicações tecnológicas. (ALMEIDA et al., 2008).

Ainda é questionável se a alta constante dielétrica é uma propriedade intrínseca ou extrínseca ao cristal, podendo ainda estar relacionada com a microestrutura do material (tal como o tamanho do grão) e condições de processamento (como a temperatura de sinterização e seu tempo, tratamento térmico, grau de pureza do material). (SEN et al., 2010). A possível aplicação desses fenômenos na indústria eletrônica principalmente em dispositivos microeletrônicos, de acordo com Xu et al. (2011), tem sido uma das causas que justificam as pesquisas feitas neste sentido. (HUESO et al., 2000).

### 1.3 Síntese e processamento de cerâmicas perovskitas

A produção da maioria das cerâmicas perovskitas inicia-se a partir da preparação do pó. Normalmente óxidos de perovskitas não estão disponíveis comercialmente e devem ser produzidos em laboratório. (YUAN, HARK e MEI, 2009). As propriedades desses sistemas, tais como textura, estado de oxidação dos cátions e estequiometria da estrutura, dependem diretamente do método de síntese, sendo que a literatura tem relatado uma série de métodos de preparo. (PATIL, SRINIVASA e DHARWADKAR, 2007; TONIOLO, 2010). A síntese de óxidos com estrutura perovskita requer uma metodologia que proporcione um sólido homogêneo.

Dentre os principais métodos de síntese destacam-se a Método de Reação de estado sólido (RES) (ADAMS, SINCLAIR e WEST, 2002; ALMEIDA et al., 2008; RAI et al., 2011; RAMÍREZ et al., 2006; RIBEIRO, ARAÚJO e BUENO, 2011; SCHMIDT et al., 2012; SEN et al., 2010; SHAO et al., 2006; SOMIYA et al., 2003; SUBRAMANIAN et al., 2000; TARARAM et al., 2011; WANG, NI e CHEN, 2010; YANG et al., 2012; YUAN et al., 2011; YUAN, HARK e MEI, 2009) que é amplamente usado por vários autores. Nesse método,

primeiramente os materiais precursores do óxido perovskita são pesados com precisão, de acordo com a proporção desejada, e em seguida são misturados mecanicamente. Existem ainda métodos químicos, tais como, sol gel (SARAF et al., 2009; YANG et al., 2012) de decomposição térmica, (THONGBAI et al., 2012), deposição por laser pulsado, deposição de camada química, método do oxalato precursor (PRASAD, 2006) dentre outros.

Na reação de estado sólido, após a mistura e moagem, os pós são submetidos à calcinação, onde as fases sólidas reagem para formar a fase da perovskita. As propriedades eletromecânicas de cerâmicas perovskitas são, em grande parte, influenciadas por suas condições de processamento. Durante a etapa de calcinação, as fases sólidas reagem entre si e formam a fase do material desejado. (ZHU, 2010).

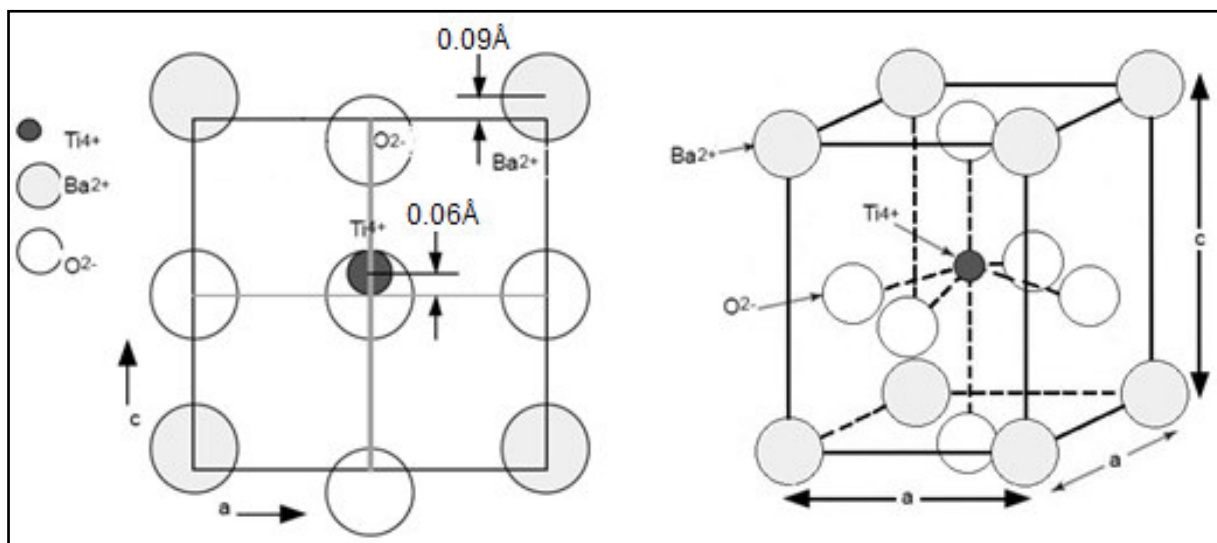
Após a calcinação a mistura sólida é moída com o objetivo de se obter partículas finas. O pó obtido é compactado para posterior processo de sinterização. Em alguns casos, materiais orgânicos são adicionados ao pó da cerâmica para melhorar a adesão das partículas durante a operação de moldagem, evitando assim efeitos de laminação que podem ser prejudiciais à agregação das partículas nos compactos. A fase orgânica é então removida durante processo térmico de baixa temperatura (500-600 °C). (ZHU, 2010).

#### 1.4 Ferroeletricidade

O grupo de materiais dielétricos conhecidos por ferroelétricos exibe polarização espontânea, isto é, polarização na ausência de um campo elétrico. Eles são os análogos dielétricos dos materiais ferromagnéticos, cuja origem é explicada para o Titanato de bário, um dos materiais ferroelétricos mais comuns.

Tal polarização espontânea ocorre como consequência do posicionamento dos íons  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{O}^{2-}$ . Os íons  $\text{Ba}^{2+}$  estão localizados nos vértices da cela unitária tetragonal. O momento dipolo ocorre como resultado de deslocamentos relativos dos íons  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  das suas posições simétricas, como está mostrado na vista lateral da célula unitária representada na Figura 6. Os íons  $\text{O}^{2-}$  estão localizados próximos, porém ligeiramente abaixo, dos centros de cada uma das seis faces, enquanto o íon  $\text{Ti}^{4+}$  está localizado pouco acima do centro da cela unitária. Dessa forma, um momento dipolo iônico permanente está associado com cada cela unitária.

Figura 5: Esquema polarização devido a estrutura do BaTiO<sub>3</sub>



Fonte: Adaptado de Callister 2000.

No entanto, quando o Titanato de bário é aquecido em temperatura superior de sua de transformação ferroelétrica (temperatura de Curie) 120°C (ou 250°F), a cela unitária se torna cúbica e todos os íons assumem posições distintas de suas posições iniciais, desse modo o comportamento ferroelétrico deixa de existir.

Outros materiais também podem exibir comportamento ferroelétrico. Dentre eles podem ser citados o sal de Rochelle ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), o dihidrogeno fosfato de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), o niobato de potássio ( $\text{KNbO}_3$ ) e o zirconato-titanato de chumbo ( $\text{Pb}[\text{ZrO}_3\text{TiO}_3]$ ). Os materiais ferroelétricos possuem constantes dielétricas extremamente elevadas sob frequências de campo relativamente baixas. Por exemplo, na temperatura ambiente, o valor de  $\epsilon_r$  para o Titanato de bário é cerca de 5000. (CALLISTER, 2002; ZHU, 2010).

Consequentemente, os capacitores feitos a partir desses materiais podem ser significativamente menores do que os capacitores feitos a partir de outros materiais dielétricos.

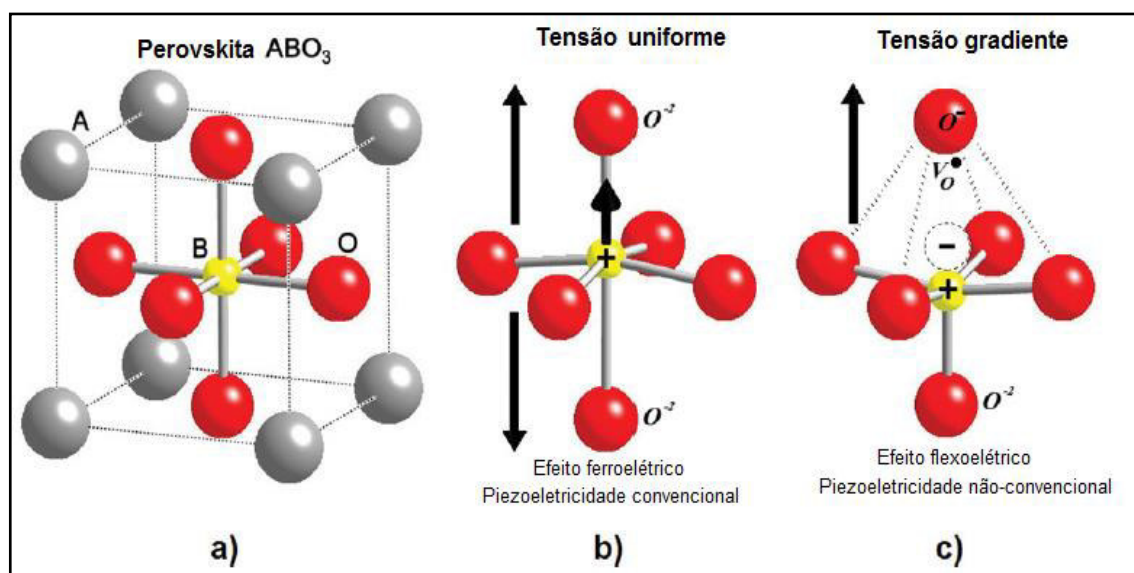
## 1.5 Piezoelectricidade

Certos materiais exibem uma propriedade interessante e amplamente aplicável conhecida como piezoelectricidade. Esta característica foi descoberta em 1880, por Pierre e Jacques Curie, durante o estudo dos efeitos da pressão sobre a geração de carga elétrica através de cristais, tais como quartzo, turmalina e sal Rochelle.

O termo piezoelectricidade é derivado de “piezo/piezein” que em grego, significa pressão. O efeito piezoelectrico é entendido como a interação eletromecânica linear entre a força mecânica e o estado elétrico em materiais cristalinos. Entretanto, o efeito reverso foi previsto matematicamente a partir de princípios fundamentais da termodinâmica por Gabriel Lippman e, no ano seguinte, os irmãos Curie comprovaram que o fenômeno reverso também acontecia. (ZHU, 2010).

Quando um campo elétrico intenso é aplicado sobre o material vê-se que este apresenta também a expansão da estrutura cristalina, exercendo uma pressão em direção contrária à corrente elétrica exercida. Sendo assim, a piezoelectricidade consiste na criação de uma carga elétrica (ou tensão) por meio da aplicação de pressão ao material.

Figura 6: (a)  $ABO_3$  estrutura perovskita cúbica mostrando (b) o tensão uniforme na cela do cristalino com polarização ferroelétrica e (c) polarização devido à tensão gradiente flexoeletrico induzido



Fonte: Tararam (2011) modificada pelo autor.

Muitos trabalhos foram feitos para se tentar explorar e definir as estruturas cristalinas que exibiam piezoelectricidade. Em 1910, Woldemar Voigt's Lehrbuch publicou um livro que descrevia cerca de vinte cristais naturais que exibiam piezoelectricidade e também definia rigorosamente suas constantes piezoelétricas. (ZHU, 2010). Considerando as trinta e duas classes de cristais catalogados, vinte e uma não são centrossimétricas (não possuem centro de simetria); vinte destes exibem piezoelectricidade direta; dez destes representam as classes de cristal polares, que mostram uma polarização espontânea, sem estresse mecânico devido a um momento de dipolo elétrico permanente. Se o momento de dipolo pode ser revertido através da aplicação de um campo elétrico externo, então o material é considerado ferroelétrico.

No início do século XX deu-se o maior avanço nas aplicações dos materiais piezoelétricos, como sonares de quartzo, ressonadores e acelerômetros. Após a II Guerra Mundial, os avanços em materiais piezoelétricos permitiram o desenvolvimento de inúmeras aplicações baseadas nas propriedades piezoelétricas. Cerâmicas piezoelétricas são amplamente utilizados para sensores, atuadores, transdutores, campainhas e outros dispositivos eletrônicos (DU et al., 2009), outras aplicações úteis, tais como a produção e detecção de som, a geração de tensões elevadas, geração de frequências eletrônicas, micro balanças e concentração ultrafina de conjuntos ópticos.

O efeito piezoeletrico deixa de existir quando os materiais apresentam simetria central, pois desta forma, estes podem ser polarizados, ou seja, a piezoelectricidade pode ser explicada pela assimetria de polarização iônica.

Projetos recentes propõem a utilização de materiais piezoelétricos em ruas e estradas, onde a pressão causada pela movimentação dos carros pode ser usada para gerar eletricidade de forma barata. (REYNOL, 2010).

## 1.6 Titanato de Cálcio e Cobre – CCTO

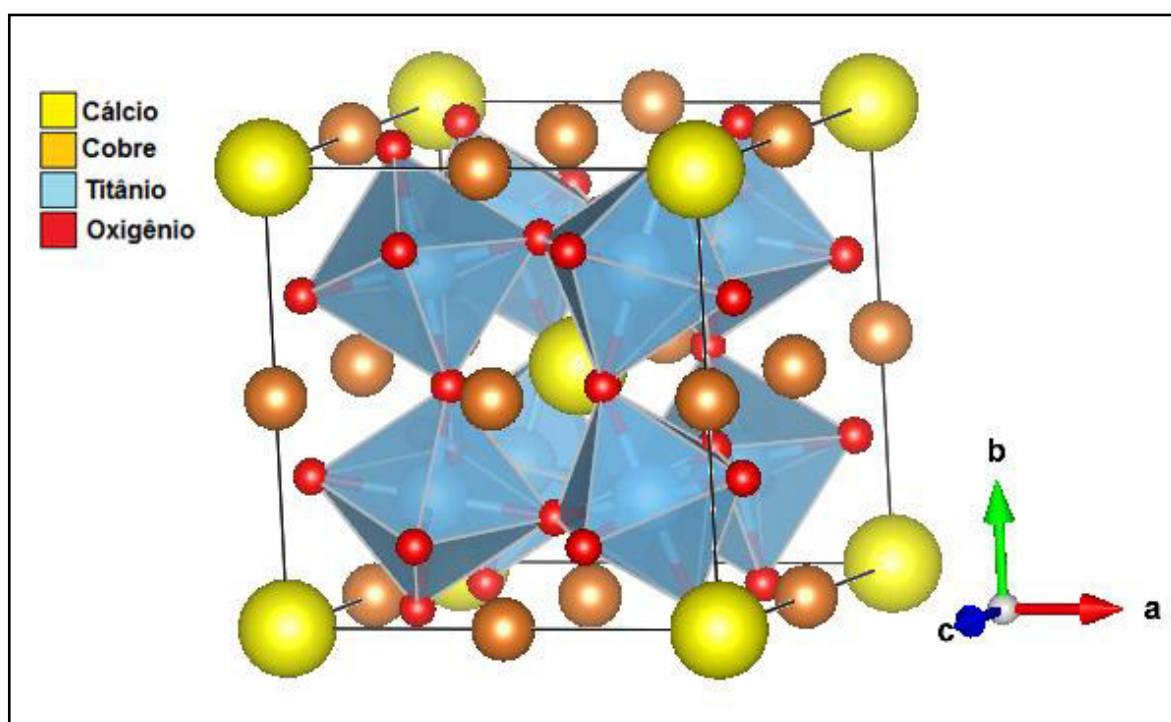
Como resultado destas substituições total ou parcial dos íons A e B na estrutura perovskita, as propriedades características dos materiais podem ser modificadas. (FERRI e FORNI, 1998).

Atualmente, uma das modificações dos óxidos perovskitas mais estudadas é a modificação do  $\text{CaTiO}_3$  pela inserção do íon cobre, no sítio A, fazendo com que o material passe a adquirir configuração  $\text{Ca}_{1/4}\text{Cu}_{3/4}\text{TiO}_3$  ou  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) conforme: (LIN et al., 2006); (LU, LI e WU, 2012); (MORIYAMA, KAN e OGAWA, 2013); (NERES et al., 2012);

(PUCHMARK e RUJIANAGUL, 2012); (QIN, LIANG e GU, 2013); (RAI et al., 2011); (SHAO et al., 2006); (THONGBAI et al., 2012); (WANG, NI e CHEN, 2010); (YANG et al., 2012).

O CCTO pertence a uma família de compostos do tipo  $ACu_3Ti_4O_{12}$ , conhecida desde 1967, onde A é um cátion substituinte. Este composto exibe uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, com grupo espacial  $Im\bar{3}$  (TARARAM et al., 2011) e um parâmetro de cela de aproximadamente  $7,391\text{\AA}$ . (SEN et al., 2010). A cela unitária do CCTO está representada na Figura 7.

Figura 7: Representação da cela do CCTO



Fonte: Imagem gerada pelo programa VESTA (IZUMI 2011) a partir do arquivo de informação cristalográfica a partir do arquivo 1008180.cif disponível no COD.

Desde então, o CCTO tem sido estudado devido à sua elevada constante dielétrica ( $k$ ) (cerca de  $10^4 - 10^5$ ) (NERES et al., 2012; TARARAM et al., 2011) em baixas frequências. (THONGBAI et al., 2012). Esta constante dielétrica ( $k$ ) permanece quase independente de frequência até  $10^6$  Hz. (RAI et al., 2011). Boa frequência e independência em uma ampla faixa de temperatura (aproximadamente  $300-900\text{ }^\circ\text{C}$ ) são características desejáveis para aplicações em capacitores e dispositivos microeletrônicos, devido a essas características únicas. (WANG, NI e CHEN, 2010).

O CCTO é um material altamente desordenado, onde dipolos interagem entre si (KUMAR e AWASTHI, 2012) e acabam gerando propriedades piezoelétricas.

Compostos cerâmicos, tais como o CCTO, possuem alta permissividade dielétrica e estão sendo usados como capacitores de alta tensão. Outros estudos vêm também sendo desenvolvidos para investigar as viabilidades do CCTO como comutadores e dispositivos de detecção de gás, devido à forte característica corrente - tensão não linear. (THOMAS et al., 2009).

Atualmente, pesquisas intensivas vêm sendo desenvolvidas sobre o material e suas constantes dielétricas elevadas, pois o volume e eficiência de um capacitor estão diretamente relacionados com a sua constante dielétrica. (KUMAR, 2010).

As propriedades dielétricas do CCTO têm atraído muito interesse desde sua descoberta e discussão por Subramanian et. al. em 2000 e em 2002. Vários mecanismos têm sido propostos para explicar a aparente resposta dielétrica do CCTO (TARARAM et al., 2011); tais como, a estrutura atômica intrínseca, microestrutura e estrutura interfacial extrínseca. (YUAN, HARK e MEI, 2009). Entretanto, esta propriedade ainda não foi totalmente compreendida.

Alguns autores propõem que o caráter dielétrico colossal de CCTO é devido à formação de uma camada interna que atua como uma barreira condensadora entre grãos e os limites semicondutores de isolamento. Muitos autores afirmam que aparentes constantes dielétricas gigantes são ocasionadas devido aos efeitos extrínsecos ao material. Eles podem ser explicados pela polarização interfacial de Maxwell-Wagner. (RIVAS-MURIAS et al., 2006). Esta carga espacial ou polarização interfacial é produzida por portadores de carga móveis. (KUMAR, 2010).

Recentemente, as propriedades dielétricas de vários óxidos  $ACu_3Ti_4O_{12}$  e  $ACu_3Ti_3FeO_{12}$  (íons A = metal) foram medidas. A pesquisa indica que  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  pode ser parte de uma nova classe de óxidos perovskitas, cujas propriedades dielétricas alta são diferentes dos ferroelétricos clássicos.

As propriedades dielétricas fazem do CCTO um material desejável para aplicações a tecnologia de miniaturização de dispositivos eletrônicos, como memórias estáticas e dinâmicas de acesso aleatório, altas capacitores dielétricos, dispositivos de filme fino, bem como em dispositivos eletrônicos em automóveis e aviões, que necessitam de desenvolvimento de materiais dielétricos que sejam estáveis em uma ampla faixa de temperaturas.

O CCTO não apresenta quaisquer transições de fase até 300 °C, tornando assim esse material muito promissor para aplicações em capacitores de elevada constante dielétrica. (NERES et al., 2012). Ao contrário dos ferroelétricos, que apresentam uma grande melhoria na permissividade perto do seu ponto de Curie (que é tipicamente associada com uma alteração na estrutura do cristal), a constante dielétrica do CCTO medida foi relativamente estabilizada entre de 100 a 600 K. Abaixo de 100 K a constante dielétrica cai drasticamente para cerca de 100. No entanto, estudos de difração de nêutrons não detectam qualquer alteração na estrutura do cristal na faixa de temperatura entre 35-1273K ou superior. (PRASAD, 2006).



## Capítulo 2- Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é realizar a síntese e caracterização da perovskita Titanato de cálcio e cobre ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) - CCTO, puro e com dopagem parcial do nióbio  $\text{Nb}^{+5}$  no sítio B da cela unitária.

Os objetivos específicos desse trabalho são:

- Identificar fases cristalinas formadas durante a síntese do material, utilizando-se da técnica de difração de raios X (DRX) a morfologia e a composição dos materiais obtidos;
- Refinar pelo Método de Rietveld (MR) as estruturas das fases cristalinas presentes nos materiais obtidos;
- Estudar o efeito da adição do íon dopante nióbio  $\text{Nb}^{+5}$  na estrutura cristalina do CCTO.

## Capítulo 3 - Técnicas e seus fundamentos

### 3.1 Difração de raios X – DRX

Existem muitas maneiras de se utilizar a difração de raios X para estudar as estruturas cristalinas dos materiais empregados em nosso cotidiano, seja para determinar novos materiais ou identificação química. A difração é resultado da radiação espalhada, quando uma fonte de radiação monocromática atinge um conjunto regular de centros de difusão cujo espaçamento é de mesma ordem do comprimento de onda da fonte de radiação. Para os raios X os átomos são estes centros de espalhamento.

Para que haja a difração é necessário que os feixes de raios X estejam em fase. Caso contrário ocorre à interferência destrutiva e nenhuma intensidade é observada. (SHACKELFORD 2008).

O método de difração do pó foi inventado independentemente em 1916, por Debye e Scherrer, na Alemanha, e em 1917, por Hull, nos Estados Unidos para se estudar a estrutura de cristais. Esse método ainda é o mais utilizado e fornece informações estruturais, tais como, parâmetro de cela unitária, determinação de fases cristalinas, dentre outras informações sobre o material que está sendo investigado, (HAMMOND 2009).

Basicamente esse método envolve a difração de um feixe de raios X monocromático por pequenos cristais ou por um pó fino. Esse método é muito utilizado na área de metalurgia, como também para se estudar ligas polifásicas, produtos de corrosão, refratários, rochas.

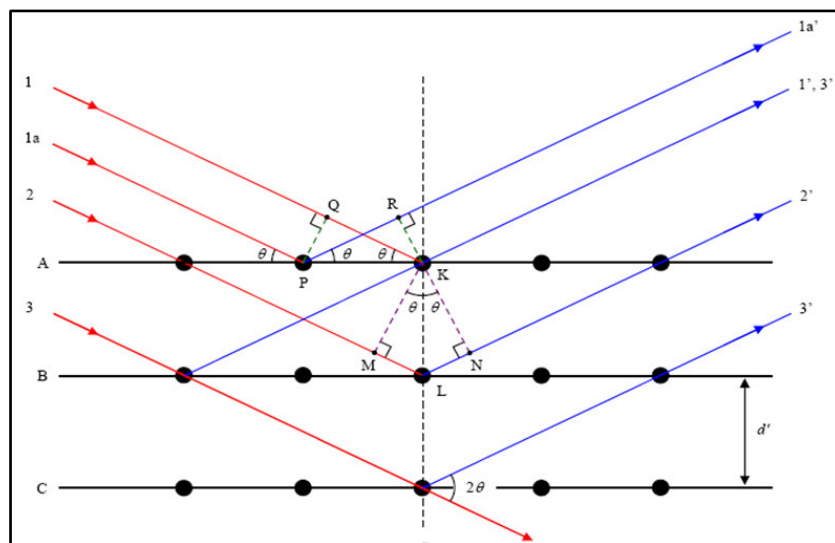
No método de pó, o cristal a ser examinado está na forma de um pó muito fino, o qual é colocado em um suporte onde os feixes de raios X monocromáticos o atingem. Cada partícula é um pequeno cristal, orientado aleatoriamente em relação ao feixe incidente. Por causalidade, alguns cristais estarão orientados de tal maneira que seus planos irão reemitir o feixe incidente na forma semelhante a uma reflexão. Como resultado, tem-se, o conjunto de planos também será capaz de reemitir o feixe. Para que isso ocorra devemos ter a condição de Bragg satisfeita.

A lei de Bragg estabelece as condições necessárias para que as interferências construtivas aconteçam. A lei de Bragg é expressa por:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (1)$$

Onde  $n = 1, 2, 3, \dots$  é comprimento de onda dos raios X em Angstrom ( $\text{\AA}$ ),  $d$  é distância interplanar,  $\theta$  é o ângulo de incidência ou reflexão do feixe incidente. (CALLISTER, 2002; CULLITY, 1978; HAMMOND, 2009; SHACKELFORD, 2008).

Figura 8: Lei de Bragg



Fonte: adaptado de (CALLISTER, 2002; HAMMOND, 2009; SHACKELFORD, 2008).

A difração de raios X (DRX) pelo método de pó é uma das principais ferramentas para a caracterização de materiais policristalinos, a partir da comparação entre os padrões obtidos, com os padrões armazenados em um banco de dados.

A popularização da DRX deve-se à facilidade, tanto na preparação das amostras como na interpretação dos resultados. Além disso, esta técnica, aliada a métodos computacionais permite um grande número de análises: estrutural, tensão residual, textura, ocupação de sítio de dopantes, análise quantitativa de fases, tamanho médio de cristalito, micro deformações e densidades eletrônicas.

### 3.2 Método de Rietveld (MR)

Entre 1961 e 1964, Hugo M. Rietveld trabalhou com difração de raios X e de nêutrons por monocristais, pois até então, a difração de pó era considerada uma técnica de baixa qualidade. Com a sua experiência na utilização de computadores para o refinamento de estruturas de monocristais e tendo notado a facilidade destes em lidar com grande quantidade

de dados numéricos, Rietveld desenvolveu um método de refinamento de estruturas cristalinas através de dados de difração de pó. Este método se tornou um dos mais importantes métodos de refinamento de estrutura utilizados atualmente. (YOUNG, 2002).

Ao contrário dos outros métodos, baseados na integração da intensidade de picos característicos de fases, o método desenvolvido por Hugo Rietveld se baseia no ajuste de todo o padrão de difração observado utilizando um padrão de difração calculado por meio de uma função de ajuste. O procedimento permite refinar não só os parâmetros geométricos das fases presentes (parâmetros de cela e de perfil), como nos métodos precedentes, mas também considera as características cristalográficas, dando ao método do pó aplicação semelhante à difração de monocristal. (GOBBO, 2009).

Para que o MR seja confiável, um grande número de condições, tanto teóricas quanto experimentais, precisa ser cumprido. Inicialmente, a estrutura de entrada (dimensões célula unitária, as posições atômicas, ocupação de instalações nucleares) deve ser a mais próxima possível da qual se está sendo refinada. Outros fatores que afetam as intensidades observadas são a fluorescência da amostra, o ruído do detector, espalhamento incoerente, difusão térmica, espalhando a partir de porta amostras, colimador de feixe, fendas, método de coleta dos dados e orientação preferencial.

O MR é capaz de acomodar quantidades moderadas de orientação preferencial, que podem ser difíceis ou impossíveis de eliminar, através da inclusão de parâmetros de refinamento que modela o efeito. O MR permite, também, a obtenção de informações sobre o tamanho médio de cristalito e micro deformação nas amostras. (ANDRADE, 1997).

### 3.2.1 Principais parâmetros de refinamento

Ao longo do refinamento de Rietveld, um conjunto de parâmetros ajustáveis podem ser calculados e refinados a partir dos dados digitalizados do difratograma.

Os citados parâmetros refináveis são:

a) Fator de escala: satisfaz à correção de proporcionalidade entre o padrão de difração calculado e observado.

b) Radiação de fundo (background): corrigida a partir de dados coletados no próprio difratograma e da interpolação entre estes pontos, através de uma função polinomial.

c) Perfil de pico de difração: conjunto de funções analíticas em que se modelam efeitos relacionados ao perfil. Algumas equações analíticas são propostas para corrigir estes

efeitos, como o caso da equação Gaussiana, Lorentziana e a equação que corrige a assimetria, ou Pseudo Voigt- resultante da aproximação da convolução dos mecanismos de Gaussian, e Lorentz.

d) Parâmetros de cela: os parâmetros de cela podem ser corrigidos pela lei de Bragg, equação (1), onde o espaçamento  $d$  está relacionado aos índices de Miller e, portanto aos parâmetros de cela ( $a$ ,  $b$ , e  $c/\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$ ). A indexação dos picos é feita levando em conta os parâmetros da cela unitária e a intensidade calculada, o que mostra certa vantagem em relação a técnicas convencionais. Isto porque todos os parâmetros que influenciam na discrepância dos valores de " $d$ " são manipulados conjuntamente com os das intensidades.

e) Fator estrutura: os parâmetros variáveis desse fator incluem posições atômicas, fatores de temperatura isotrópicos ou anisotrópicos e o número de ocupação.

f) Deslocamento: parâmetros de correção dos deslocamentos devido à fuga do ponto focal da óptica do equipamento.

g) Orientação preferencial: correção de problemas gerados na preparação da amostra (GOBBO, 2009), tais como rugosidade.

Variações nos parâmetros podem causar variações tanto na forma quanto na intensidade dos picos. Após a execução do método de Rietveld, estes parâmetros irão variar de forma a fazer com que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada ( $\epsilon_i = y_i - y_{oi}$ ) seja atinja um valor mínimo. Ou seja, os parâmetros serão refinados através do método de mínimos quadrados, onde a quantidade a ser minimizada é dada pela equação M abaixo, chamada função minimização.

$$M = \sum_j w_j (y_{oi} - y_{ic})^2 = \sum_j w_j (\epsilon_i)^2 \quad (2)$$

Onde,  $w_j = 1/y_{io}$  é o peso atribuído a cada observação,  $y_{io}$  e  $y_{ic}$  são, respectivamente, as intensidades observada e calculada no  $i_o$  ponto do difratograma de raios X obtido pelo processo de varredura passo a passo. (ANDRADE, 1997).

Quando isso acontece, diz-se que os valores obtidos para o conjunto dos parâmetros refinados representam a melhor solução para o refinamento, aproximando-se o máximo possível da estrutura real. (HAMMOND, 2009).

Um refinamento chegou ao seu final quando os parâmetros não variam mais e a função minimização atingiu o valor mínimo. Entretanto, a convergência deve ser

acompanhada através de alguns índices que são calculados ao final de cada ciclo de refinamento, e que fornecem um subsídio ao usuário para tomar decisões sobre dar prosseguimento, parar ou finalizar o refinamento. (SANTOS, 2003).

Durante o refinamento, e ao final deste, alguns parâmetros são calculados como medida da qualidade do ajuste obtido. Estes parâmetros são os indicados pela letra “R” seguido por um índice diferencial. Como por exemplo, R-ponderado (Rwp), e  $R_{BRAGG}$  e podem variar de acordo com o programa computacional esta sendo utilizado. O GSAS-II, por exemplo, fornece ao final de cada ciclo o valor de Rw como controle do refinamento.

O R ponderado, (Rwp),

$$Rwp = 100. \left( \frac{\sum_j w_j (y_{oi} - y_{ic})^2}{\sum_j w_j \cdot y_{oi}^2} \right)^{1/2} \quad (3)$$

Se Rwp está diminuindo, então o refinamento está sendo bem sucedido. No final do refinamento ele não deve estar mais variando, significando que o mínimo já foi atingido.

Se Rwp está aumentando, é sinal de que, alguns parâmetros estão divergindo do valor real, ou seja, estão se afastando do valor que fornece o mínimo de M e o refinamento deve ser interrompido para uma análise mais detalhada, pelo usuário, dos parâmetros sendo refinados.

$$S = Rwp/Rexp \quad (4)$$

Onde a razão entre Rexp e Rwp, é o valor esperado para S chamado de “goodnes of fit” deve estar próximo de 1,0 ao final do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois o Rwp já atingiu o limite que se pode esperar para aqueles dados de difração medidos.

O Rexp é dado por:

$$Rexp = 100. \left[ \frac{(N - P)}{\sum w_j (y_{oj})^2} \right]^{1/2} \quad (5)$$

Sendo N o número de pontos efetivamente sendo utilizados no refinamento, P é o número de parâmetros refinados.

Todos esses índices fornecem subsídios ao usuário para julgar a qualidade do refinamento. Entretanto, nenhum deles está relacionado com a estrutura cristalina e sim apenas com o perfil do difratograma. Para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado, deve-se calcular o  $R_{\text{BRAGG}}$ , que é descrito como uma função das intensidades integradas dos picos.

$$R_{\text{bragg}} = 100 \left[ \frac{(\sum |I_0 - I_c|)}{(\sum I_0)} \right] \quad (6)$$

Como a intensidade integrada está relacionada com a estrutura cristalina (tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos), esse é o índice a ser considerado ao avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina.

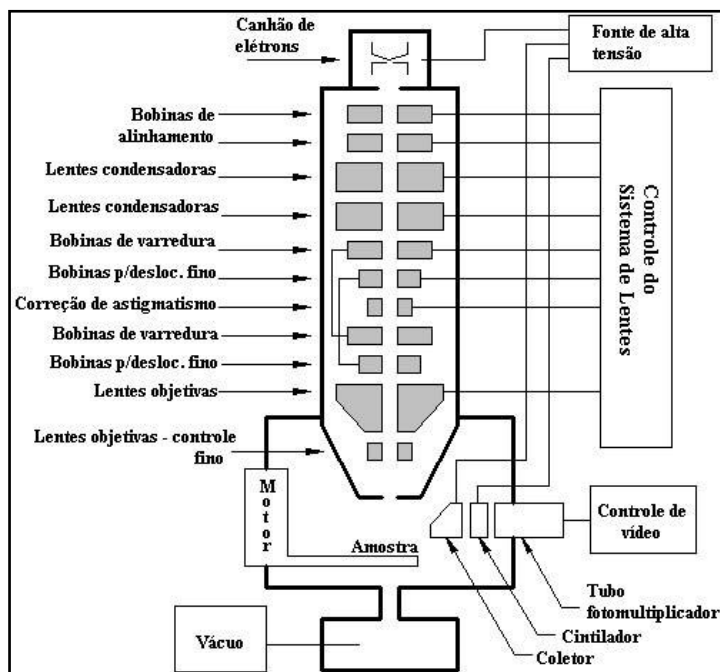
Com os refinamentos terminados obtêm-se valores dos parâmetros reais de cada uma das amostras tais como posição espacial, fator de ocupação atômico, parâmetro de rede, volume da cela obtida, e também os difratogramas comparando o obtido experimentalmente, com o refinado.

### 3.3 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) / (EDS)

A função fundamental de um microscópio é tornar visível o que for muito pequeno para ao olho humano. Dentre os instrumentos utilizados, o mais antigo e usual é a lupa, seguida do microscópio óptico, que ilumina o objeto com luz visível ou luz ultravioleta. (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV), representado na figura 9, utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca. (BELL e GARRAR-REED, A, 2003).

Figura 9: Esquema de funcionamento de um microscópio eletrônico



Fonte: Disponível no site de Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto de Física da USP

Dentro da coluna de alto vácuo, os elétrons gerados a partir de um filamento de tungstênio, por efeito termiônico, são acelerados por uma diferença de potencial entre catodo e anodo entre 0,3 kV a 30 kV. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que diminuem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra.

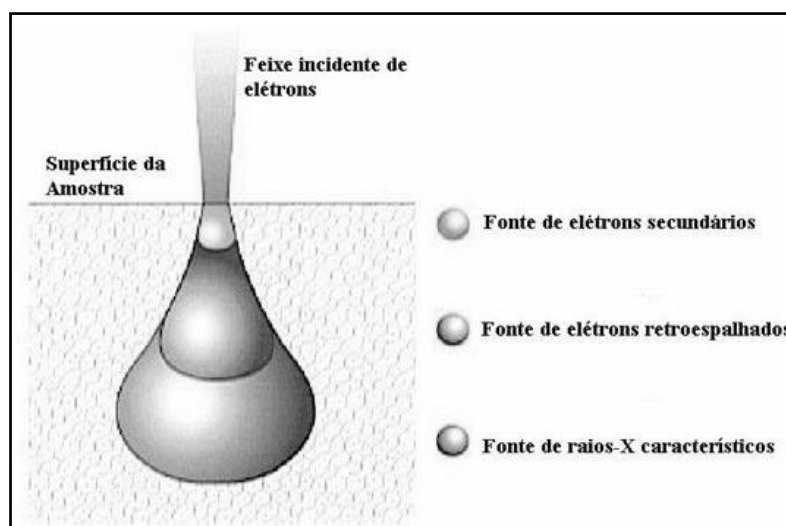
O feixe interage com a região de incidência da amostra até uma profundidade que pode variar de 1µm a 6µm, dependendo da natureza da amostra. Esta região é conhecida por volume de interação, o qual gera os sinais que são detectados e utilizados para a formação da imagem e para microanálise.

Para formação da imagem, o fluxo de informação do microscópio para o computador consiste na localização dos pontos de varredura no plano x, y com o conjunto de intensidades correspondentes, originadas pelo detector de elétrons retroespalhados ou pelo detector de elétrons secundários, que estão localizados dentro da câmara de vácuo. Quando a amostra é varrida, a tela do display é varrida simultaneamente com correspondência de posições, utilizando as intensidades dos detectores para cada ponto.



Tem-se como resposta da interação do feixe eletrônico com a amostra a formação da imagem em nível microscópico, mostrada na figura 10, de acordo com qual fonte esteja sendo utilizada na análise (elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos).

Figura 10: Volume de interação e formação das imagens



Fonte: adaptado do site do Laboratório de Filmes Finos Instituto de Física USP

Como resultado tem-se que os aparelhos modernos permitem aumentos de 300.000 vezes ou mais, para a maior parte de materiais sólidos, conservando a profundidade de campo compatível com a observação de superfícies rugosas.

Os raios X emitidos da amostra devido ao bombardeio de elétrons do feixe podem ser detectados pelo espectrômetro convencional de cristais ou pelos dispositivos de estado sólido, Silício dopado com Lítio. O detector de raios X e o MEV são concepções alternativas de projeto do mesmo instrumento básico, isto é, partem do mesmo princípio físico para resultados diferenciados.

O feixe de elétrons é suficientemente energético para ionizar camadas profundas dos átomos e produzir também a emissão de raios X, além da emissão de outras partículas como os elétrons retro espalhados utilizados na formação da imagem. A resolução espacial da análise depende da energia dos raios X detectados e da natureza do material. Dois tipos de detectores que captam raios X característicos podem ser utilizados: por dispersão de energia (EDS) ou por dispersão em comprimento de onda (WDS).

A técnica de EDS considera o princípio de que a energia de um fóton ( $E$ ) está relacionada com a frequência eletromagnética ( $\nu$ ) pela relação:

$$E = h \cdot \nu \quad (7)$$

Onde “ $h$ ” é a constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg/s}$ ). Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios X atingem o detector quase que simultaneamente, e o processo de medida é rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo.

O detector é capaz de determinar a energia dos fótons que ele recebe. Torna-se possível, traçar um histograma com a abscissa sendo a energia dos fótons (keV) e a ordenada o número de fótons recebidos (contagens).

A interpretação dos espectros é facilitada por uma base de dados que contém, para cada elemento, as energias e a intensidade das raiais que as produziu. É possível localizar, para cada energia do espectro, a lista dos elementos que possuem uma raia neste domínio energético. E, também para cada elemento, fazer aparecer sobre o espectro um diagrama em barras representando a posição e as energias das raiais deste elemento. Assim é possível através da técnica de EDS determinar qual a composição aproximada do material em análise, identificando regiões ricas em determinados elementos, demonstrando assim análise quantitativa dos elementos.

### 3.4 Espectroscopia Raman

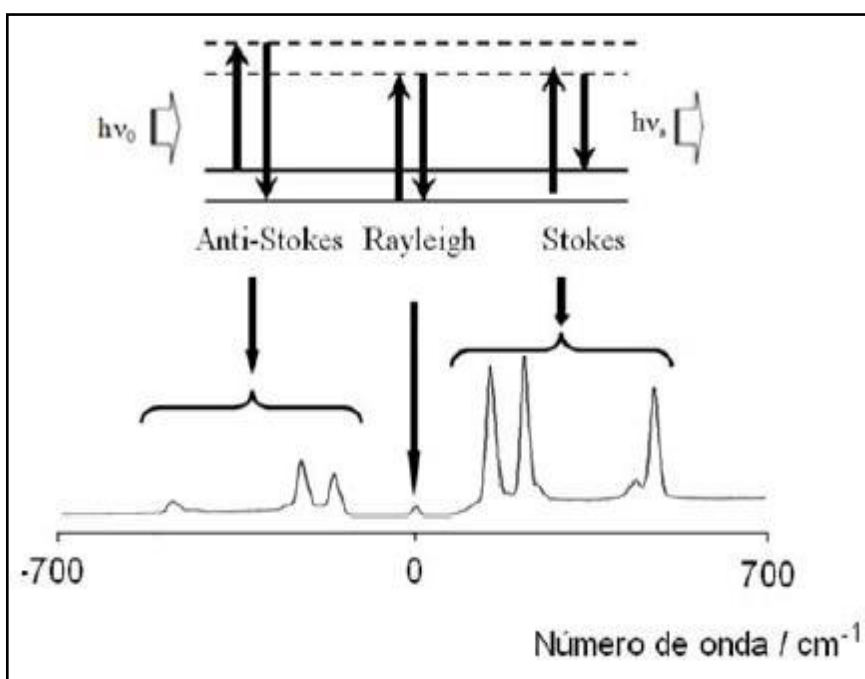
A espectroscopia Raman trata-se de uma técnica que usa uma fonte de luz monocromática, normalmente laser, a qual, ao atingir um objeto, é espalhada, uma parte da luz é refletida, gerando luz de mesma energia (espalhamento elástico que não é de interesse) ou de energia diferente da incidente (espalhamento inelástico, isto é, com frequência (ou comprimento de onda) diferente da incidente que fornece informações importantes sobre a composição química, a partir dessa diferença de energia), pois interagiu diretamente dentro do material. (RODRIGUES, 2012).

Na prática, um feixe, ao incidir sobre a área definida, é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente. Esse fenômeno foi observado experimentalmente em 1928 por Chandrasekhara Venkata Raman, na Índia e, por esse motivo, foi chamado de efeito Raman.

A diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando e essa frequência de vibração

permite descobrir como os átomos estão ligados, obter informação sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente, entre outras coisas. Essa ferramenta permite inclusive a diferenciação de polimorfos, isto é, substâncias que tem diferentes estruturas e, portanto, diferentes propriedades, apesar de terem a mesma fórmula química, com diferentes estruturas cristalinas. (FARIA, 2011).

Figura 11: Esquema geral representando o espalhamento de luz



Fonte: Retirado de Faria 2011

Como não há somente um tipo de vibração, uma vez que geralmente as espécies químicas presentes são complexas, a radiação espalhada inelasticamente é constituída por um número muito grande de diferentes frequências (ou componentes espectrais) as quais precisam ser separadas e ter sua intensidade medida. O espectro que representa a intensidade da radiação espalhada em função de sua energia (dada em uma unidade chamada de número de onda e expressa em  $\text{cm}^{-1}$ ) é chamado de espectro Raman (FARIA, 2011; HOLLAS, 2002).

### 3.5 Espectroscopia UV/VIS

A espectroscopia no ultravioleta visível (UV/VIS) envolve a espectroscopia de fótons, ela utiliza luz na faixa do visível, do ultravioleta (UV) próximo. Nessas faixas de energia as moléculas sofrem transições eletrônicas moleculares. A luz é composta por um conjunto de ondas eletromagnéticas, de diferentes comprimentos de onda, que podem ser separadas por um prisma. Essa dispersão é chamada de Espectro. O instrumento usado na espectroscopia UV/VIS é chamado de espectrofotômetro.

Para obter informação sobre a absorção de uma amostra, ela é inserida no caminho óptico do aparelho. Então, luz UV/VIS em uma faixa de comprimentos de ondas direcionada sobre a amostra. O espectrofotômetro mede o quanto de luz foi absorvida pela amostra.

Um espectro ultravioleta-visível é essencialmente um gráfico da absorbância versus o comprimento de onda na faixa do ultravioleta e/ou visível. O espectro de absorção eletrônica de espécies iônicas e moleculares em solução consiste, em geral, de bandas relativamente largas, em virtude da sobreposição de variações de energia vibracional e rotacional às transições eletrônicas. Esta técnica basicamente consiste em analisar o comprimento de onda (nm) a refletância (%).

Utilizou as medidas do UV/VIS para determinação do “*band gap*” através da refletância difusa, baseando-se no trabalho de KUMAR et. al. (1999):

Segundo a equação:

$$I = I_1 + I_2^{(-2\alpha t)} \quad (8)$$

Onde  $I_1$  é o reflexo superficial da amostra, e  $I_2$  é reflexo da superfície interna assim,

$$I_1 = I_{min} \quad (9)$$

E a equação anterior pode ser escrita como

$$I - I_{min} = I_2^{(-2\alpha t)} \quad (10)$$

Tomando o logaritmo

$$\ln(I - I_{min}) = \ln I_2^{(-2\alpha t)} \quad (11)$$

A fim de descobrir  $\ln(I_2)$  deve-se considerar a região onde  $\alpha=0$  então,

$$I_0 = I_{max} \quad (12)$$

Ou

$$I_{max} - I_{min} = \ln(I_2) \quad (13)$$

Substituindo

$$\ln(I - I_{min}) = \ln(I_{max} - I_{min}) - 2\alpha t \quad (14)$$

$$2\alpha t = \ln\left(\frac{I_{max} - I_{min}}{I - I_{min}}\right) = \ln\left(\frac{R_{max} - R_{min}}{R - R_{min}}\right) \quad (15)$$

Onde  $R$  é a refletância dado por  $R=I/I_0$ . Para o “*band gap*” de um material o coeficiente é dado por

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (16)$$

Onde  $A$  é uma constante, que é diferente para diferentes transições,  $I_{min}$  é estimada pela queda dos espectros de reflexão. Existe uma relação de proporcionalidade entre  $\ln\left(\frac{R_{max}-R_{min}}{R-R_{min}}\right)$  e  $\alpha$  onde  $R_{max}$  e  $R_{min}$  são os valores máximos e mínimos de refletância no espectro de reflexão e  $R$  é a refletância para todos os fótons de energia intermediários registrados. É em seguida traçado um gráfico onde  $(\alpha h\nu)^2$  é o valor das ordenadas e  $h\nu$  as abscissas, obtendo assim uma linha. E em seguida realizada a extrapolação da referida linha, e o valor onde  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  encontram o eixo a ordenada fornece o valor do “*band gap*” direto.

Trabalhos semelhantes foram executados por MORALES et al. (2007) e MURPHY (2007).

## Capítulo 4 - Materiais e métodos

### 4.1 Materiais utilizados na preparação das amostras

Para a síntese do CCTO foi utilizada a infraestrutura dos laboratórios do Grupo de Pesquisa em Materiais Estruturais e Funcionais da UEPG. Durante a síntese foram utilizados os seguintes materiais e aparelhos:

- Frascos de Plástico (Nalgene®), para inserção dos materiais sólidos na moagem;
- Pérolas de zircônia estabilizada com ítria, para o aumento da efetividade da moagem;
- Forno (Jung® 1200 °C – 3kW-14A) Para calcinação das amostras a 800°C durante 8 horas;
- Forno (Jung® 1400 °C – 2.2kW-14A) Para sinterização das pastilhas a 1100°C durante 4 horas;
- Politriz de Bancada Arautec®
- Moinho de bolas convencional, para processar a moagem;
- Cadinhos de Platina, para calcinação das amostras;

E os reagentes:

- Óxido de cobre – CuO (Synth®) - 99,0%;
- Dióxido de titânio - TiO<sub>2</sub> - anatase (Vetec®) - 99,0%;
- Álcool isopropílico (Dinâmica®)/(Fmaia®);
- Carbonato de cálcio- CaCO<sub>3</sub> (Fmaia®) - 99,5 %;
- Óxido de nióbio dopante Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) - 98,5%.
- Resina poliéster- Maxi Rubber®

### 4.2 Preparação das amostras

Para a síntese do CCTO, utilizou-se o método cerâmico de reação do estado sólido (RES) por se tratar de um método relativamente simples e de baixo custo, apesar de requerer altas temperaturas para a calcinação e sinterização do material.

Este método consiste na reação dos sólidos precursores da fase desejada, que são submetidos à moagem seguida de tratamento térmico específico a elevadas temperaturas.

As proporções estequiométricas utilizadas neste trabalho foram definidas de acordo com as composições do material desejado ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  e  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$  (onde,  $\text{M} = \text{Nb}$ ,  $x = 0.5, 1.0$  e  $2.5 \%$ ). A massa molar do CCTO é igual a  $614,176 \text{ g mol}^{-1}$ . Foram pesadas proporções desejadas para obtenção de cerca de 10 g do CCTO/CCTMO, utilizando de balança analítica com precisão de até  $1 \times 10^{-5} \text{ g}$ .

Em seguida, os precursores sólidos na forma de pó foram acondicionados em um recipiente próprio (frasco plástico - Nalgene®) juntamente com álcool isopropílico (Dinâmica®/Fmaia®) e bolas de zircônia estabilizada com ítria e moídos por 24h. A presença do álcool isopropílico e das esferas, é justificada como uma maneira de melhorar a cinética da moagem dos materiais. (JOAQUIM, RIBEIRO e ABRANTES, 2001). As Figuras 12(a) e 12(b) correspondem às fotos do frasco com as bolas e o do moinho, respectivamente.

Figura 12: (a) Frasco com esferas de zirconia, (b) moinho de bolas.



(a)

(b)

Fonte: o autor.

Após este processo, o material obtido foi uma suspensão aquosa de coloração escura, próximo ao preto. Este material foi seco em estufa a  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  por cerca de 90 min. Em seguida, o pó foi desaglomerado em almofariz e peneirado em peneira de malha 200, cuja abertura é de  $75\mu\text{m}$ . A amostra obtida foi caracterizada por difração de raios X (DRX).

Em seguida, a amostra citada foi submetida à calcinação, durante 8 horas a  $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$  em cadinho de platina. Após calcinação, os pós foram caracterizados por DRX. As Figuras 13(a) e 13(b) correspondem às fotos do cadinho de platina contendo a amostra e do forno, respectivamente.

Figura 13: (a) Cadinho de platina com material antes da calcinação (b) Forno Jung usado na calcinação



(a)

(b)

Fonte: o autor.

A fim de tentar eliminar as fases secundárias dos óxidos precursores identificadas nas análises de DRX realizadas anteriormente, os materiais calcinados foram submetidos a um novo processo de moagem.

Em seguida, foram preparadas as pastilhas do material recorrendo ao processo de conformação por prensagem uniaxial. Inicialmente, parte do material foi pesada, usando proporções fixas, para que todas as pastilhas confeccionadas tivessem praticamente mesma massa.

Figura 14: Balança usada para pesagem do pó separado para as pastilhas.



Fonte: o autor



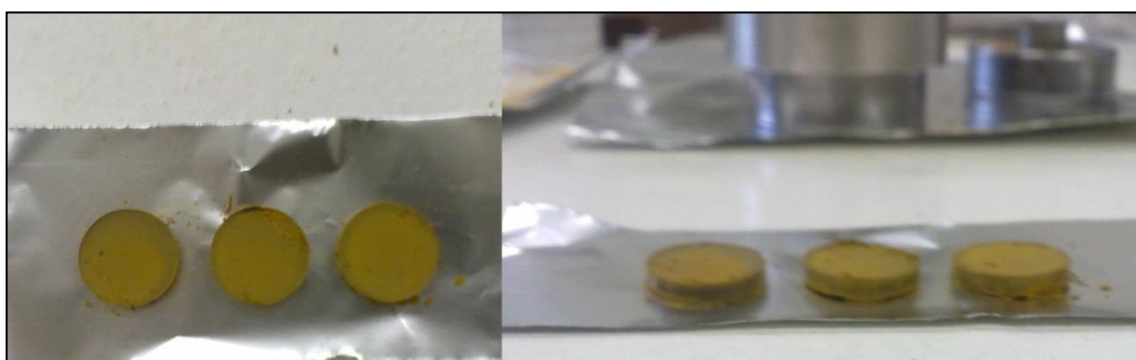
O pó foi prensado uniaxialmente com pressão de 75 MPa, durante aproximadamente 3 minutos. Então, retirou-se parte da pressão aplicada. O processo foi repetido por mais quatro séries de mesmo tempo e pressão. As Figuras 15(a) (b) e (c) correspondem respectivamente às fotos do empastilhador a pastilha formada em seu interior, e as pastilhas antes da sinterização (AMORÓS ALBARO, 2001).

Figura 15: (a) Empastilhador, (b) visão superior da pastilha formada no empastilhador, (c) pastilhas antes da sinterização.



(a)

(b)



(c)

Fonte: o autor.

As pastilhas foram acondicionadas sobre uma camada de pó de CCTO, de mesma concentração das pastilhas, chamada de “pó de sacrifício”, no interior de cadinhos de alumina. Esta camada evita a contaminação da pastilha pela alumina. As pastilhas foram sinterizadas em forno tubular, com velocidade de aquecimento de 10 °C/min e com patamar de 1150°C

durante 4 horas. Na figura 16 (a) tem-se a visão superior do conjunto pó-pastilha no interior do cadinho. Já na figura 16 (b) é mostrado o forno utilizado para o processo de sinterização.

Figura 16: (a) Conjunto pó e pastilhas antes sinterização (b) Forno usado para sinterização



(a)

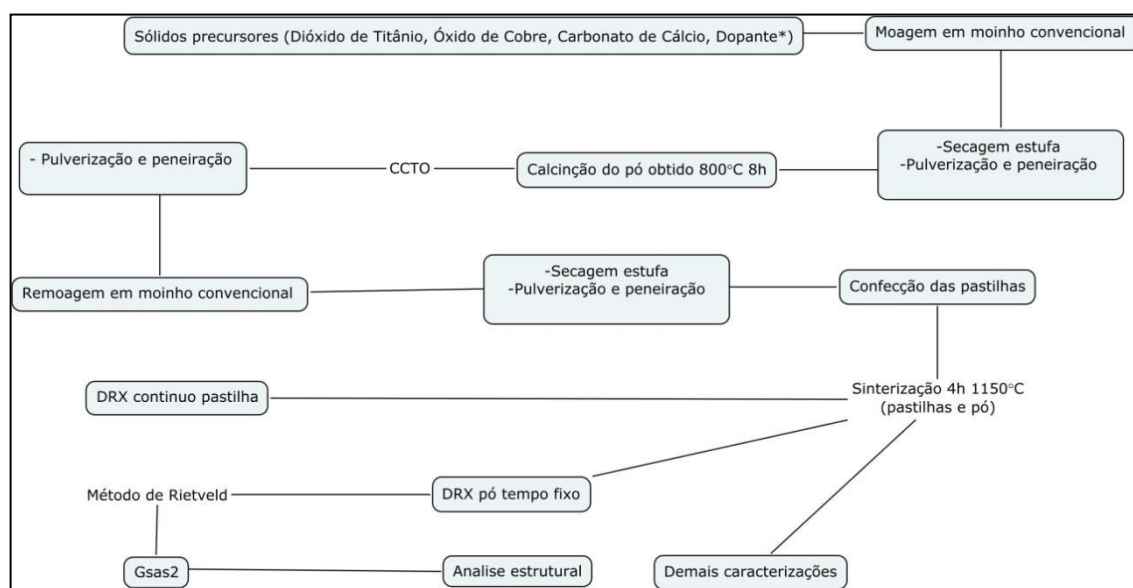


(b)

Fonte: o autor.

Na Figura 17 é representado um organograma resumindo todo o processo de síntese por reação de estado sólido, para obtenção das pastilhas cerâmicas de CCTO puro, e dopado com  $\text{Nb}^{5+}$ .

Figura 17: Síntese do material representada através de um organograma.



Fonte: O autor

Após a obtenção das pastilhas as mesmas foram submetidas a tratamento para análise micrográfica. Por possuírem dimensões reduzidas (aproximadamente 10 mm de diâmetro x 0,2 mm espessura) foi necessário realizar o embutimento das pastilhas em resina poliéster (MAXIRUBBER®), para melhor manuseio das pastilhas durante o processo de lixamento, e polimento. Nesta etapa utilizou-se politriz circular de bancada, com variações de lixa d'água 400-1000, e polimento usando alumina. (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

Posteriormente, submeteu-se as pastilhas lixadas e polidas ao tratamento térmico durante 10 minutos a 1100°C, para então serem analisadas utilizando o (MEV) bem como serem submetidas à análise constitucional por (EDS).

As pastilhas que não foram submetidas ao tratamento de superfície para a análise por microscopia eletrônica de varredura foram submetidas à análise de reflectância difusa UV/VIS para determinação do “*band gap*” e por espectroscopia Raman, realizada na Universidade Estadual de Londrina (UEL).

### 4.3 Coleta de dados

Para a caracterização do material obtido utilizou-se os seguintes aparelhos e respectivas técnicas:

- Difratorômetro de raios X (LABX XRD-6000 Shimadzu);
- Difratorômetro de raios X (RIGAKU Ultima IV);
- Software GSAS+EXPGUI/GSAS2;
- MEV (VEGA3 TESCAN);
- FEG-EDS (MIRA3 TESCAN);
- RAMAN (Delta Nu Advantage 532®);
- UV/VIS (CARY-50 com barrelinho D-65 CIELAB).

#### 4.3.1 Difração de Raios X

Os dados de difração de raios X foram obtidos por meio de dois equipamentos, SHIMADZU XRD-6000 para identificação das fases cristalinas e RIGAKU ULTIMA IV para a aplicação do Método de Rietveld. O equipamento SHIMADZU XRD-6000 operou com tubo de cobre a 40 kV e 40 mA, no modo de varredura contínua com velocidade de 2 °/min, com fendas de divergência e espalhamento iguais a 0,5° e fenda de recepção igual 0,30 mm. O alcance das medidas foi de 3° a 120°. O equipamento RIGAKU ULTIMA IV operou com tubo de cobre a 40 kV e 30 mA, em modo de varredura de tempo fixo, com passos de 0,02° e tempo por passo igual a 5s, com fendas de divergência e espalhamento iguais a 1,0° e fenda de recepção igual 0,15mm. O alcance das medidas foi de 14° a 120°. O equipamento SHIMADZU XRD-6000 pertence ao Grupo de Pesquisa em Materiais Estruturais e Funcionais da Universidade Estadual de Ponta Grossa e o equipamento RIGAKU ULTIMA IV, ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

#### 4.3.2 Métodos Computacionais

Os dados obtidos através da realização do DRX foram analisados utilizando os programas: “GSAS+ExpGui” (LARSON, DREELE, VON e TOBY, 2001) para identificação das fases presentes no material ao longo do processo de síntese por meio de simulação dos padrões de difração de raios X utilizando-se arquivos de informação cristalográfica (CIF – “crystallographic information file”). O software GSAS-II (TOBY e DREELE, VON, 2013) foi usado para as análises pelo Método de Rietveld.

GSAS (*General Structure Analysis System* - Sistema de Análise de Estrutura Geral) (LARSON, DREELE, VON e TOBY, 2001) é um conjunto de programas para o processamento e análise tanto de monocristais, quanto de dados de difração de pó, obtidos com dados de DRX ou nêutrons.

O programa GSAS-II é um programa de computador baseado em linguagem Python (disponível e [www.python.org](http://www.python.org)) e, assim como o “GSAS+ExpGui” (LARSON, DREELE, VON e TOBY, 2001), realiza uma série de análises que vão desde indexação dos picos de difração até a determinação de estruturas cristalinas. Muitas das características interessantes GSAS+ExpGui (LARSON, DREELE, VON e TOBY, 2001) estão presentes no GSAS-II. No entanto este apresenta constante atualização e participação de usuários na sua construção.

#### 4.3.3 Morfologia, Tamanho de grão, análise constitucional

Utilizando o microscópio eletrônico de varredura foi possível identificar aspectos morfológicos do material na forma de pastilhas, que foram previamente submetidas a processos de lixamento, polimento e tratamento térmico a fim de possibilitar uma melhor visualização dos grãos formados. Em seguida as amostras foram revestidas com Au-Pd (por deposição “sputtering”) para torna-las condutoras, uma vez que materiais dielétricos não permite o fluxo de elétrons, que é o responsável pela formação das imagens. Micrografias de MEV foram registradas em um equipamento VEGA3 TESCAN, no C-LABMU da UEPG.

O equipamento FEG MIRA3 TESCAN, também pertencente ao C-LABMU (UEPG), forneceu a análise da composição das amostras por meio de sonda EDS.

#### 4.3.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi obtida usando o espectrofotômetro Raman portátil Delta Nu Advantage 532® com laser 532nm e resolução de  $8\text{cm}^{-1}$  e a fluorescência de fundo foi eliminada usando o software NuSpec. Estas análises foram feitas na Universidade Estadual de Londrina, em cooperação com o Prof. Dr. Henrique de Santana.

#### 4.3.5 Espectroscopia UV-VIS

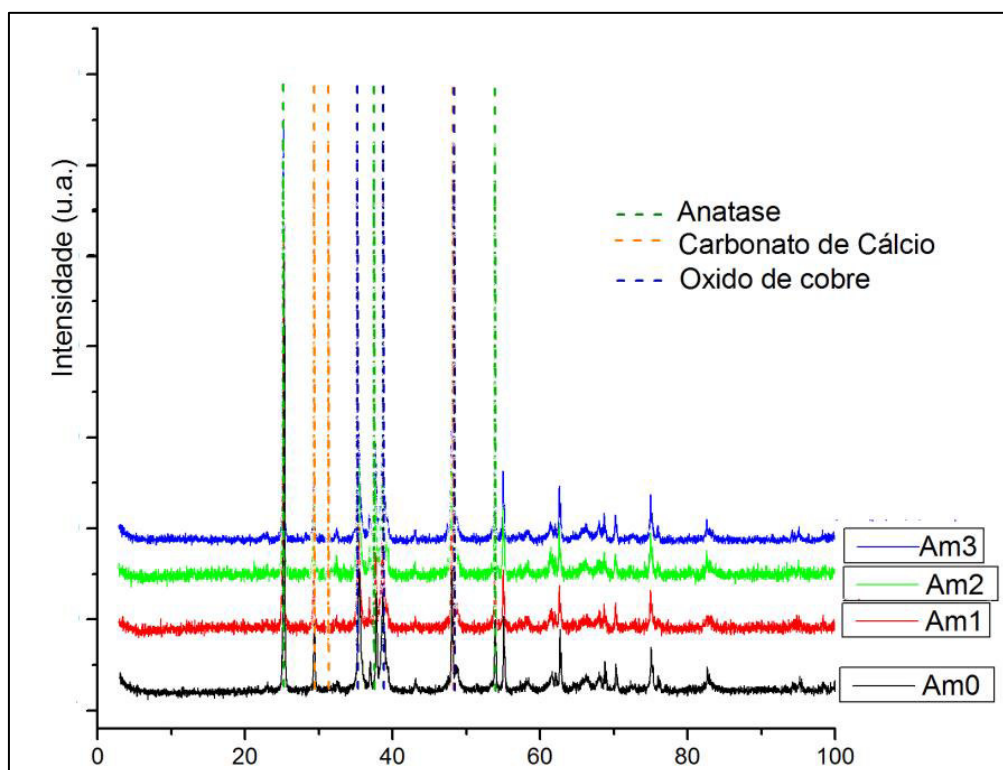
A medida de absorção de UV-VIS foi executada para obter o valor de “*band gap*”, baseando-se nos trabalhos de (KUMAR,1999), de (MORALES, 2007) e de (MURPHY, 2007). Todas as amostras foram caracterizadas por espectroscopia absorção de refletância difusa UV-VIS, usando o aparelho Varian Cary 50 UV-VIS com acessório Barrelinho DRA-CA-30I de reflectância difusa. As medidas ópticas foram executadas à temperatura ambiente.

## Capítulo 5 - Resultados e discussões

### 5.1 Identificação de fases cristalinas por DRX

Após a moagem dos materiais precursores, foi possível identificar por meio da análise dos difratogramas de DRX obtidos pelo equipamento SHIMADZU XRD-6000 em modo de varredura contínua, a presença apenas das fases correspondentes a esses pós:  $\text{TiO}_2$  (Anatase) com picos mais intensos em  $25,26^\circ$ ,  $37,70^\circ$  e  $53,76^\circ$ ;  $\text{CuO}$ , com picos mais intensos em  $38,76^\circ$ ,  $35,50^\circ$  e  $48,90^\circ$  e  $\text{CaCO}_3$ , com picos mais intensos em  $29,46^\circ$ ,  $48,30^\circ$  e  $31,50^\circ$ . Trabalhos semelhantes descrevem a presença destas fases, uma vez que o processo de moagem consiste apenas da mistura mecânica dos reagentes, além da redução do tamanho de partícula, que aumenta a área superficial dos grãos, facilitando as reações de estado sólido nos processos de calcinação e sinterização. (AHMAD, 2013; MU et al., 2010; YUAN et al., 2011).

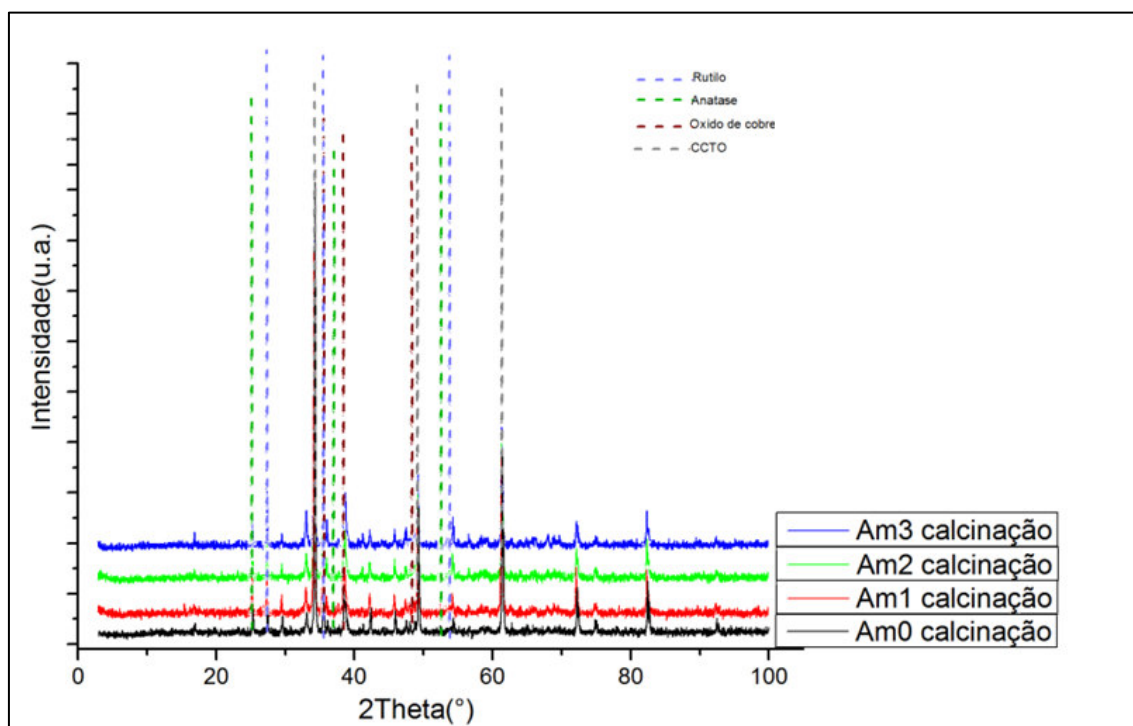
Figura 18: Difratoograma moagem das amostras



Fonte: o autor.

Na calcinação, ocorre a remoção de umidade, e de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) presente no carbonato de cálcio  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$  fazendo com que esse composto se converta em óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ). A calcinação é um processo vigorosamente endotérmico. Dentre os autores adotados como referências, há variações na temperatura e no tempo de calcinação dos materiais: (AHMAD, 2013); (LIN et al., 2006); (LU, LI e WU, 2012); (MAKCHAROEN et al., 2012); (MAZNI et al., 2009); (MORIYAMA, KAN e OGAWA, 2013); (MOURA et al., 2011); (MU et al., 2010); (RAMÍREZ et al., 2006); (SEN et al., 2010); (SHAO et al., 2006); (TARARAM et al., 2011); (WANG, NI e CHEN, 2010); (XU et al., 2011). Para as amostras de CCTO optou-se por realizar a calcinação durante 8 horas a  $800^\circ\text{C}$ , por essa ser uma faixa de temperatura média entre os trabalhos consultados como referências.

Figura 19: Difrátograma sinterização das amostras



Fonte: o autor.

Os difratogramas analisados permitiram a identificação das fases  $\text{TiO}_2$  (Anatase) e  $\text{CuO}$ , como descrito anteriormente. No entanto, foram identificados picos de  $\text{TiO}_2$  (Rutilo), com picos mais intensos em  $27,38^\circ$ ,  $54,20^\circ$  e  $36,00^\circ$  e de CCTO, com picos mais intensos em  $34,22^\circ$ ,  $61,28^\circ$  e  $49,20^\circ$ , indicando reações favoráveis à formação da fase de interesse, o CCTO. (JO e HAN, 2008)

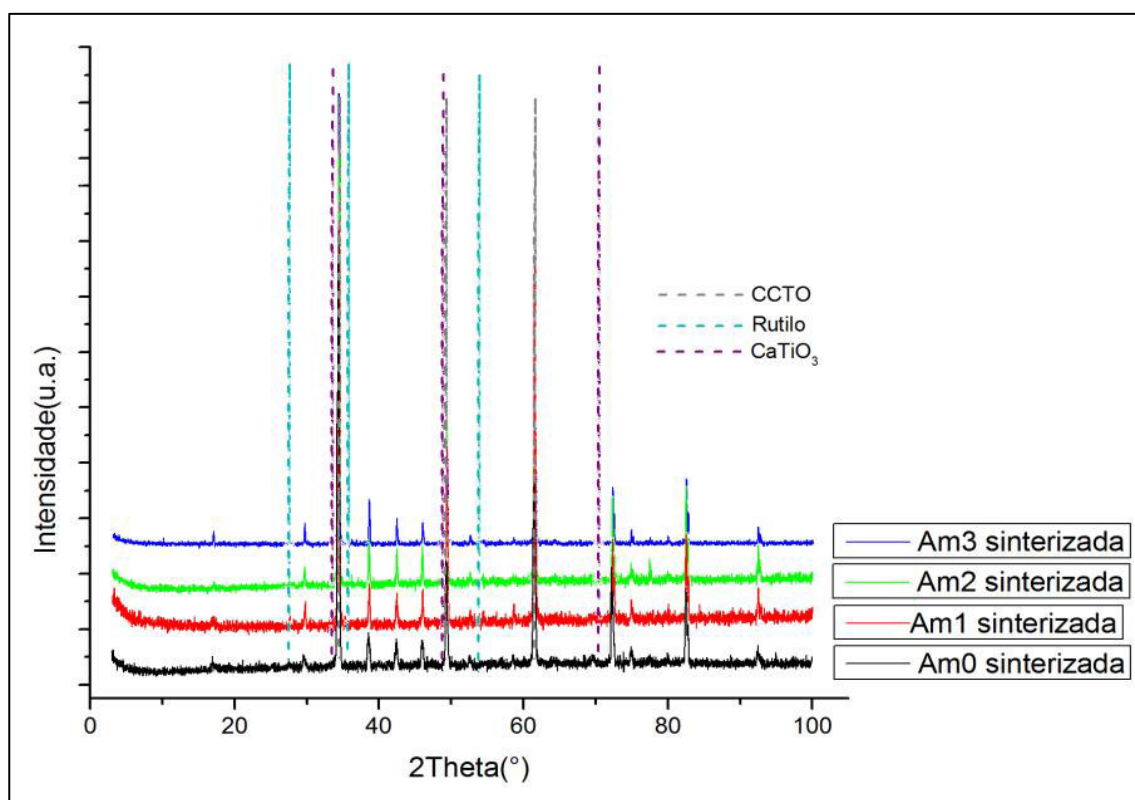
O processo de sinterização pode ser entendido como o processo de consolidação de uma dispersão sólida, sem que ocorra fusão total do material. Quando ocorre a formação de



fase líquida, por fusão parcial do material, o processo é conhecido por sinterização por fase líquida. Se não ocorre fusão, a sinterização é por reação de estado sólido. Por outro lado, se o material é quimicamente sintetizado durante o processo de sinterização, o processo é conhecido como sinterização reativa. (BRÉCHIGNAC, HOUDY e LAHMANI, 2007).

Nas amostras sinterizadas sem dopagem e com 0,5 % de nióbio (V) foram identificadas as fases CCTO,  $\text{TiO}_2$  (Rutilo) e  $\text{CaTiO}_3$ , ortorrômbico, com grupo espacial Cmmm e picos mais intensos em  $33,54^\circ$ ,  $48,20^\circ$  e  $70,50^\circ$ . No entanto, observa-se que a fase  $\text{CaTiO}_3$  não está presente nas amostras de CCTO dopadas com 1,0% e 2,5% de nióbio(V). Estes resultados demonstram o sucesso da síntese de estado sólido para o CCTO, bem como demonstram que o aumento da adição do dopante nióbio estabiliza a presença de íons cálcio na estrutura cristalina do CCTO.

Figura 20: Difratoograma calcinação das amostras



Fonte: o autor.

Devido a estes resultados, optou-se por analisar, pelo Método de Rietveld, os pós das amostras sinterizadas, uma vez que essas pastilhas apresentam em sua composição o composto cujas propriedades são de interesse tecnológico. Dessa maneira, foram utilizados dados de DRX coletados no equipamento RIGAKU ULTIMA IV, obtidos por tempo fixo.

## 5.2 Método de Rietveld – MR

Através do software GSAS-II, realizou-se a análise dos difratogramas obtidos pelo equipamento RIGAKU ULTIMA IV, coletado por tempo fixo. Os resultados do refinamento realizado através do MR com as das amostras são apresentados a seguir.

### 5.2.1. Refinamento da amostra sinterizada de CCTO não-dopada

Os resultados obtidos com a execução do MR para a amostra AM0 são apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, posições espaciais das fases constituintes da Am0 sem dopagem.

| Fase: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ - Titanato de cálcio e cobre – CCTO; Grupo espacial: I m -3; Sistema: Cúbico                                          |                |                  |         |         |         |          |          |        |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|------------------|---------|---------|---------|----------|----------|--------|
| $a = b = c = 7,39691 \text{ \AA}; \alpha = \beta = \gamma = 90,00^\circ; \text{Volume} = 404,717 \text{ \AA}^3$                                                     |                |                  |         |         |         |          |          |        |
| Átomos                                                                                                                                                              | Multiplicidade | Carga            | x/a     | y/b     | z/c     | Massa(g) | Ocupação | Uiso   |
| Cálcio                                                                                                                                                              | 2              | $\text{Ca}^{+2}$ | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 40,080   | 0,956    | 0,0126 |
| Cobre                                                                                                                                                               | 6              | $\text{Cu}^{+2}$ | 0,00000 | 0,50000 | 0,50000 | 63,546   | 1,000    | 0,0224 |
| Titânio                                                                                                                                                             | 8              | $\text{Ti}^{+4}$ | 0,25000 | 0,25000 | 0,25000 | 47,900   | 1,000    | 0,0149 |
| Oxigênio                                                                                                                                                            | 24             | $\text{O}^{-2}$  | 0,30507 | 0,17628 | 0,00000 | 15,999   | 1,000    | 0,0076 |
| Fase: Rutilo - $\text{TiO}_2$ - Dioxido de titânio; Grupo espacial: P 42/m n m; Sistema: tetragonal                                                                 |                |                  |         |         |         |          |          |        |
| $a = b = 4,59539 \text{ \AA} \quad c = 2,96768 \text{ \AA}; \alpha = \beta = \gamma = 90,00^\circ; \text{Volume} = 62,670 \text{ \AA}^3$                            |                |                  |         |         |         |          |          |        |
| Átomos                                                                                                                                                              | Multiplicidade | Carga            | x/a     | y/b     | z/c     | Massa(g) | Ocupação | Uiso   |
| Titânio                                                                                                                                                             | 2              | $\text{Ti}^{+4}$ | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 47,900   | 1,000    | 0,0100 |
| Oxigênio                                                                                                                                                            | 4              | $\text{O}^{-2}$  | 0,30530 | 0,30530 | 0,00000 | 15,999   | 1,000    | 0,0100 |
| Fase: $\text{CaTiO}_3$ Titanato de cálcio; Grupo espacial: Cmmm; Sistema: ortorrômbica                                                                              |                |                  |         |         |         |          |          |        |
| $a = 5,12701 \text{ \AA} \quad b = 5,39286 \text{ \AA} \quad c = 3,75580 \text{ \AA}; \alpha = \beta = \gamma = 90,00^\circ; \text{Volume} = 103,845 \text{ \AA}^3$ |                |                  |         |         |         |          |          |        |
| Átomos                                                                                                                                                              | Multiplicidade | Carga            | x/a     | y/b     | z/c     | Massa(g) | Ocupação | Uiso   |
| Cálcio                                                                                                                                                              | 2              | $\text{Ca}^{+2}$ | 0,50000 | 0,00000 | 0,00000 | 40,080   | 1,000    | 0,0100 |
| Titânio                                                                                                                                                             | 2              | $\text{Ti}^{+4}$ | 0,00000 | 0,00000 | 0,50000 | 47,900   | 1,000    | 0,0100 |
| Oxigênio                                                                                                                                                            | 2              | $\text{O}^{-2}$  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 15,999   | 1,000    | 0,0100 |
| Oxigênio                                                                                                                                                            | 4              | $\text{O}^{-2}$  | 0,25000 | 0,25000 | 0,50000 | 15,999   | 1,000    | 0,0100 |
| <b>Rwp = 6,20%; R = 4,89%; Rb = 5,40%; wRb = 6,25%; wRmin = 5,23% RF<sup>2</sup> = 5,19% S=1,19</b>                                                                 |                |                  |         |         |         |          |          |        |

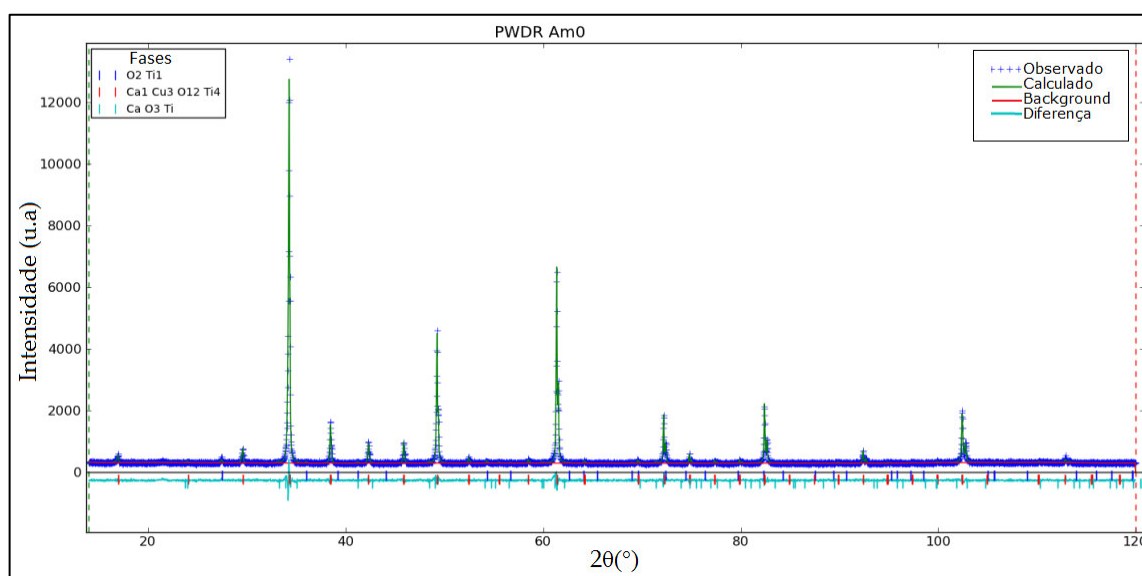
Fonte: Dados obtidos pelo autor após aplicação do MR.

Observa-se pelos indicadores de qualidade do refinamento que os resultados são bons.

A análise do fator de ocupação que mostrou uma fração menor de Cálcio para a fase do CCTO formado, segundo SHANNON (1976), o Cálcio quando coordenado dodcaedricamente, como ocorre na estrutura do CCTO (neste caso pelos íons  $O^{2+}$ ), possui um raio iônico de 1.34 Å, assim a perda de pouco mais de 4% em sua ocupação acarreta variações na estrutura do CCTO obtido, e consequentemente propriedades físicas do material obtido.

Na figura 21 abaixo é apresentado o gráfico de Rietveld da amostra de CCTO sem adição de dopante.

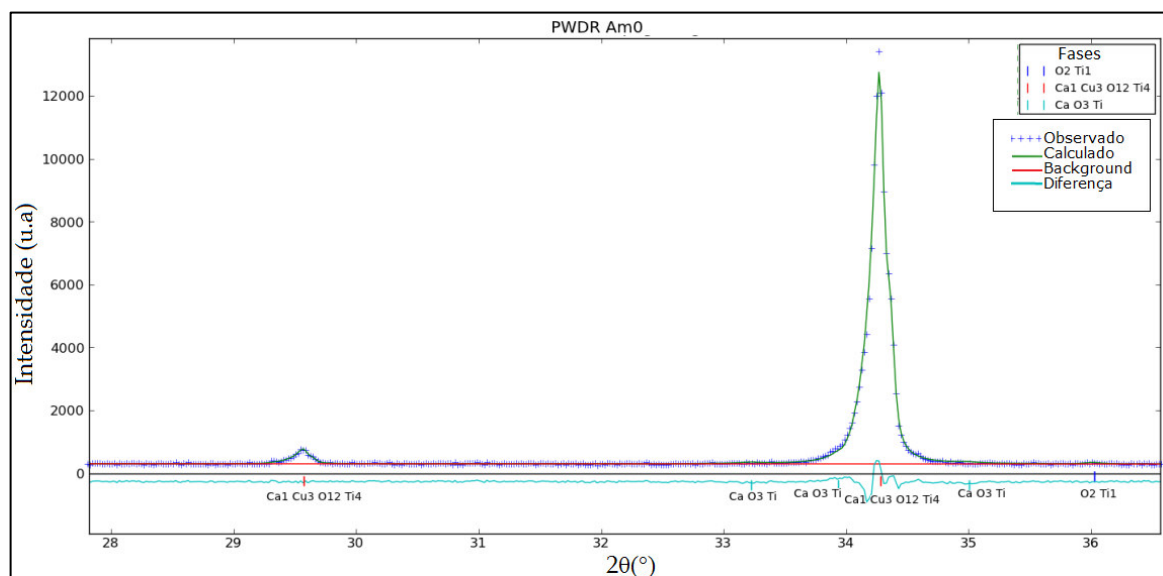
Figura 21: Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra Am0 (sem dopante) de CCTO, onde são identificadas, fases de CCTO, CTO, e  $TiO_2$  (rutilo).



Fonte: o autor

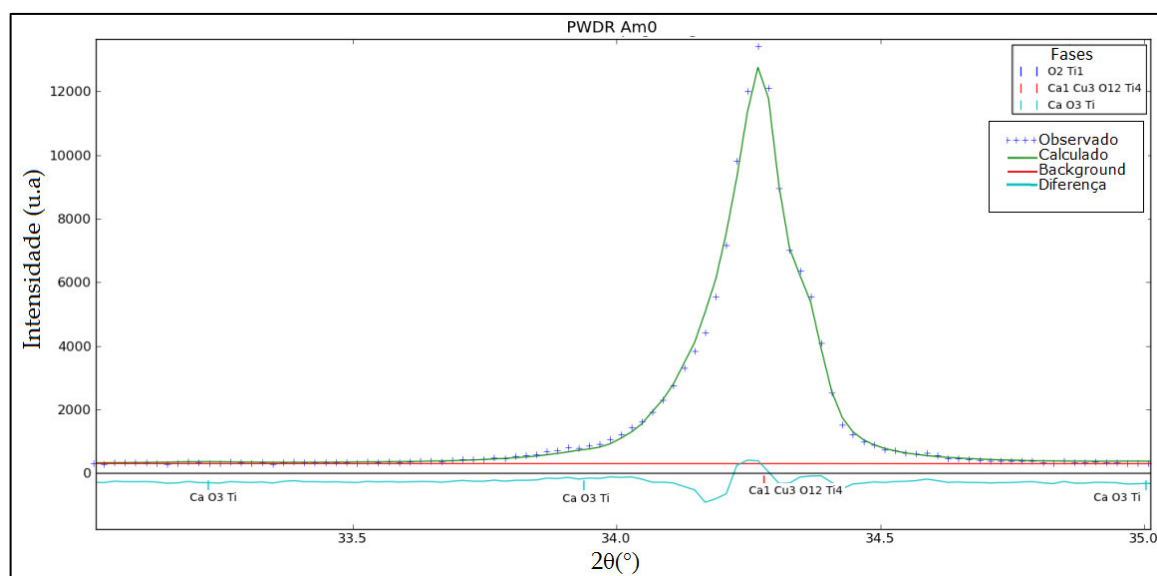
Para verificar a contribuição das fases encontradas, para a amostra sem dopagem resolveu-se ampliar o difratograma obtido com o refinamento, na região entre  $\cong 28^\circ$  e  $36^\circ$ , onde tais fases são encontradas, mesmo com picos de menor intensidade. Na figura 22 é apresentada a região ampliada, enquanto a figura 23 exibe a região do pico de maior intensidade da fase do CCTO.

Figura 22: Ampliação da região do Gráfico de Rietveld obtido através do refinamento para a amostra Am0 (sem dopante).



Fonte: o autor

Figura 23: Pico de maior intensidade da fase do CCTO



Fonte: o autor

Os resultados do refinamento da referida amostra mostraram-se satisfatórios uma vez que da linha de diferença obtida entre os dois difratogramas (calculado e observado) permaneceu linear com poucas oscilações, além de os parâmetros de controle obtidos através

da utilização do software GSASII(TOBY e DREELE, VON, 2013) permanecerem com bons fatores de convergência.

### 5.2.2. Refinamento da amostra sinterizada de CCTO dopada com 0,5% de nióbio (V)

Os resultados obtidos com a execução do MR para a amostra AM1 são apresentados na tabela 3.

Tabela 3: Dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, posições espaciais, das fases constituintes da Am1 com dopagem 0,5% de nióbio (V).

| Fase: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ - Titanato de cálcio e cobre – CCTO; Grupo espacial: I m -3; Sistema: Cúbico |                                                                                                                 |                  |         |         |         |          |          |        |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|---------|---------|---------|----------|----------|--------|
| Átomos                                                                                                                     | $a = b = c = 7,38090 \text{ \AA}; \alpha = \beta = \gamma = 90,00^\circ; \text{Volume} = 402,095 \text{ \AA}^3$ |                  |         |         |         |          |          |        |
|                                                                                                                            | Multiplicidade                                                                                                  | Carga            | x/a     | y/b     | z/c     | Massa(g) | Ocupação | Uiso   |
| Cálcio                                                                                                                     | 2                                                                                                               | $\text{Ca}^{+2}$ | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 40,080   | 0,941    | 0,0080 |
| Cobre                                                                                                                      | 6                                                                                                               | $\text{Cu}^{+2}$ | 0,00000 | 0,50000 | 0,50000 | 63,546   | 1,000    | 0,0049 |
| Titânio                                                                                                                    | 8                                                                                                               | $\text{Ti}^{+4}$ | 0,25000 | 0,25000 | 0,25000 | 47,900   | 1,000    | 0,0092 |
| Oxigênio                                                                                                                   | 24                                                                                                              | $\text{O}^{-2}$  | 0,30097 | 0,17983 | 0,00000 | 15,999   | 1,000    | 0,0148 |

| Fase: Rutilo - $\text{TiO}_2$ - Dióxido de titânio; Grupo espacial: P 42/m n m Sistema: tetragonal |                                                                                                                                          |                  |         |         |         |          |          |        |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|---------|---------|---------|----------|----------|--------|
| Átomos                                                                                             | $a = b = 4,59543 \text{ \AA} \quad c = 2,96003 \text{ \AA}; \alpha = \beta = \gamma = 90,00^\circ; \text{Volume} = 62,510 \text{ \AA}^3$ |                  |         |         |         |          |          |        |
|                                                                                                    | Multiplicidade                                                                                                                           | Carga            | x/a     | y/b     | z/c     | Massa(g) | Ocupação | Uiso   |
| Titânio                                                                                            | 2                                                                                                                                        | $\text{Ti}^{+4}$ | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 47,900   | 1,000    | 0,0100 |
| Oxigênio                                                                                           | 4                                                                                                                                        | $\text{O}^{-2}$  | 0,30530 | 0,30530 | 0,00000 | 15,999   | 1,000    | 0,0100 |

| Fase: $\text{CaTiO}_3$ Titanato de cálcio; Grupo espacial: Cmmm; Sistema: ortorrômbica |                                                                                                                                                                     |                  |         |         |         |          |          |        |
|----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|---------|---------|---------|----------|----------|--------|
| Átomos                                                                                 | $a = 5,14035 \text{ \AA} \quad b = 5,38096 \text{ \AA} \quad c = 3,75605 \text{ \AA}; \alpha = \beta = \gamma = 90,00^\circ; \text{Volume} = 103,892 \text{ \AA}^3$ |                  |         |         |         |          |          |        |
|                                                                                        | Multiplicidade                                                                                                                                                      | Carga            | x/a     | y/b     | z/c     | Massa(g) | Ocupação | Uiso   |
| Cálcio                                                                                 | 2                                                                                                                                                                   | $\text{Ca}^{+2}$ | 0,50000 | 0,00000 | 0,00000 | 40,080   | 1,000    | 0,0100 |
| Titânio                                                                                | 2                                                                                                                                                                   | $\text{Ti}^{+4}$ | 0,00000 | 0,00000 | 0,50000 | 47,900   | 1,000    | 0,0100 |
| Oxigênio                                                                               | 2                                                                                                                                                                   | $\text{O}^{-2}$  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 15,999   | 1,000    | 0,0100 |
| Oxigênio                                                                               | 4                                                                                                                                                                   | $\text{O}^{-2}$  | 0,25000 | 0,25000 | 0,50000 | 15,999   | 1,000    | 0,0100 |

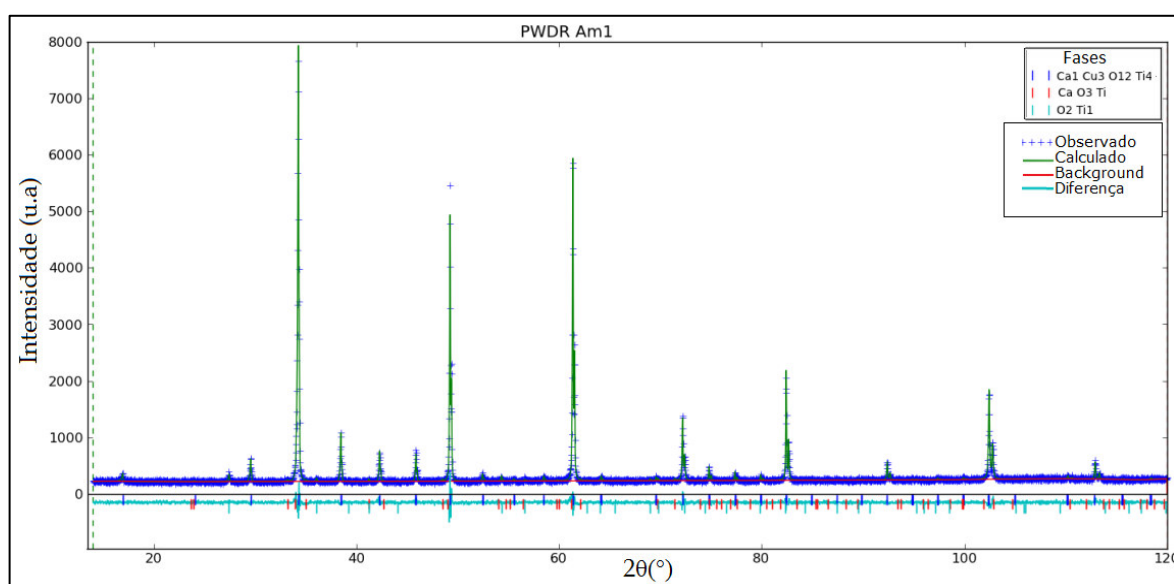
| $\text{Rwp} = 6,94\%; \text{R} = 5,45\%, \text{Rb} = 6,02\%, \text{wRb} = 7,27\% \quad \text{wRmin} = 5,95\% \quad \text{RF}^2 = 6,45\% \quad \text{S} = 1,07$ |  |  |  |  |  |  |  |  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|

Fonte: Dados obtidos pelo autor após aplicação do MR.

De maneira semelhante à análise da estrutura anterior, o fator de ocupação, para esta versão do CCTO dopado, também mostrou uma variação no fator de ocupação para o Cálcio, mesmo essa versão apresentando dopagem com nióbio. Dessa vez a variação chega a aproximadamente 6%.

Na figura 24 é apresentado o gráfico de Rietveld da amostra de CCTO com a adição de 0,5% do dopante.

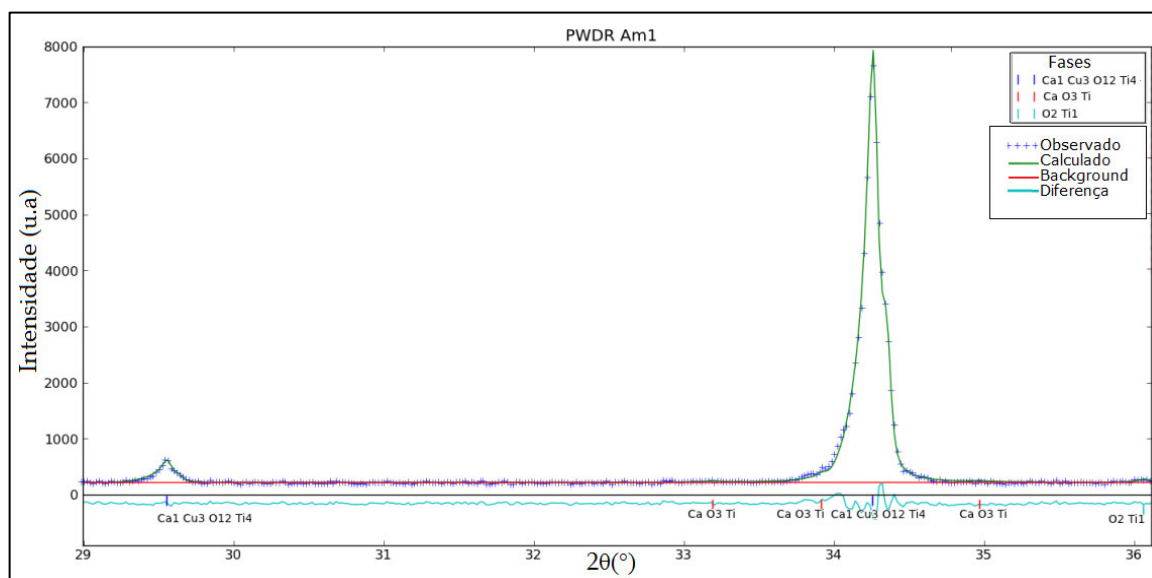
Figura 24: Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra Am1 (0,5% dopante) de CCTO, onde são identificadas, fases de CCTO, CTO, e  $\text{TiO}_2$ (rutilo).



Fonte: o autor

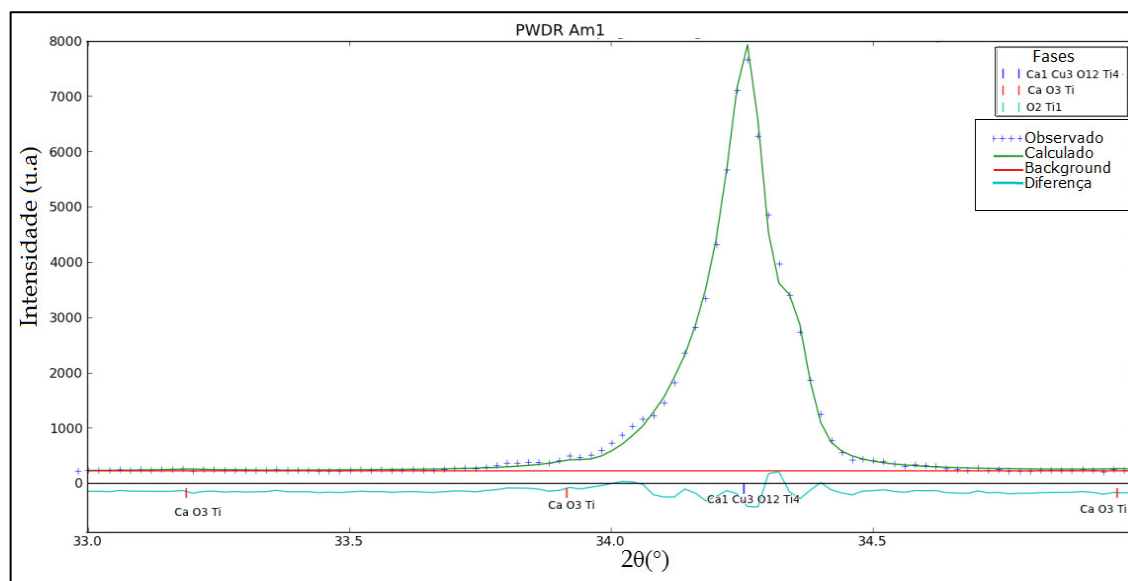
Para conferir a contribuição das fases encontradas, novamente ampliou-se o difratograma obtido com o refinamento, na região entre  $\approx 28^\circ$  e  $36^\circ$ , pela razão já citada para a amostra sem a dopagem. Na figura 25 é apresentada a região ampliada, enquanto a figura 26 exibe a região do pico de maior intensidade da fase do CCTO.

Figura 25: Ampliação da região do Gráfico de Rietveld obtido através do refinamento para a amostra Am1 (0,5% dopante).



Fonte: o autor

Figura 26: Pico de maior intensidade da fase do CCTO



Fonte: o autor

Os resultados obtidos com o refinamento desta amostra mostraram novamente pequena diferença obtida dentre as linhas referentes aos dois difratogramas (calculado e observado), os parâmetros de controle obtidos, foram melhores do que o da amostra anterior,

mantendo dentro de uma faixa aceitável ( $S \cong 1,0$ ) (ANDRADE, 1997; GOBBO, 2009; SANTOS, 2003; STÅHL, 2008; YOUNG, 2002).

### 5.2.3. Refinamento da amostra sinterizada de CCTO dopada com 1,0% de nióbio de nióbio (V)

Os resultados obtidos com a execução do MR para a amostra AM2 são apresentados na tabela 4.

Tabela 4: Dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, posições espaciais, das fases constituintes da Am2 com dopagem 1,0% de nióbio (V).

| <b>Fase: <math>\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}</math> - Titanato de cálcio e cobre – CCTO; Grupo espacial: I m -3; Sistema: Cúbico</b> |                                                                                                                 |                  |         |         |         |          |          |        |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|---------|---------|---------|----------|----------|--------|
| Átomos                                                                                                                                       | $a = b = c = 7,37367 \text{ \AA}; \alpha = \beta = \gamma = 90,00^\circ; \text{Volume} = 400,914 \text{ \AA}^3$ |                  |         |         |         |          |          |        |
|                                                                                                                                              | Multiplicidade                                                                                                  | Carga            | x/a     | y/b     | z/c     | Massa(g) | Ocupação | Uiso   |
| <b>Cálcio</b>                                                                                                                                | 2                                                                                                               | $\text{Ca}^{+2}$ | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 40,080   | 1,000    | 0,0258 |
| <b>Cobre</b>                                                                                                                                 | 6                                                                                                               | $\text{Cu}^{+2}$ | 0,00000 | 0,50000 | 0,50000 | 63,546   | 0,980    | 0,0186 |
| <b>Titânio</b>                                                                                                                               | 8                                                                                                               | $\text{Ti}^{+4}$ | 0,25000 | 0,25000 | 0,25000 | 47,900   | 1,000    | 0,0176 |
| <b>Oxigênio</b>                                                                                                                              | 24                                                                                                              | $\text{O}^{-2}$  | 0,30462 | 0,17733 | 0,00000 | 15,999   | 0,991    | 0,0253 |

| <b>Fase: Rutilo - <math>\text{TiO}_2</math>- Dioxido de titânio ; Grupo espacial: P 42/m n m; Sistema: tetragonal</b> |                                                                                                                                   |                  |         |         |         |          |          |        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|---------|---------|---------|----------|----------|--------|
| Átomos                                                                                                                | $a = b = 4,59653 \text{ \AA} \quad c=2,96130 \text{ \AA} ; \alpha = \beta = \gamma = 90,00; \text{Volume} = 62,567 \text{ \AA}^3$ |                  |         |         |         |          |          |        |
|                                                                                                                       | Multiplicidade                                                                                                                    | Carga            | x/a     | y/b     | z/c     | Massa(g) | Ocupação | Uiso   |
| <b>Titânio</b>                                                                                                        | 2                                                                                                                                 | $\text{Ti}^{+4}$ | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 47,900   | 1,000    | 0,0100 |
| <b>Oxigênio</b>                                                                                                       | 4                                                                                                                                 | $\text{O}^{-2}$  | 0,30530 | 0,30530 | 0,00000 | 15,999   | 1,000    | 0,0100 |

| <b>Rwp = 6,99 %; R = 5,33 %, Rb = 6,86 %, wRb = 9,35 % wRmin = 5,46 % RF<sup>2</sup>=5,49% S=1,27</b> |  |  |  |  |  |  |  |  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|

Fonte: Dados obtidos pelo autor após aplicação do MR.

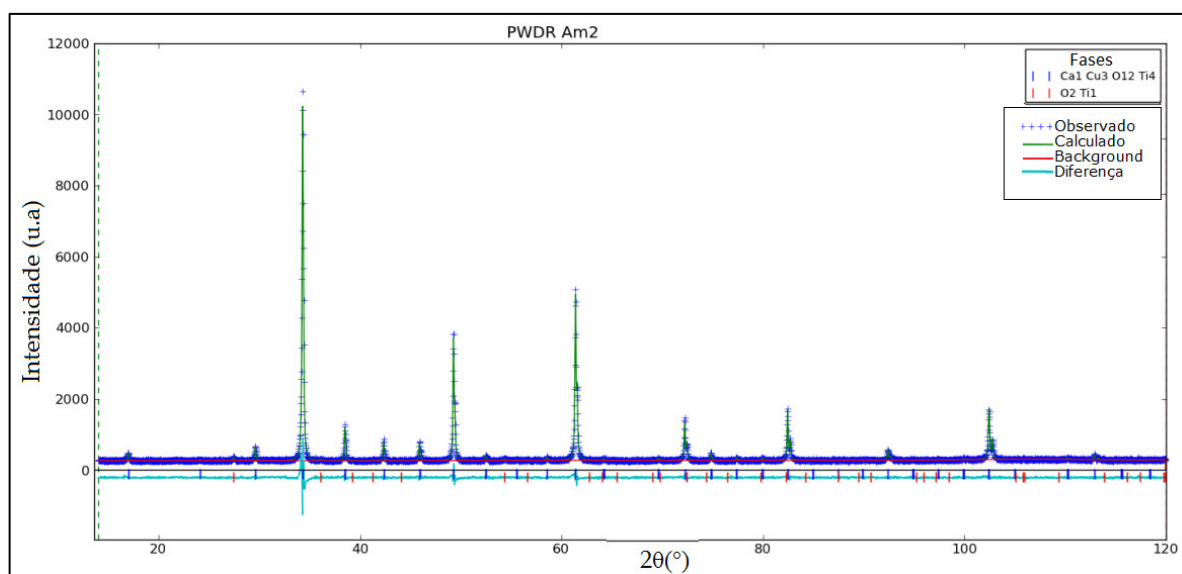
O fator de ocupação para essa versão do material com dopagem de 1,0% de nióbio (V) mostra que com esta concentração de dopante, a fração de Cálcio permaneceu inalterada. Porém foram constatadas variações no fator de ocupação para o Cobre e Oxigênio. Estes, no CCTO estão coordenados na forma de um quadrado planar(KUMAR, 2010), SHANNON (1976), indica que o arranjo desses átomos, nesta conformação, faz com que eles apresentem valores de raio iônico de 1,35 Å e 0,57 Å respectivamente.



Os parâmetros de controle obtidos indicaram uma variação nos resultados, que pode ter ocorrido devido à formação de outra fase não identificada e que não foi refinada através do MR.

Na figura 27 abaixo é apresentado o gráfico de Rietveld da amostra de CCTO com 1,0% de dopante.

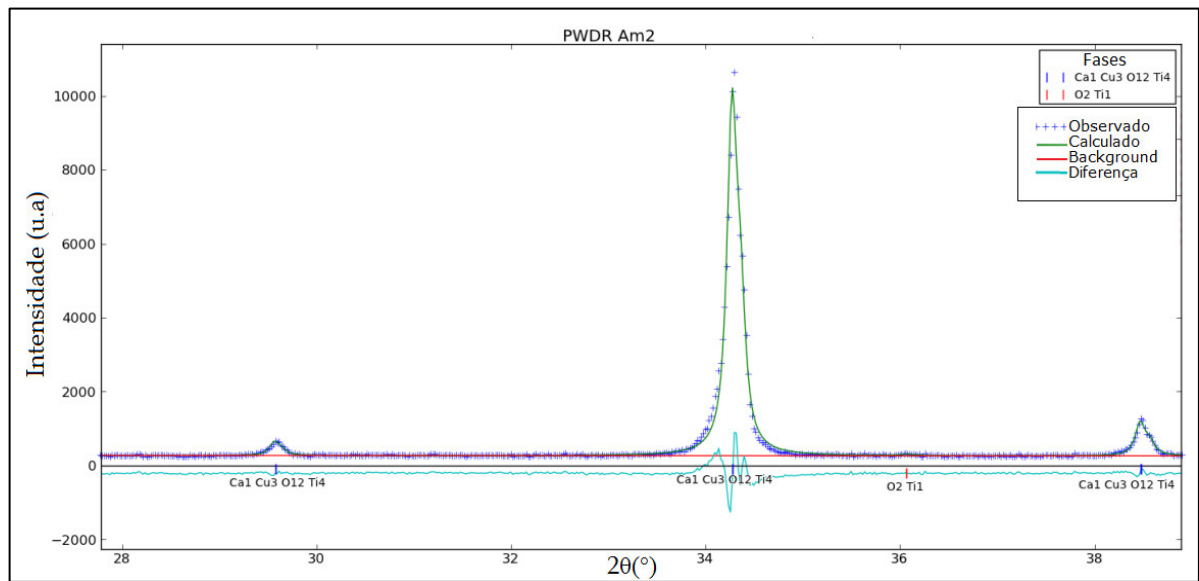
Figura 27: Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra Am2 (1,0% dopante) de CCTO, onde são identificadas, fases de CCTO, CTO, e  $\text{TiO}_2$ (rutilo).



Fonte: o autor

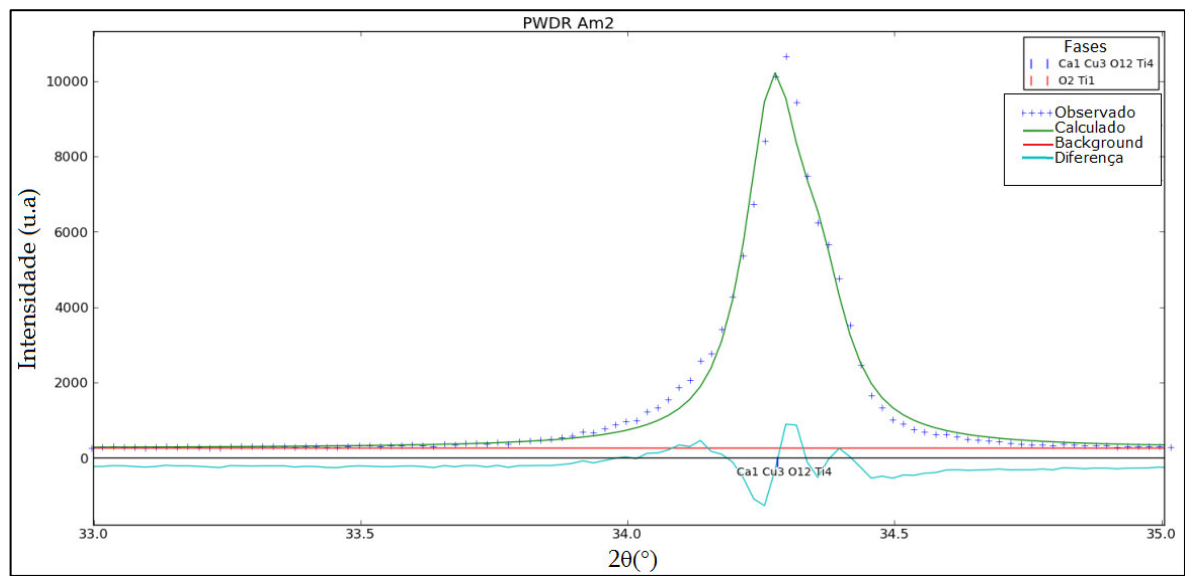
Para avaliar a contribuição das fases encontradas, desta vez para a amostra com 1,0% de dopante, resolveu-se ampliar o difratograma obtido com o refinamento, na região entre  $\cong 28^\circ$  e  $36^\circ$ , onde tais fases são encontradas, mesmo com picos de menor intensidade. Na figura 28 é apresentada a região ampliada, enquanto a figura 29 exibe a região do pico de maior intensidade da fase do CCTO.

Figura 28: Ampliação da região do Gráfico de Rietveld obtido através do refinamento para a amostra Am2 (1,0% dopante).



Fonte: o autor

Figura 29: Pico de maior intensidade da fase do CCTO



Fonte: o autor

#### 5.2.4. Refinamento da amostra sinterizada de CCTO dopada com 2,5% de nióbio (V)

Os resultados obtidos com a execução do MR para a amostra AM3 são apresentados na tabela 5.

Tabela 5: Dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, posições espaciais, das fases constituintes da Am3 com dopagem 2,5% de nióbio (V).

| <b>Fase: <math>\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}</math> - Titanato de cálcio e cobre – CCTO; Grupo espacial: I m -3; Sistema: Cúbico</b> |                                                                                                                 |                  |         |         |         |          |          |        |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|---------|---------|---------|----------|----------|--------|
| Átomos                                                                                                                                       | $a = b = c = 7,38530 \text{ \AA}; \alpha = \beta = \gamma = 90,00^\circ; \text{Volume} = 402,814 \text{ \AA}^3$ |                  |         |         |         |          |          |        |
|                                                                                                                                              | Multiplicidade                                                                                                  | Carga            | x/a     | y/b     | z/c     | Massa(g) | Ocupação | Uiso   |
| <b>Cálcio</b>                                                                                                                                | 2                                                                                                               | $\text{Ca}^{+2}$ | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 40,080   | 1,000    | 0,0286 |
| <b>Cobre</b>                                                                                                                                 | 6                                                                                                               | $\text{Cu}^{+2}$ | 0,00000 | 0,50000 | 0,50000 | 63,546   | 0,969    | 0,0191 |
| <b>Titânio</b>                                                                                                                               | 8                                                                                                               | $\text{Ti}^{+4}$ | 0,25000 | 0,25000 | 0,25000 | 47,900   | 1,000    | 0,0199 |
| <b>Oxigênio</b>                                                                                                                              | 24                                                                                                              | $\text{O}^{-2}$  | 0,30540 | 0,17608 | 0,00000 | 15,999   | 0,969    | 0,0233 |

| <b>Fase: Rutilo - <math>\text{TiO}_2</math>- Dióxido de titânio; Grupo espacial: P 42/m n m; Sistema: tetragonal</b> |                                                                                                                                     |                  |         |         |         |          |          |        |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|---------|---------|---------|----------|----------|--------|
| Átomos                                                                                                               | $a = b = 4,59822 \text{ \AA}; c = 2,96252 \text{ \AA}; \alpha = \beta = \gamma = 90,00^\circ; \text{Volume} = 62,638 \text{ \AA}^3$ |                  |         |         |         |          |          |        |
|                                                                                                                      | Multiplicidade                                                                                                                      | Carga            | x/a     | y/b     | z/c     | Massa(g) | Ocupação | Uiso   |
| <b>Titânio</b>                                                                                                       | 2                                                                                                                                   | $\text{Ti}^{+4}$ | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 47,900   | 1,000    | 0,0100 |
| <b>Oxigênio</b>                                                                                                      | 4                                                                                                                                   | $\text{O}^{-2}$  | 0,30530 | 0,30530 | 0,00000 | 15,999   | 1,000    | 0,0100 |

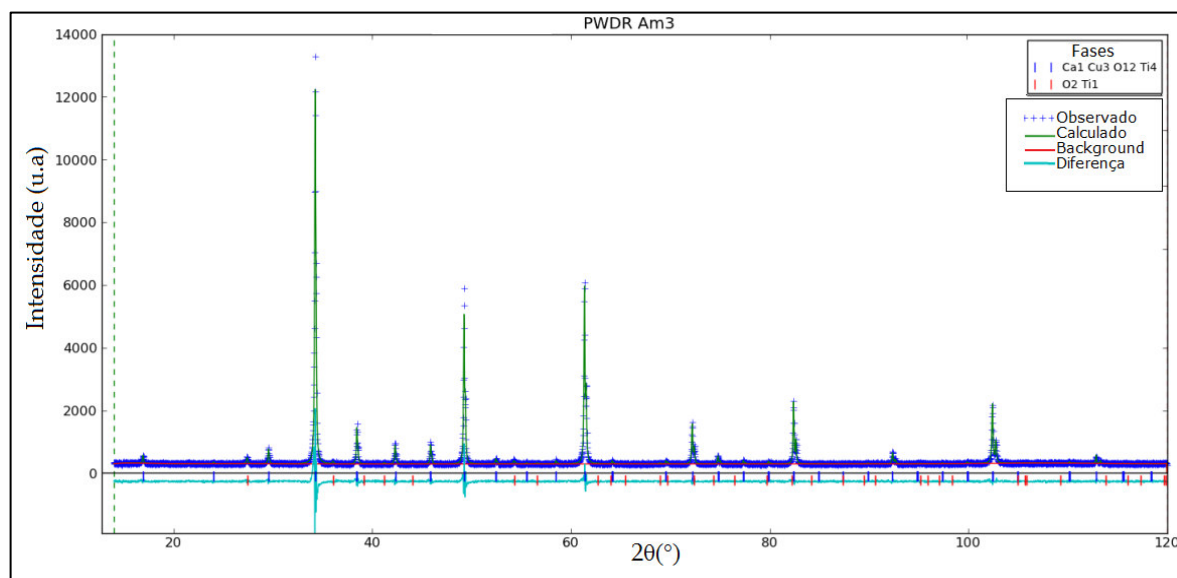
|                                                                                                              |  |  |  |  |  |  |  |  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|
| <b>Rwp = 8,18% %; 5,95%, Rb = 9,53%, wRb = 13,62% wRmin = 5,20% <math>\text{RF}^2 = 4,89\%</math> S=1,67</b> |  |  |  |  |  |  |  |  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|

Fonte: Dados obtidos pelo autor após aplicação do MR.

O fator de ocupação obtido da amostra com 2,5% de dopante foi semelhante ao encontrado na amostra anterior, ocorrendo variação somente da ocupação do cobre e do oxigênio. Levando a acreditar que ocorre a estabilização do fator de ocupação do cálcio, conforme a quantidade do dopante adicionado. E que pode haver uma proporção intermediária de dopante, onde ocorra a estabilização da fase desejada, mais estudos adicionais serão necessários para confirmar tal suposição.

Na Figura 30 é apresentado o Gráfico de Rietveld para a amostra de 2,5 % de dopante.

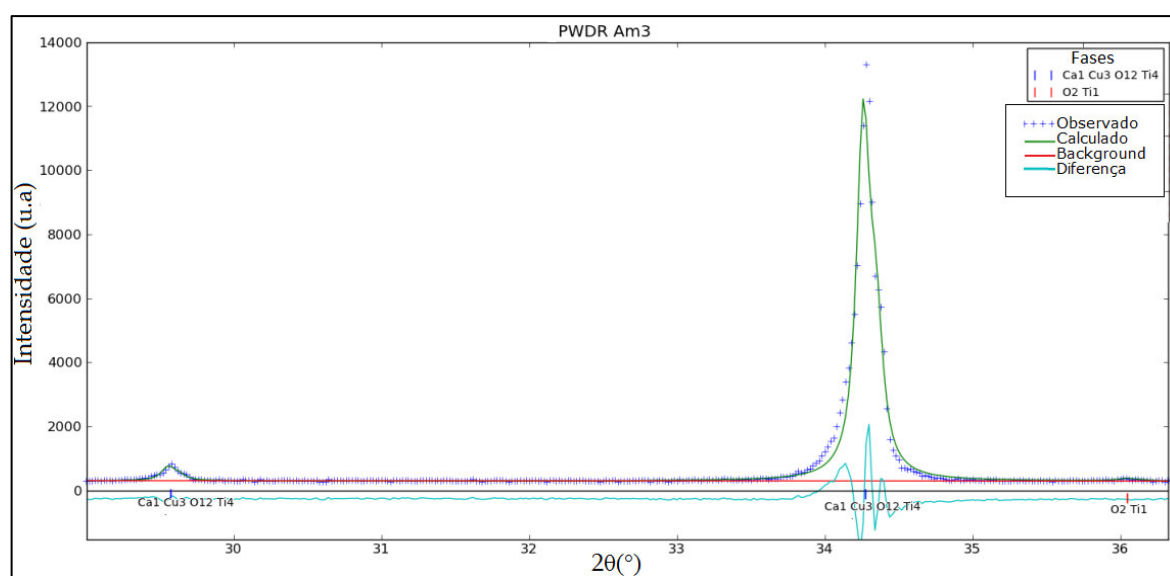
**Figura 30: Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra Am3 (2,5% dopante) de CCTO, onde são identificadas, fases de CCTO, CTO, e  $\text{TiO}_2$ (rutilo).**



Fonte: o autor

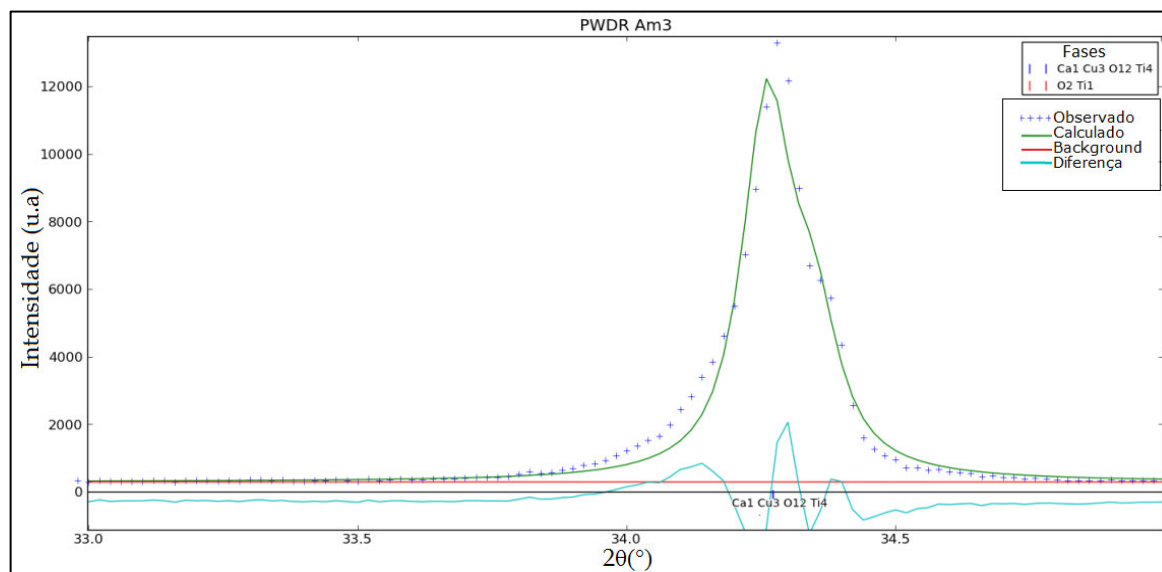
Assim como para as amostras anteriores ampliou-se a região entre  $\approx 28^\circ$  e  $36^\circ$ , para assim avaliar a contribuição das fases encontradas. Na figura 31 é apresentada a região ampliada, enquanto a figura 32 exibe a região do pico de maior intensidade da fase do CCTO.

**Figura 31: Ampliação da região do Gráfico de Rietveld obtido através do refinamento para a amostra Am3 (2,5% dopante).**



Fonte: o autor

Figura 32: Pico de maior intensidade da fase do CCTO



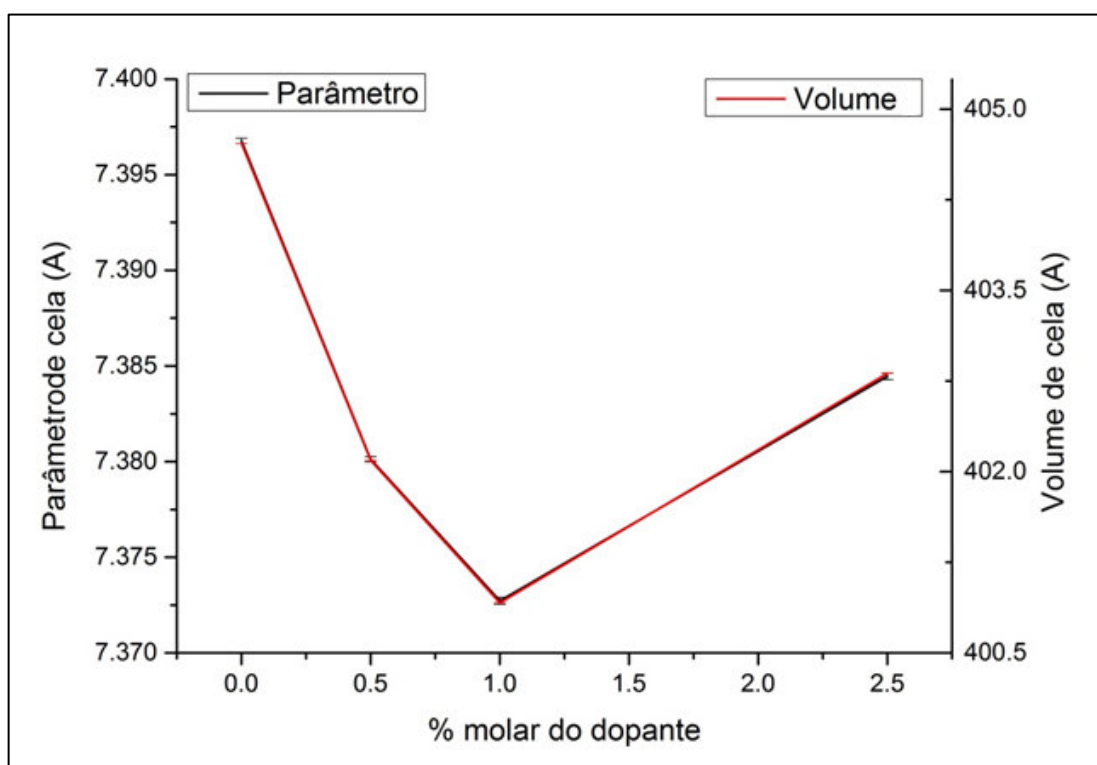
Fonte: o autor

Apesar de pequenas variações nos fatores de ocupação para as amostras submetidas ao MR, as condições estabelecidas, para a execução da RES, bem como as condições adotadas para dopagem, tratamentos térmicos (temperatura e tempo de calcinação e de sinterização) foram favoráveis à síntese do CCTO. Porém, ocorreu ainda a formação de fases secundárias, semelhante ao trabalho de Neres et al (2012). Vários autores apresentam que a redução das fases secundárias pode ocorrer conforme o tempo e a faixa de temperatura, aplicadas na sinterização (ALMEIDA et al., 2004, 2008; CARVALHO et al., 2013; JO e HAN, 2008; LU, LI e WU, 2012; LUO et al., 2011; MORIYAMA, KAN e OGAWA, 2013; MU et al., 2010; RAI et al., 2011, 2014; SEN et al., 2010; THONGBAI et al., 2012)

#### 5.2.5. Análise do volume e parâmetro de cela unitária

Conforme já mencionado, a variação no fator de ocupação das referidas amostras acarretam uma série de variações estruturais aos produtos finais formados, dentre os quais destacam-se os parâmetros e o volume da cela. Esta variação pode ser visualizada na figura 30, onde é mostrada a variação de tais fatores conforme a adição do dopante.

Figura 33: Volume e parâmetro de cela



Fonte: o autor

A variação do volume provavelmente está relacionada com a variação no fator de ocupação, e com a quantidade de nióbio adicionado como dopante. Segundo Ishihara (2009), nióbio ( $\text{Nb}^{+5}$ ) e titânio ( $\text{Ti}^{+4}$ ) ocupam a mesma posição espacial dentro da cela dos óxidos do tipo perovskitas (Sítio B – da estrutura  $\text{ABO}_3$ ). De acordo com a literatura consultada (SHANNON et al., 1976), quando coordenados octaédricamente, como no caso do CCTO,  $\text{Nb}^{+5}$  e  $\text{Ti}^{+4}$  possuem raios iônicos próximos, respectivamente 0,640 Å e 0,605 Å.

Já os dois átomos que tiveram variações no fator de ocupação da estrutura do CCTO possuem nesta estrutura, 0,570 Å para o  $\text{Cu}^{2+}$ , associado ao oxigênio sob a forma de um quadrado planar e 1,340 Å para o  $\text{Ca}^{2+}$  quando este associado ao oxigênio coordenado dodecaédricamente. Assim a variação no fator ocupação afeta diretamente o tamanho de rede e volume encontrado.

O CCTO possui estrutura cúbica, então seu volume varia proporcionalmente ao seu parâmetro de rede. A tabela 6 mostra a comparação dos dados obtidos com o MR, e o encontrado na literatura.

Tabela 6: Parâmetro e volume da cela do CCTO

| <b>Parâmetro de cela segundo a literatura</b><br>(SEN et al., 2010)   | Parâmetros de cela obtidos após aplicação do MR |                                     |                                     |                                     |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
|                                                                       | <b>Am0 - sem dopagem</b>                        | <b>Am1 - 0,5% de dopagem</b>        | <b>Am2 - 1,0% de dopagem</b>        | <b>Am3 - 2,5% de dopagem</b>        |
| <b>7,391Å</b>                                                         | 7,396<br>( $\pm 1,33\text{E-}4$ ) Å             | 7,380<br>( $\pm 1,39\text{E-}4$ ) Å | 7,373<br>( $\pm 1,86\text{E-}4$ ) Å | 7,385<br>( $\pm 1,74\text{E-}4$ ) Å |
| <b>Volume de cela obtido calculado a partir de (SEN et al., 2010)</b> | <b>Am0 - sem dopagem</b>                        | <b>Am1 - 0,5% de dopagem</b>        | <b>Am2 - 1,0% de dopagem</b>        | <b>Am3 - 2,5% de dopagem</b>        |
| <b>403,747</b>                                                        | 404,717 Å <sup>3</sup>                          | 402,095 Å <sup>3</sup>              | 400,914 Å <sup>3</sup>              | 402,814 Å <sup>3</sup>              |

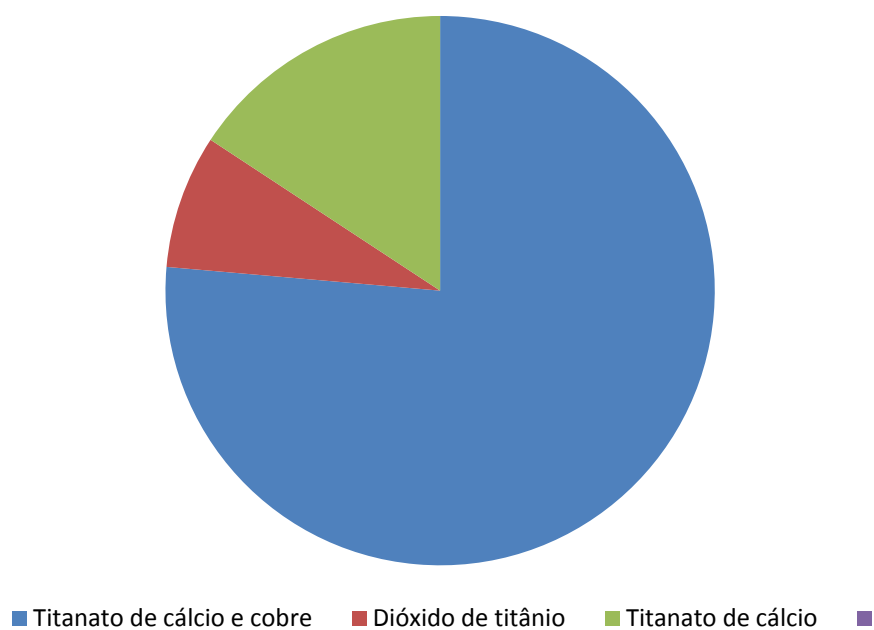
Fonte: o autor

O tamanho da cela diminuiu entre as amostras iniciais, que obtiveram melhores resultados de refinamento pelo MR, nas quais empregou-se as três fases (CCTO, TiO<sub>2</sub> e CTO) identificadas anteriormente, porém os resultados do refinamento das amostras Am3 e Am4 obtiveram piores resultados, pois as duas fases adicionadas para o refinamento (CCTO e TiO<sub>2</sub>) destas, contribuíam inferiormente, podendo estar presente nesse material uma fase contribuinte em menor concentração, que não foi identificada, assim acredita-se que uma melhor investigação entre as fases presentes e um melhor refinamento das referidas “novas fases”, podem auxiliar na resolução dessa variação. Fases em menores concentrações foram encontradas por autores em trabalhos semelhantes onde houve também a síntese do CCTO, tais como Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>, CuO, e Cu<sub>2</sub>O (ALMEIDA et al., 2008; AMARAL, VALENTE e COSTA, 2011; GUPTA e MCMILLEN, 2013; JO e HAN, 2008; RAI et al., 2014; XU et al., 2011; YANG et al., 2012; YUAN, HARK e MEI, 2009).

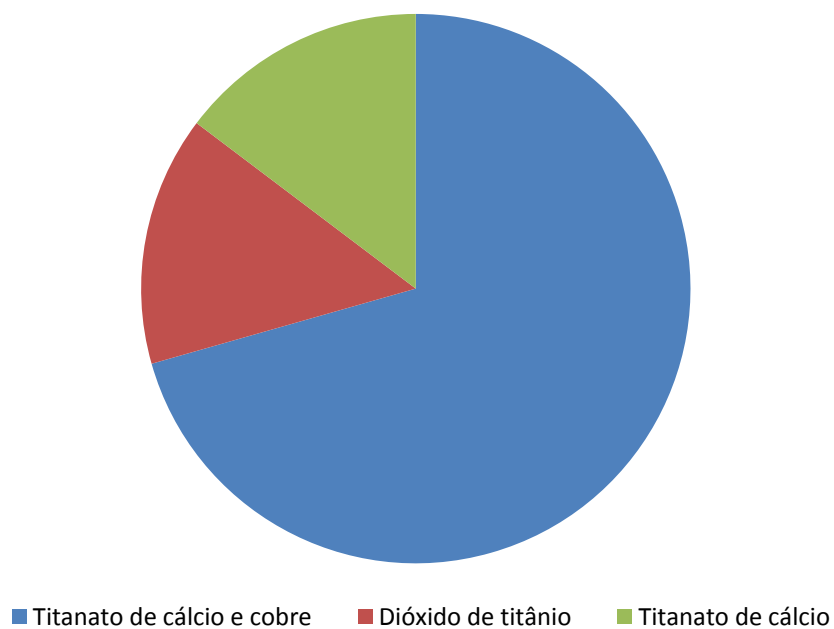
#### 5.2.6. Análise quantitativa de fases.

Por meio da análise quantitativa das fases formadas foi possível avaliar que apesar da variação entre a quantidade de dopante adicionado, as amostras apresentaram quantidades proporcionais conforme mostram as figuras 34 a 37. As amostras sem dopagem e com menor concentração de dopante apresentaram, ainda que em pequenas proporções, quantidades de Titanato de cálcio este que é uma fase intermediária a formação do CCTO, além da presença do dióxido de titânio com estrutura rutilo. As versões com maior concentração do dopante, entretanto, apresentaram somente as fases CCTO e TiO<sub>2</sub>.

Figura 34: Análise quantitativa das fases Am0 – sem dopante



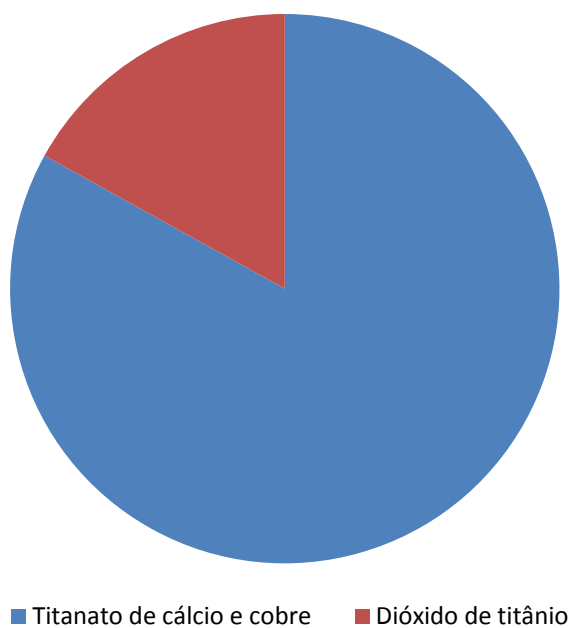
Fonte: o autor

Figura 35: Análise quantitativa das fases Am1 – dopada 0,5% de Nb<sup>5+</sup>

Fonte: o autor

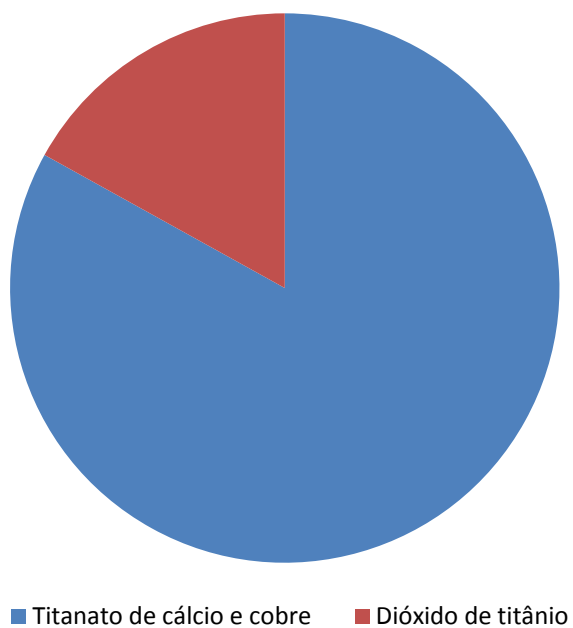


Figura 36: Análise quantitativa das fases Am2 – dopada 1,0% de Nb<sup>5+</sup>



Fonte: o autor

Figura 37: Análise quantitativa das fases Am3 – dopada 2,5% de Nb<sup>5+</sup>



Fonte: o autor

### 5.2.5 Microdeformações do retículo cristalino.

Outro aspecto interessante obtido por meio da análise do DRX das amostras em pó, através do MR, são as microdeformações presentes nos materiais. É comum desprezar a micro deformação e utilizar apenas a equação de Scherrer para obter o alargamento físico, ou seja, parte da largura total a meia altura correspondente ao alargamento causado pelas dimensões do cristalito e pela microdeformação da rede.

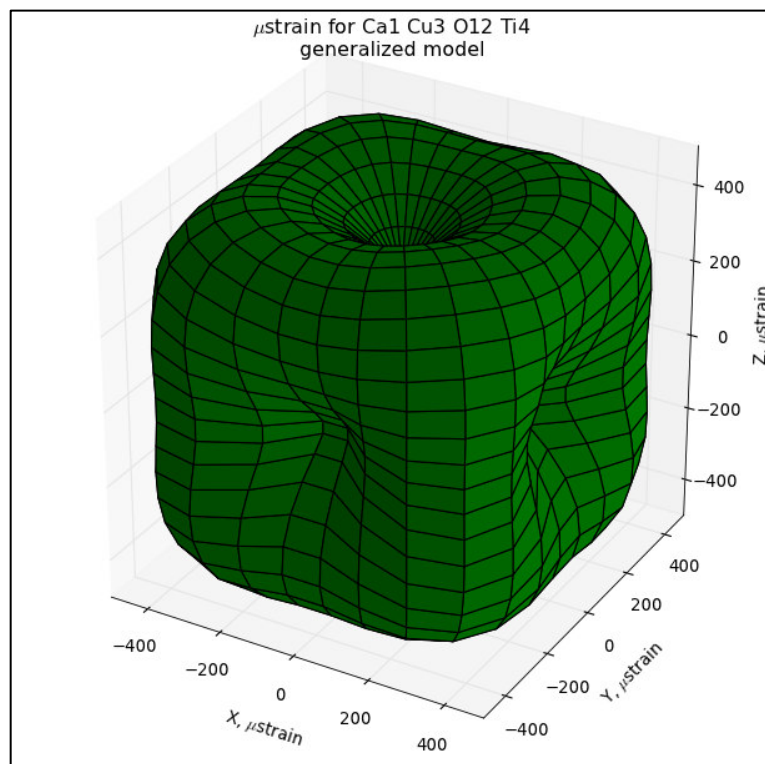
De acordo com Stokes e Wilson (1944), micro deformação significa deformação média entre duas celas unitárias, separadas por  $n$  celas, em uma coluna de celas perpendiculares aos planos de difração. A região que inclui a variação no espaçamento de rede é considerada como a região que difrata incoerentemente. Um objeto sob tensão é tipicamente deformado e a tensão é medida pela quantidade desta deformação em relação ao mesmo objeto em um estado não deformado.

O GSAS-II (TOBY e DREELE, VON, 2013), possui um modelo para microdeformação anisotrópica onde cada grão individual é imaginado com seu próprio conjunto de parâmetros. Considerando que conforme a distribuição da microdeformação, na qual a largura do pico de difração aumenta em proporção a ordem de difração. Parâmetros individuais para cada sistema cristalinos são deduzidos para se alcançar o melhor ajuste dos perfis baseado no modelo proposto por Peter Stephens (STEPHENS, 1999), que é baseado no formalismo proposto por N. Popa em meados dos anos 90 (SANTOS e ANDRADE, 2003).

Assim foram obtidas figuras representando as deformações encontradas para os materiais preparados neste trabalho, de acordo como refinamento realizado.

Conforme pode ser observado na figura 38, onde é mostrada a deformação encontrada para versão não dopada do material, um cristal anisotrópico (apresentando diferentes valores tensionais em diferentes direções cristalográficas), com deformações visíveis sobre o centro de cada uma de suas faces.

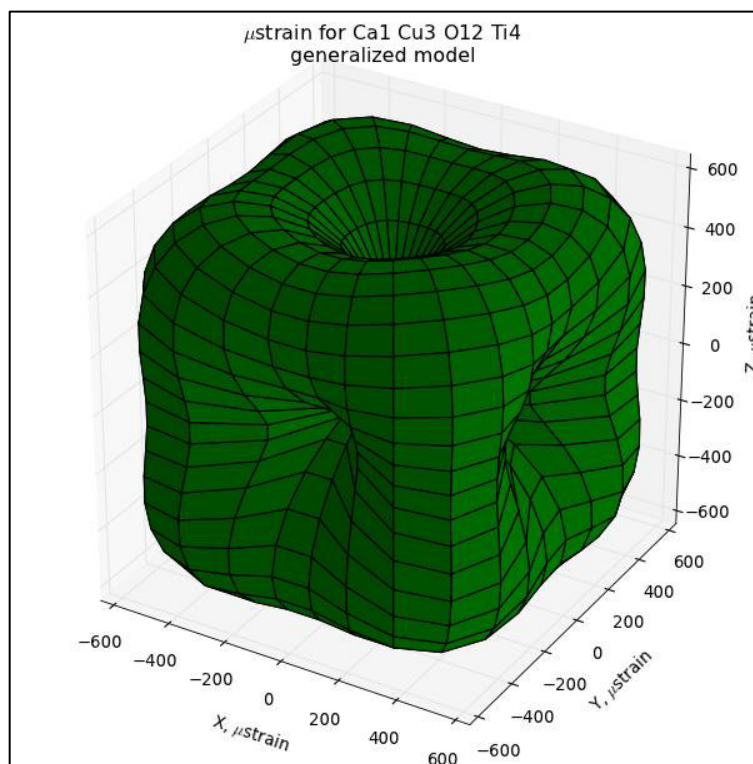
Figura 38: Microdeformações para a amostra Am0 – sem dopagem



Fonte: o autor

Comparando a estrutura de microdeformação com a estrutura da cela padrão do CCTO mostrada na figura 7, as variações estruturais correspondem à região dos vértices onde está presente o  $\text{Ca}^{2+}$ . Analisando a deformação mostrada por meio da figura 39, essa pertencente à versão com maior concentração de dopante, verificou-se comportamento semelhante ao da versão sem dopagem.

Figura 39: Microdeformações para a amostra Am1 – 0,5% de Nb<sup>+5</sup>

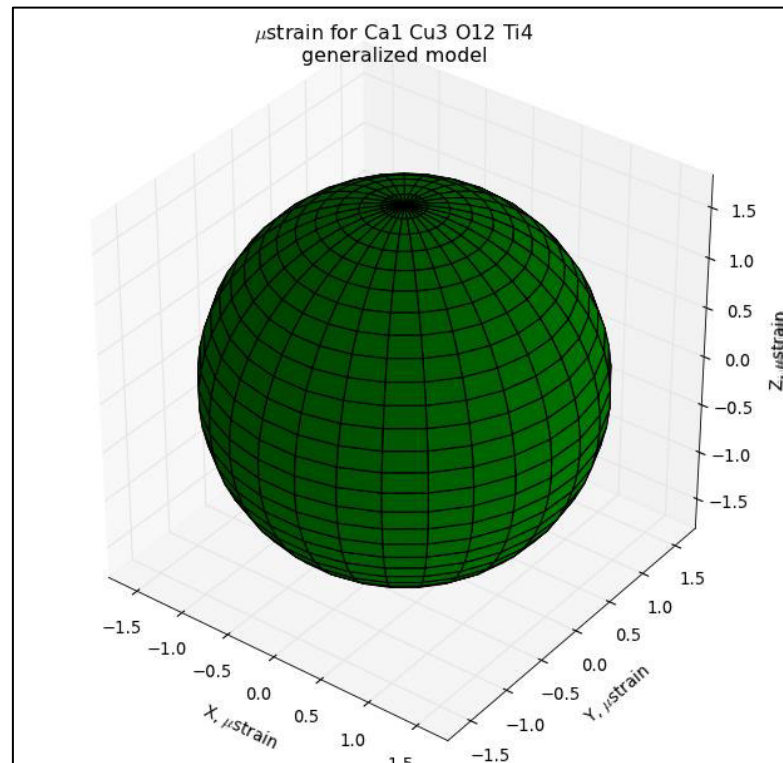


Fonte: o autor

Dentre as similaridades dessas amostras além da deformação de um cristal anisotrópico, está na variação do fator de ocupação do átomo de cálcio, encontrado para fase do CCTO, logo essa “perda” de cálcio e formação do  $\text{CaTiO}_3$  como fase intermediária podem ser fatores que estão influenciando diretamente na deformação estrutural. O modelo desenvolvido por Stephens (1999) (STEPHENS, 1999) leva a uns poucos parâmetros que podem ser ajustados até que se tenha um bom ajuste de todo o padrão quando efeitos de anisotropia estão presentes.

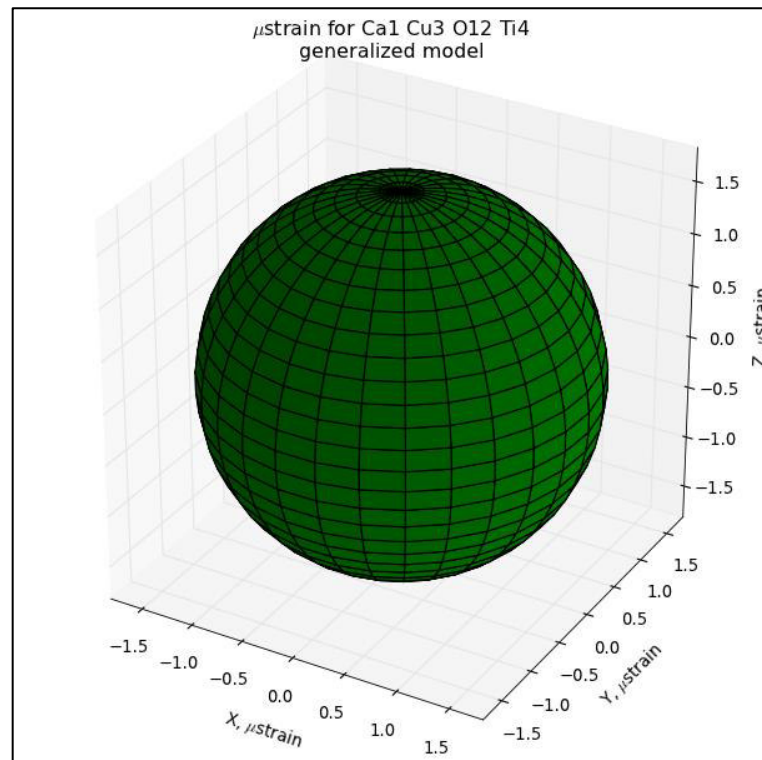
Para as amostras seguintes onde o fator estrutural do cálcio permaneceu constante, os mapas de tensão obtidos são apresentados nas figuras 40 e 41.

Figura 40: Microdeformações para a amostra Am2 – 1,0% de Nb<sup>+5</sup>



Fonte o autor

Figura 41: Microdeformações para a amostra Am3 – 2,5% de Nb<sup>+5</sup>



Fonte o autor

Mesmo ocorrendo a variação do fator de ocupação para os átomos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{O}^{2-}$ , os mapas de microdeformação para as amostras Am2 e Am3, permaneceram isotrópicos independentemente da direção considerada. O manual do GSAS também descreve um meio de determinação isotrópica, mas não faz referência ao alargamento gaussiano e lorentziano da forma do pico. O perfil de um pico de difração de raios X possui forma de uma função de Voigt, que é uma convolução da função de Gauss com uma função de Lorentz, devido sua complexidade programas de refinamentos pelo MR, adotam funções Pseudo Voigt, no caso do GSAS.

$$\text{pV-TCHZ} = nL + (1-n)G \quad (17)$$

Por sua vez, possui componentes para descrever a largura total a meia altura ( $\Gamma$  ou FWHM – Full Width at Half Maximum), e cada função tem um termo que varia com  $\text{tg}(\theta)$  e um termo que varia com  $1/\cos(\theta)$ .

$$\Gamma_G = (U_{\text{tg}^2\theta} + V_{\text{tg}\theta} + W + \frac{Z}{\cos^2\theta})^{1/2} \quad (18)$$

$$\Gamma_L = X_{\text{tg}\theta} + Y/\cos\theta \quad (19)$$

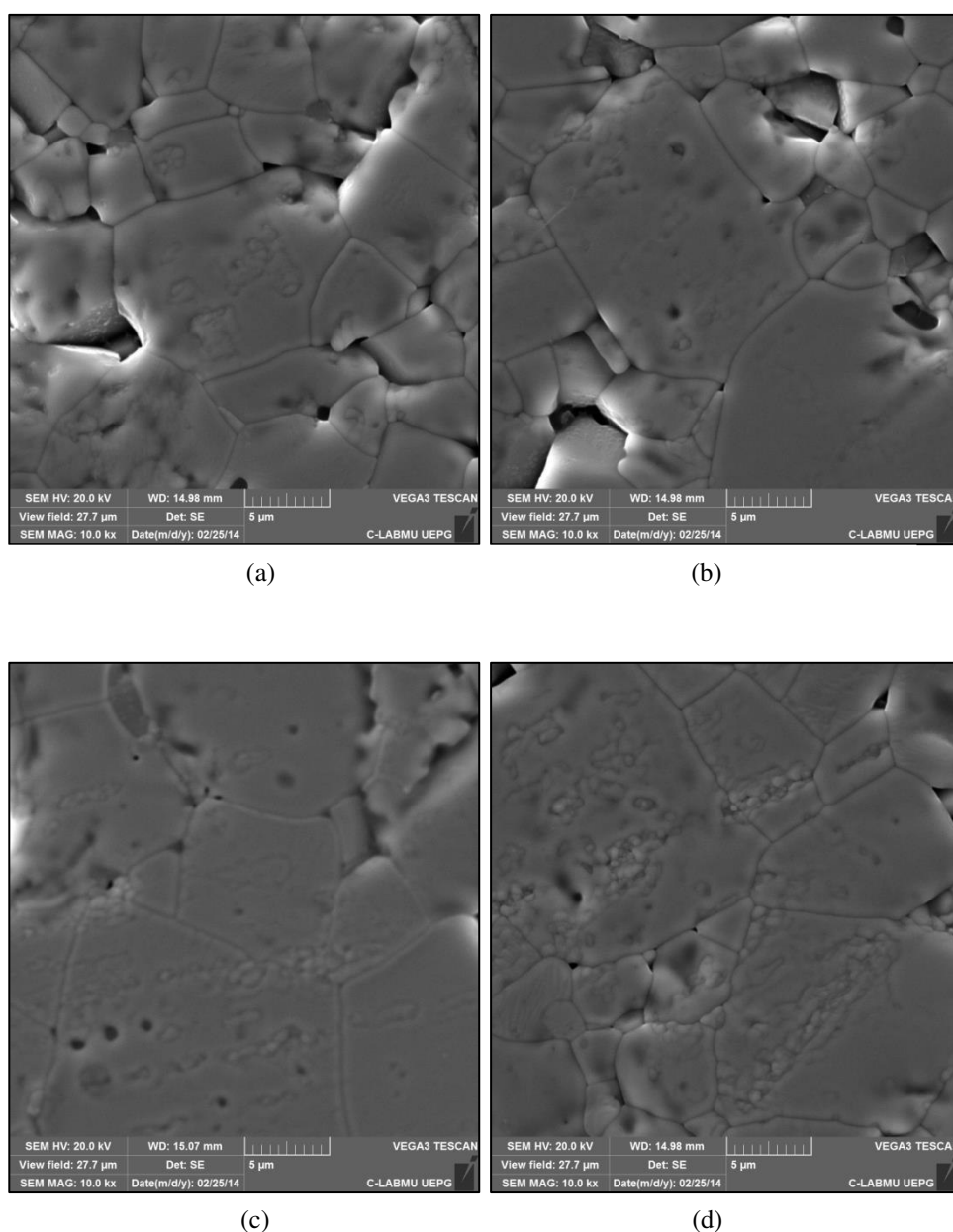
Os termos que variam com  $\text{tg}(\theta)$  podem ser relacionados com micro deformação e os termos que variam com  $\cos(\theta)$  podem ser relacionados com tamanho de cristalito. Assim, se forem refinados apenas esses termos que podem ser relacionados com tamanho de cristalito e micro deformação, podemos usar os valores obtidos no final dos refinamentos em cálculos para determinar tamanho de cristalito e microdeformação (SANTOS e ANDRADE, 2003).

### 5.3 Morfologia e Tamanho de grão por MEV e EDS

A morfologia dos materiais obtida por MEV são apresentadas nas Figuras 42-45, as micrografias obtidas apresentam semelhanças entre o presente estudo e trabalhos anteriormente publicados como Ahmad (2013), Fan (2013), Jesurani (2013), Thongbai(2012), Yang(2012), Shao (2006), e Adams(2002).

Visualmente, os grãos dos materiais formados exibem formatos aleatórios. Isto ocorre porque durante o processo de lixamento, parte das amostras acabou sendo desbastada e houve a formação de alguns poros, devido à saída dos grãos decorrente do mesmo processo, podendo ainda ter adotado uma orientação preferencial. Entretanto, se observarmos as camadas inferiores no interior dos poros é possível identificar faces cúbicas.

Figura 42: Morfologia da pastilha sem dopagem

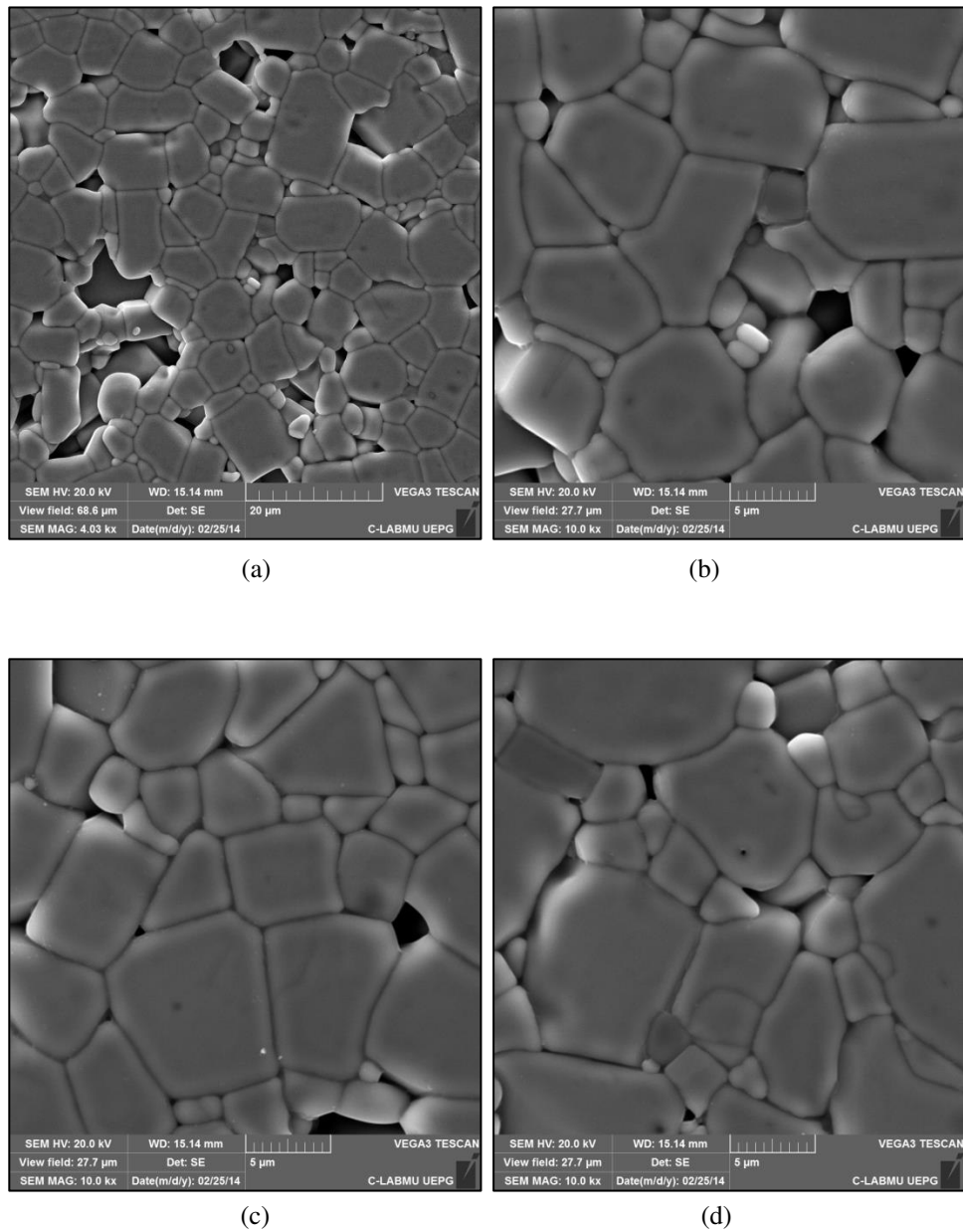


Fonte: O autor

O tamanho do grão obtido em cada uma das micrografias foi calculado de acordo com o método de Heyen aplicando a correção de Mendelson (1969). O Método de Heyen determina o tamanho médio do grão obtido. Inicialmente observa-se a barra de referência

adotada pelo aparelho, em seguida traça-se linhas com dimensões conhecidas a partir da relação com a barra de tamanho, fazendo-se então a contagem média de interceptos ao longo do comprimento da linha em estudo.

Figura 43: Morfologia da pastilha dopada 0,5% de Nb<sup>+5</sup>



Fonte: O autor

$$NL = \frac{\text{números de interceptos}}{\text{comprimento da linha}} \quad (20)$$



Com a razão obtida consegue se estimar o tamanho médio de grão através da equação (21).

$$D = \frac{1}{NL} \quad (21)$$

Onde D seria o tamanho médio do grão obtido, porém multiplica-se esse valor a constante de (M=1,558 ) Mendelson (1969) para correção de possíveis deformações do grão tal como orientação preferencial.

Figura 44: Morfologia da pastilha dopada 1,0% de Nb<sup>+5</sup>

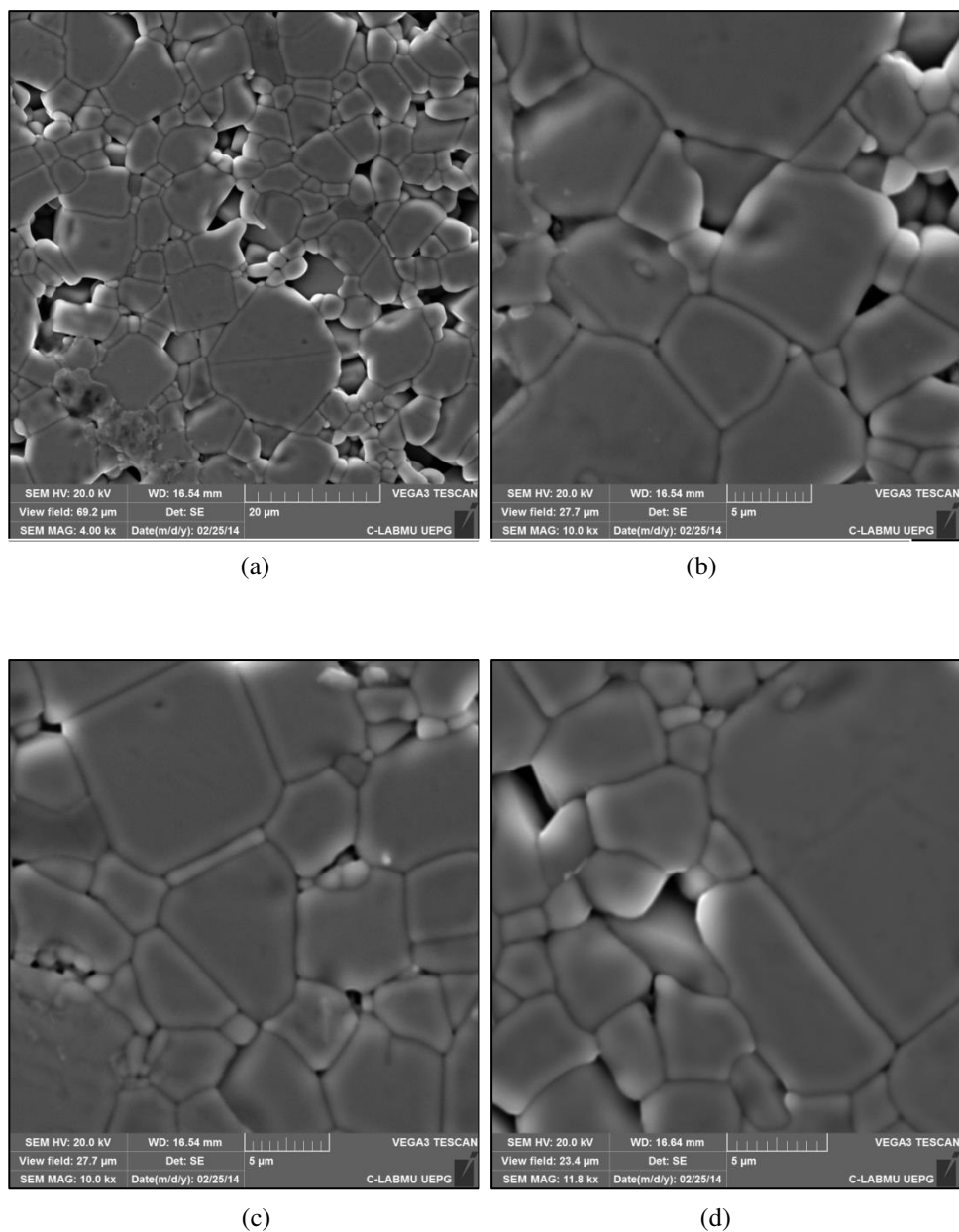
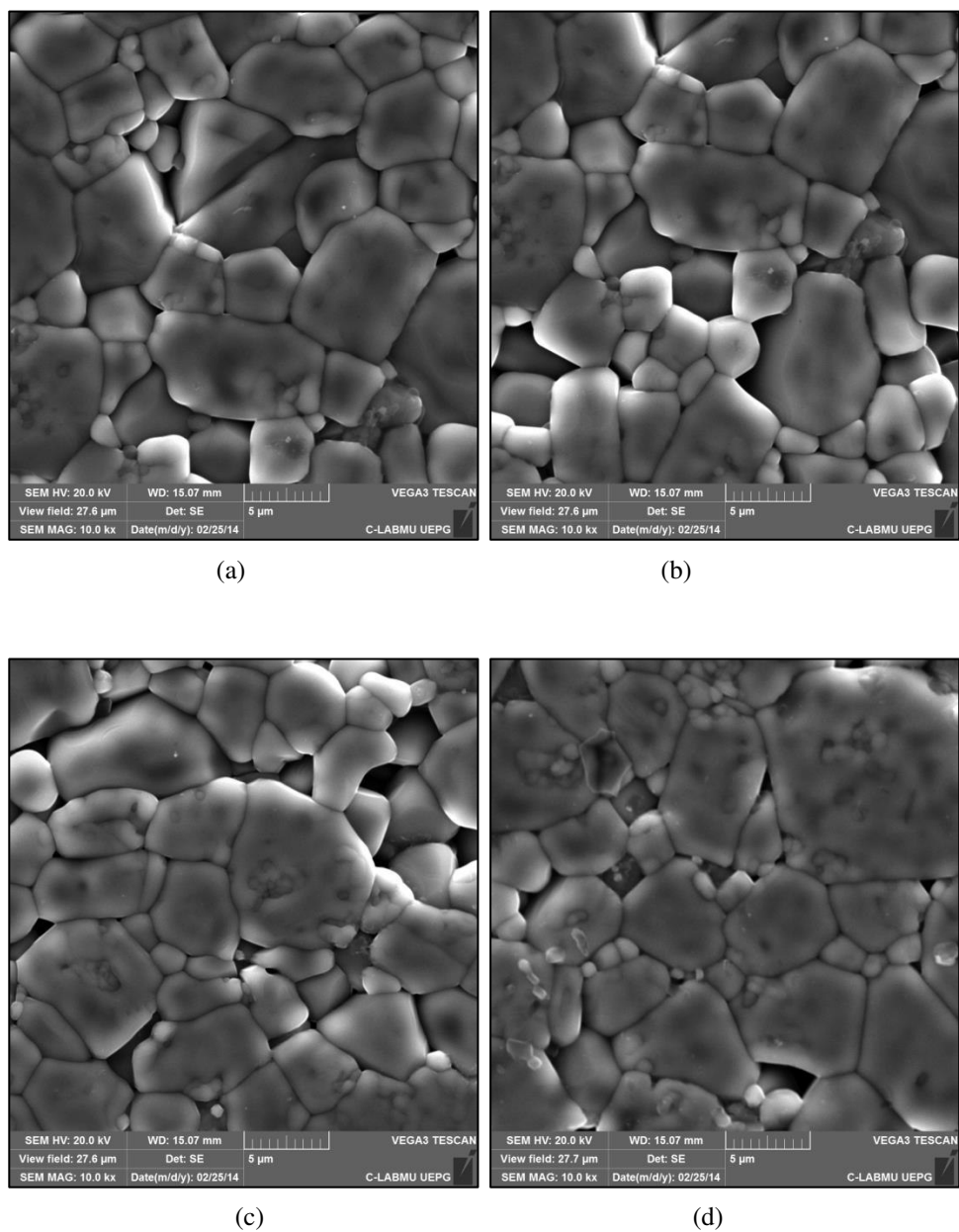


Figura 45 Morfologia da pastilha dopada 2,5% de Nb<sup>+5</sup>



Fonte: O autor

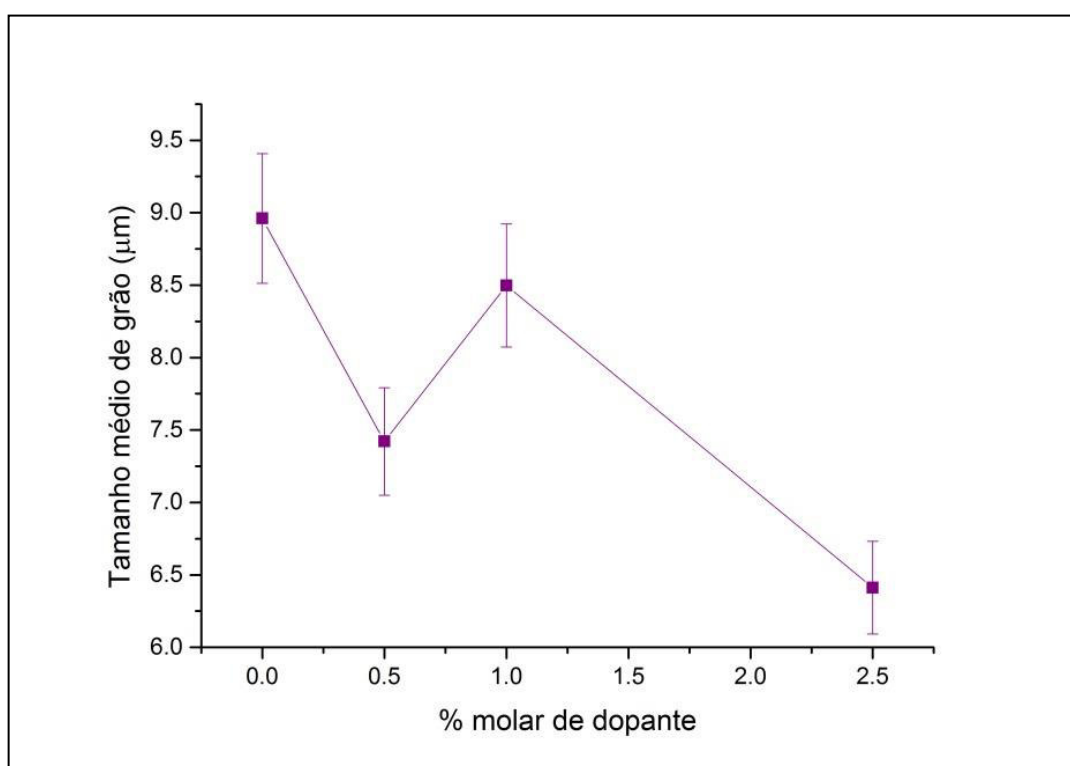
Os valores médios obtidos para o tamanho de grão das pastilhas sinterizadas após realizar o método de Heyem e aplicar a correção proposta por Mendelson são descritos na tabela 7. A figura 46 exemplifica a variação do tamanho médio de grão com a inserção de dopante.

Tabela 7: Tamanho médio de grão em função da quantidade de dopante adicionado

| Amostra    | (%) de dopante | Tamanho médio de grão ( $\mu\text{m}$ ) | desvio( $\mu\text{m}$ ) |
|------------|----------------|-----------------------------------------|-------------------------|
| <b>Am0</b> | 0,0            | 8,960                                   | 1,950                   |
| <b>Am1</b> | 0,5            | 7,421                                   | 0,651                   |
| <b>Am2</b> | 1,0            | 8,497                                   | 0,610                   |
| <b>Am3</b> | 2,5            | 6,412                                   | 0,887                   |

Fonte: O autor

Figura 46: Tamanho médio de grão pela quantidade de dopante adicionado



Fonte: O autor

Os resultados de tamanho médio de grão para as duas primeiras amostras (sem dopante e de menor concentração de dopante) seguiram coerentemente com os resultados de volume e parâmetro de cela encontrados a partir do refinamento onde foi empregado o MR.

Algumas amostras apresentaram formação de fase líquida sobre a superfície do material. Isto normalmente ocorre devido à fusão de um ou mais componentes do sistema (SILVA e ALVES JÚNIOR, 1998). Existem dois tipos básicos de sinterização: a sinterização

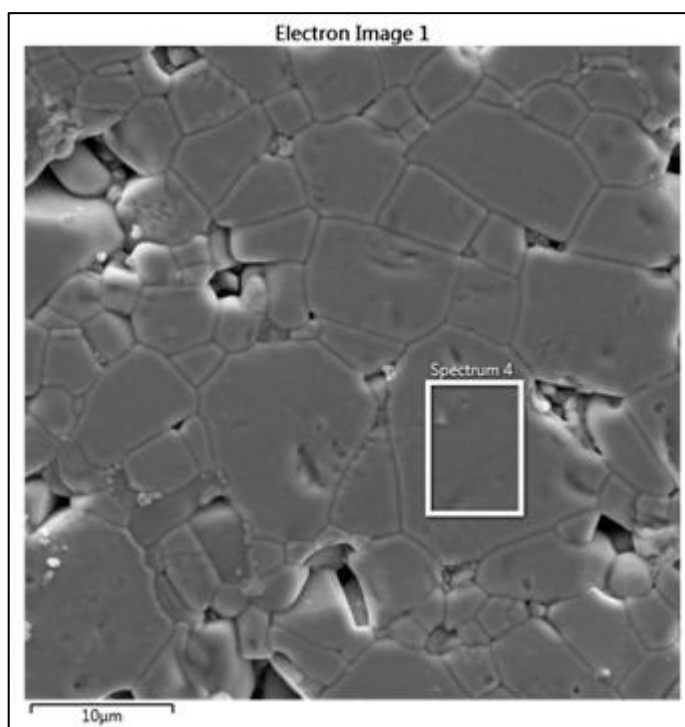
por fase sólida e a sinterização por fase líquida. A força motora para a ocorrência de qualquer tipo de sinterização é a diminuição da energia superficial do conjunto de partículas.

Esta diminuição ocorre por meio do desaparecimento da interface material/poro, que é substituída pela interface material/material, quando a porosidade desaparece. Estes dois tipos básicos de sinterização são capazes de densificar total ou parcialmente a estrutura, sendo que com o primeiro tipo é possível se obter uma estrutura com porosidade controlada, enquanto que o fechamento total da porosidade é mais facilmente obtido através da sinterização por fase líquida.

Conforme indicado pelo refinamento do pó das amostras executado pelo MR, as fases líquidas presentes nestas micrografias podem ser vestígios de parte do material que não está contribuindo para a formação do CCTO e da sua versão dopada, ou ainda, fases em menor proporção que não foram identificadas. No trabalho realizado por (MOURA et al., 2011) foi identificado sobre o material a formação de fase líquida do óxido de cobre, descrito por ele como sendo um fator importante para o crescimento dos grãos CCTO.

Na análise por dispersão de energia, o detector utilizado é capaz de determinar a energia dos fótons (keV) de cada elemento constituinte, e assim traçar um histograma, da energia dos fótons e o número de fótons recebidos. Na figura 47 é apresentada uma das regiões analisadas para a amostra sem dopagem.

Figura 47: Micrografia da amostra não dopada

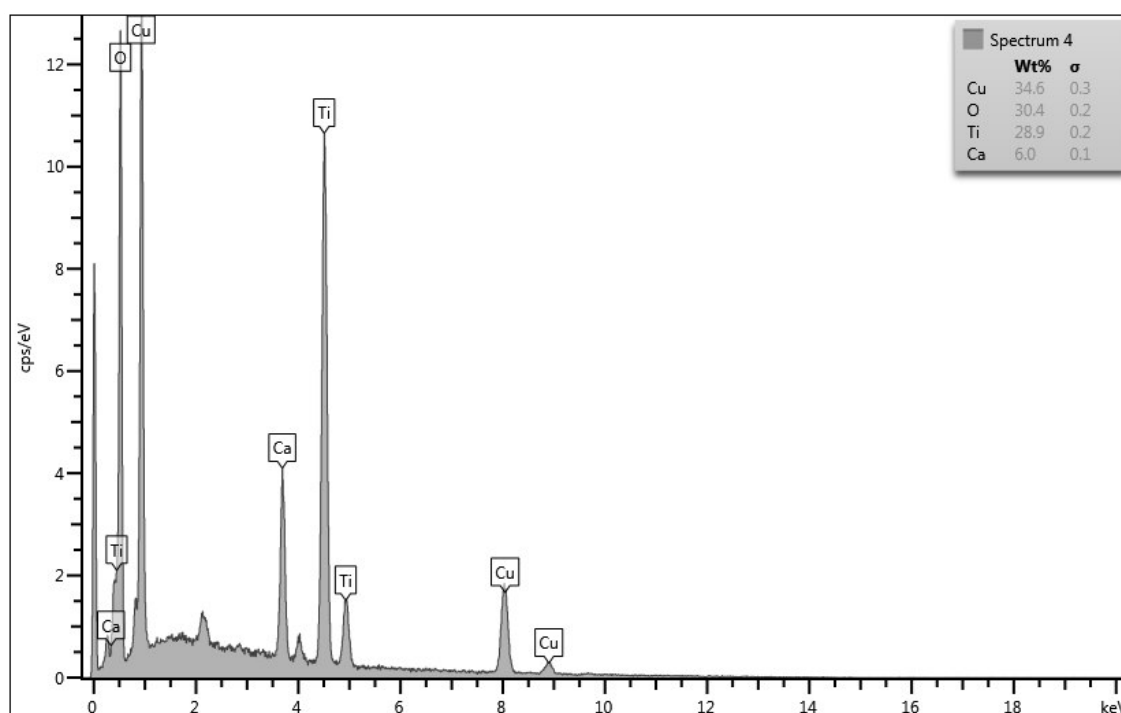


Fonte: O autor

Através da análise inicial da pastilha Am0 sem dopante obteve-se as proporções individuais em massa de cada um dos íons constituintes, da região específica onde direcionasse o feixe de elétrons, chegando a uma análise quantitativa do material formado.

Por se tratar de uma região onde aparentemente o material encontrava-se densificado os resultados obtidos pelos espectros constitucionais indicavam os átomos constituintes da fase do CCTO, além da presença dos materiais utilizados no (sputtering) para o recobrimento da amostra.

Figura 48: Histograma composicional da amostra não dopada



Fonte: O autor

Inicialmente, fez-se a EDS com a intenção de identificar a presença do dopante e verificar se este estava alojando-se na estrutura como um substituinte, ou intrinsecamente distorcendo a estrutura do material. Sendo assim, optou-se por executar somente a análise do material sem o dopante e do material com a maior concentração de  $\text{Nb}^{+5}$ .

Com os histogramas obtidos para cada uma das amostras é possível determinar a quantidade de cada átomo presente nas amostras.

Foram realizadas medidas para cada uma das amostras com diferentes composições constitucionais. Na tabela 8 é apresentada a média das duas medidas realizadas para a amostra sem dopante.

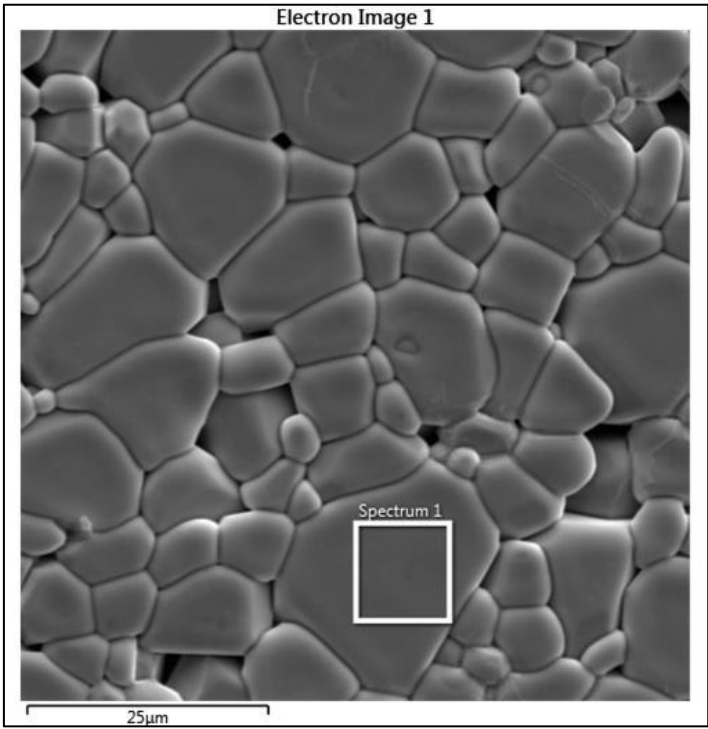
Tabela 8: Tabela constitucional da amostra sem dopagem

| Átomo constituinte | (%) atômica                     | (%)atômica média | (%)média em massa |
|--------------------|---------------------------------|------------------|-------------------|
| $O^{2-}$           | 59,69                           | 59,44            | 59,56(±0,12)      |
| $Ca^{2+}$          | 4,62                            | 4,68             | 4,65(±0,03)       |
| $Ti^{4+}$          | 19,38                           | 18,87            | 19,12(±0,25)      |
| $Cu^{2+}$          | 16,30                           | 17,00            | 16,65(±0,35)      |
| Material formado   | $CaCu_{3,58}Ti_{4,11}O_{12,80}$ |                  |                   |

Fonte: O autor

Na figura 49 é apresentada uma das micrografias e a região analisada através da sonda EDS.

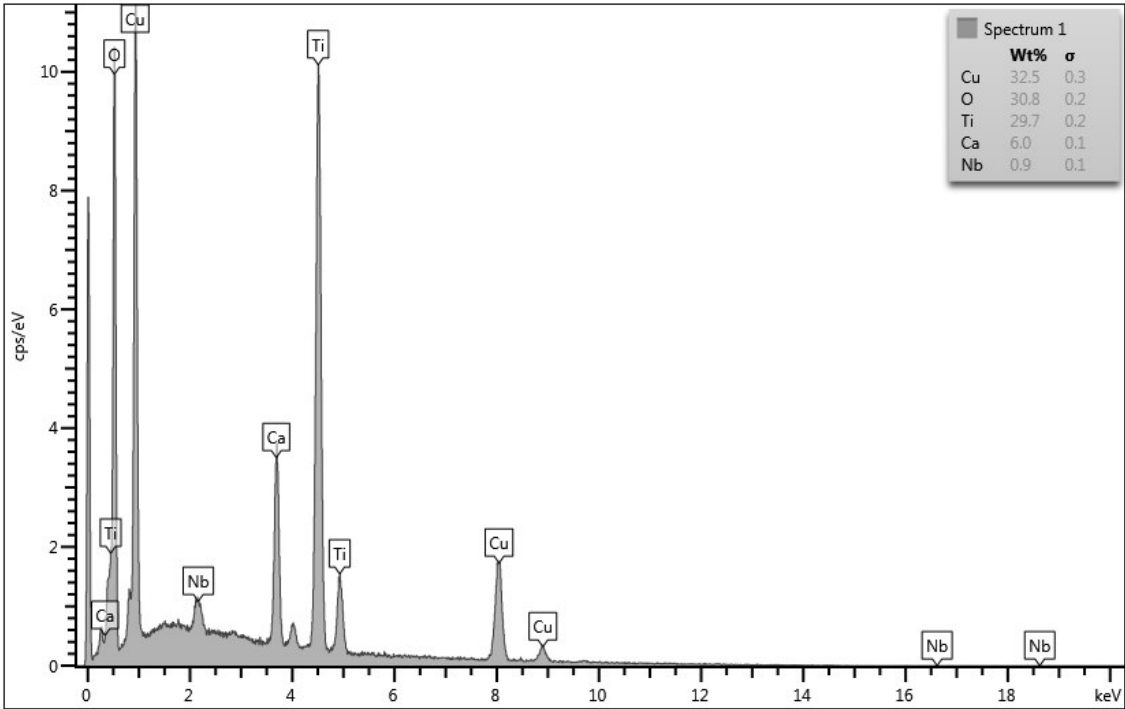
Figura 49: Micrografia da amostra dopada 0,5% de nióbio



Fonte: O autor

Na figura 50 é apresentado um dos histogramas obtidos para amostra com 0,5% de nióbio.

Figura 50: Histograma composicional da amostra dopada 0,5% de nióbio.



Fonte: O autor

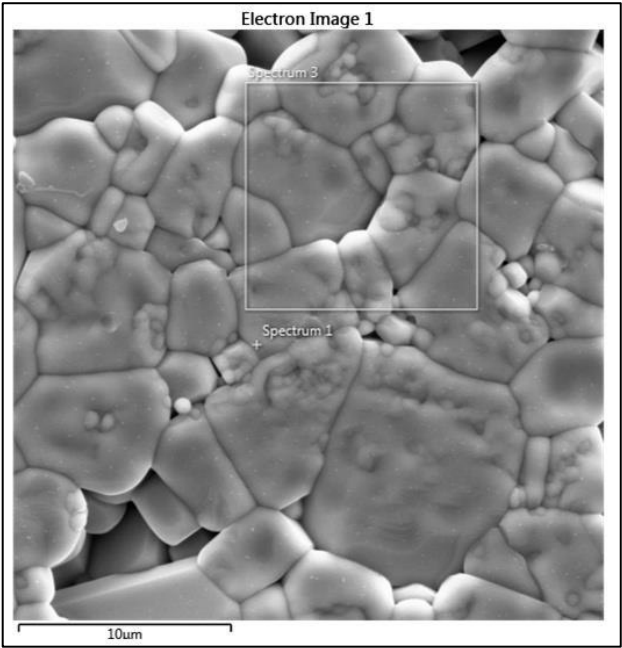
Tabela 9: Tabela constitucional da amostra com 0,5% de Nb<sup>+5</sup>.

| Átomo constituinte | (%) atômica                                                                   |       |       | (%)atômica média | (%)média em massa |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|------------------|-------------------|
| O <sup>2-</sup>    | 60,18                                                                         | 58,52 | 59,17 | 59,29(±0,68)     | 30,28             |
| Ca <sup>2+</sup>   | 4,99                                                                          | 3,98  | 4,57  | 4,51(±0,41)      | 5,77              |
| Ti <sup>4+</sup>   | 20,3                                                                          | 16,06 | 17,18 | 17,84(±1,79)     | 26,25             |
| Cu <sup>2+</sup>   | 14,49                                                                         | 20,79 | 18,31 | 17,86(±2,59)     | 36,24             |
| Nb <sup>5+</sup>   | 0,04                                                                          | 0,65  | 0,77  | 0,48(±0,39)      | 1,44              |
| Material formado   | CaCu <sub>3,96</sub> Ti <sub>3,95</sub> Nb <sub>0,10</sub> O <sub>13,14</sub> |       |       |                  |                   |

Fonte: O autor

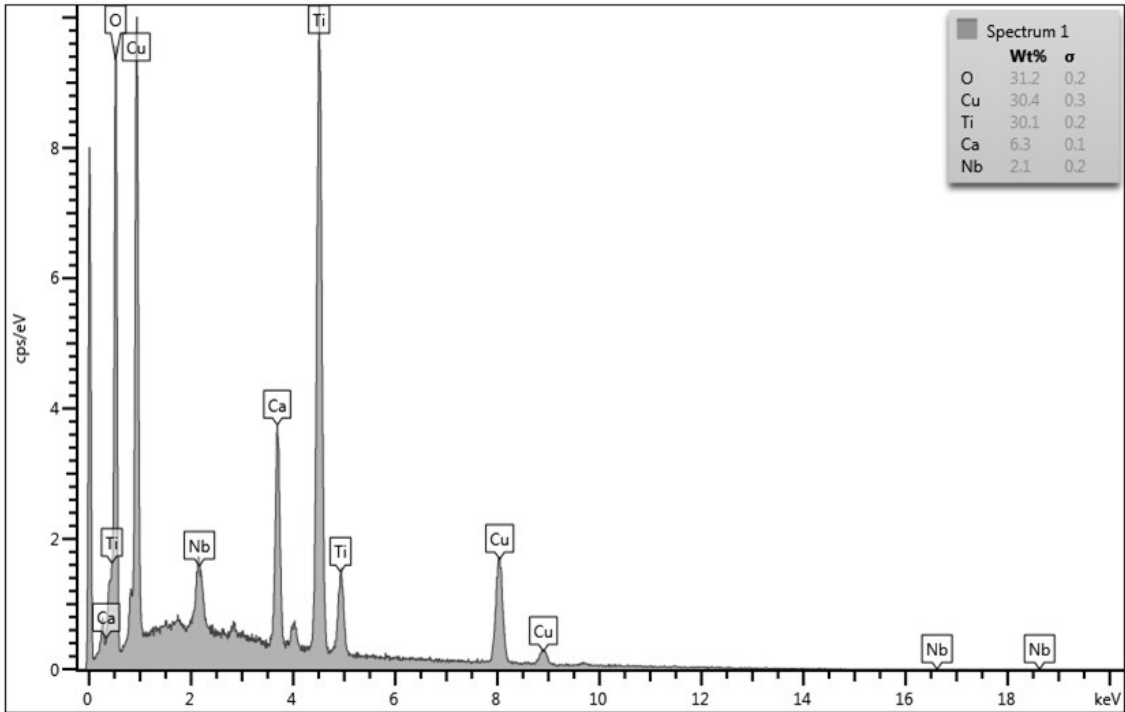
Na figura 51 é apresentada uma das micrografias e a região analisada através da sonda EDS para a amostra com maior quantidade de dopante, e em seguida na figura 52 o histograma referente à região analisada.

Figura 51: Micrografia da amostra dopada 2,5% de nióbio



Fonte: O autor

Figura 52: Histograma composicional da amostra dopada 2,5% de nióbio



Fonte: O autor



Tabela 10: Tabela constitucional amostra com 2,5% de Nb<sup>5+</sup>.

| Átomo constituinte      | (%) atômica |                                                                               |       | (%)atômica média | (%)média em massa |
|-------------------------|-------------|-------------------------------------------------------------------------------|-------|------------------|-------------------|
| <b>O<sup>2-</sup></b>   | 59,88       | 60,24                                                                         | 60,25 | 60,12(±0,17)     | 31,14             |
| <b>Ca<sup>2+</sup></b>  | 5,46        | 4,84                                                                          | 4,81  | 5,03 (±0,29)     | 6,53              |
| <b>Ti<sup>4+</sup></b>  | 19,43       | 19,43                                                                         | 19,42 | 19,42(±0,004)    | 30,09             |
| <b>Cu<sup>2+</sup></b>  | 15,00       | 14,79                                                                         | 14,79 | 14,86(±0,09)     | 30,57             |
| <b>Nb<sup>5+</sup></b>  | 0,22        | 0,70                                                                          | 0,72  | 0,54(±0,28)      | 1,64              |
| <b>Material formado</b> |             | <b>CaCu<sub>2,95</sub>Ti<sub>3,86</sub>Nb<sub>0,14</sub>O<sub>11,94</sub></b> |       |                  |                   |

Fonte: O autor

Com a análise do EDS é possível determinar a porcentagem atômica dos átomos constituintes das amostras por ele analisadas, inicialmente a intenção era identificar a presença do íon dopante na estrutura do material, como ele estaria se associando a estrutura do CCTO.

Tabela 11: Porcentagem dos átomos constituintes

| Amostra                | % atômica obtida-Am0 | % atômica obtida-Am1 | % atômica obtida-Am3 |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| <b>Ca<sup>2+</sup></b> | 4,65(±0,03)          | 4,51(±0,41)          | 5,03 (±0,29)         |
| <b>Cu<sup>2+</sup></b> | 16,65(±0,35)         | 17,86(±2,59)         | 14,86(±0,09)         |
| <b>Ti<sup>4+</sup></b> | 19,12(±0,25)         | 17,84(±1,79)         | 19,42(±0,004)        |
| <b>O<sup>2-</sup></b>  | 59,56(±0,12)         | 59,29(±0,68)         | 60,12(±0,17)         |
| <b>Nb<sup>5+</sup></b> | -                    | 0,48(±0,39)          | 0,54(±0,28)          |

Fonte: O autor

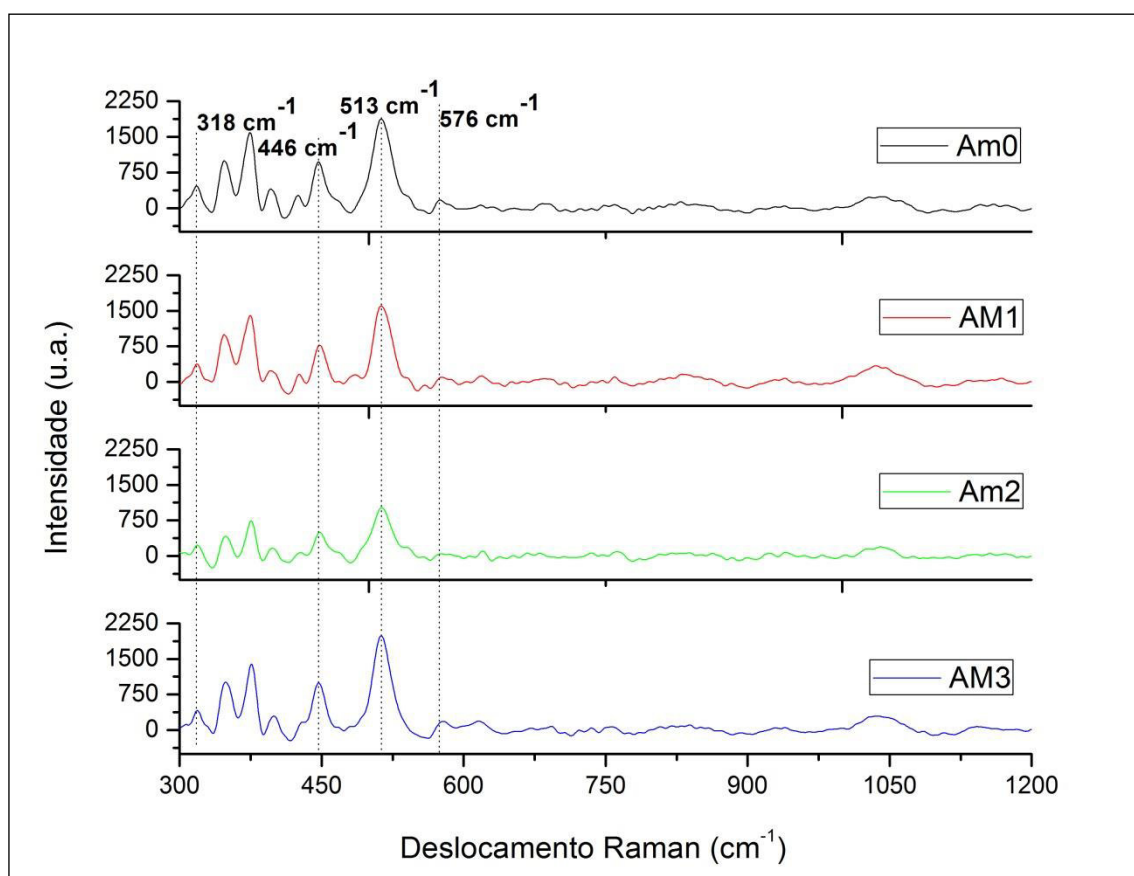
Comparando-se os resultados obtidos através do método de Rietveld a quantidade dos elementos presentes ficou próximo do quanto o refinamento estabelecia, como átomo presente na estrutura cristalina do CCTO, principalmente para as amostras Am0 e Am1 onde foi encontrada perda de cálcio.

## 5.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia de Raman é uma técnica de fundamental importância para a compreensão da estrutura local, de um composto cristalino (CHOUDHURY, DEY e CHOUDHURY, 2013).

Para as amostras analisadas por espectroscopia Raman, obteve-se resultados (figura 53) semelhantes, a alguns resultados de trabalhos anteriores envolvendo o CCTO. Para comparação entre os resultados obtidos e os tratados como referência é mostrada na tabela 12:

Figura 53: Espectros Raman obtidos para as diferentes amostras de CCTO e CCTO dopado com  $\text{Nb}^{+5}$ .



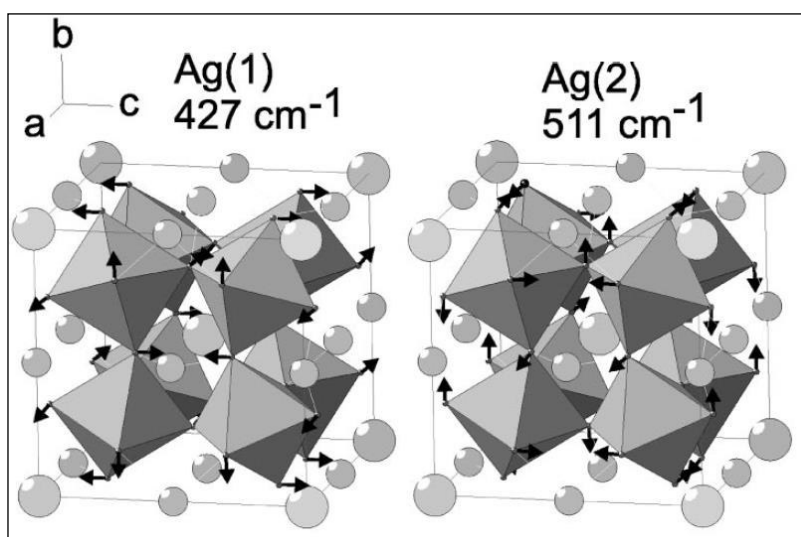
Fonte: O autor

Tabela 12: Deslocamentos Raman obtidos a partir dos espectros das amostras preparadas

| Modos<br>vibracionais | Deslocamento Raman (cm <sup>-1</sup> ) |                  |                  |                  |                  |                    | Principais movimentos<br>atômicos |
|-----------------------|----------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|-----------------------------------|
|                       | Literatura                             |                  |                  |                  |                  | Material<br>obtido |                                   |
|                       |                                        |                  |                  |                  |                  |                    |                                   |
| $A_g(1)$              | 428 <sup>a</sup>                       | 445 <sup>b</sup> | 444 <sup>c</sup> | 445 <sup>d</sup> | 445 <sup>e</sup> | 446                | Rotação TiO <sub>2</sub>          |
| $A_g(2)$              | 512 <sup>a</sup>                       | 511 <sup>b</sup> | 510 <sup>c</sup> | 511 <sup>d</sup> | 513 <sup>e</sup> | 513                | Rotação TiO <sub>2</sub>          |
| $E_g(1)$              | 318 <sup>a</sup>                       | —                | —                | -                | -                | 318                | Rotação TiO <sub>2</sub>          |
| $E_g(2)$              | 548 <sup>a</sup>                       | 499 <sup>b</sup> | —                | -                | -                | -                  | Rotação TiO <sub>2</sub>          |
| $F_g(1)$              | 280 <sup>a</sup>                       | 292 <sup>b</sup> | —                | -                | -                | -                  | Rotação TiO <sub>2</sub>          |
| $F_g(2)$              | 405 <sup>a</sup>                       | 400 <sup>b</sup> | 453 <sup>c</sup> | -                | -                | -                  | Rotação TiO <sub>2</sub>          |
| $F_g(3)$              | 574 <sup>a</sup>                       | 575 <sup>b</sup> | 576 <sup>c</sup> | 572 <sup>d</sup> | 572 <sup>e</sup> | 576                | anti alongamento O-Ti-O           |
| $F_g(4)$              | 708 <sup>a</sup>                       | —                | 761 <sup>c</sup> | -                | -                | -                  | Alongamento O-Ti-O                |

Fonte: Tabela criada pelo autor a partir de dados observados em, <sup>a</sup>(Cálculos dinâmicos de rede)/<sup>b</sup>(experimentais obtidos por(KOLEV et al., 2002)., <sup>c</sup>(VALIM et al., 2004), <sup>d</sup>(ALMEIDA et al., 2004), e <sup>e</sup>(ALMEIDA et al., 2008).

Figura 54: Movimentos atômicos dos octaedros de Ti-O no interior do CCTO



Fonte: retirado de (KOLEV et al., 2002).

Para confirmação dos modos vibracionais constatados foi consultado ainda além da literatura já mencionada o BILBAO SERVER, onde foi possível realizar a simulação e obter quais modos ativos para o referido material, coincidindo com os já mostrados na tabela 12.

Para o composto CCTO os principais modos vibracionais são detectados para as ligações Ti-O, assim essencialmente a fase de dióxido de titânio é identificada através desse método. Além da contribuição dos octaedros formados pelo O-Ti no  $\text{TiO}_6$  formados dentro da estrutura perovskita também contribui para os espectros.

Através desta análise comprovou-se que o material formado, pelo método de síntese adotado era o CCTO, por apresentar deslocamento Raman semelhante aos encontrados na literatura consultada.

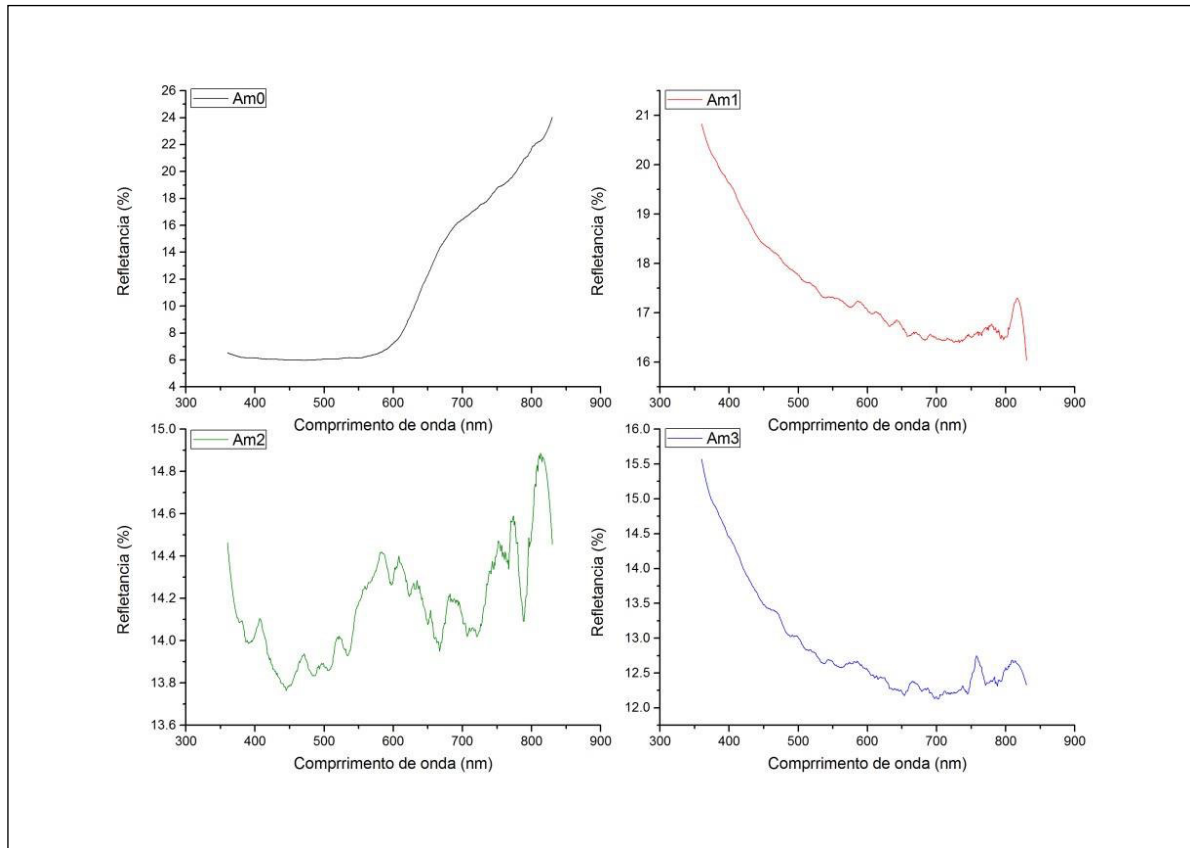
## 5.5 Determinação do “*band gap*”

O “*band gap*” de energia ( $E_g$ ) é uma característica importante de materiais semicondutores e determina quais podem ser suas aplicações na eletrônica atual. Nos últimos anos tem havido um interesse considerável em materiais semicondutores cada vez menores para uso em diversos dispositivos.

A refletividade de uma superfície é definida como sendo a razão entre a energia refletida para em relação com a energia incidente. Uma parte é refletida logo na superfície e volta no mesmo meio (ar), outra parte é refletida dentro da amostra e assim sucessivamente no interior da amostra.

Utilizando o espectrofotômetro (Cary50) obteve-se a curva de absorbância por comprimento de onda, através desses dados e baseando-se nos trabalhos propostos por (KUMAR et al., 1999; MORALES, MORA e PAL, 2007).

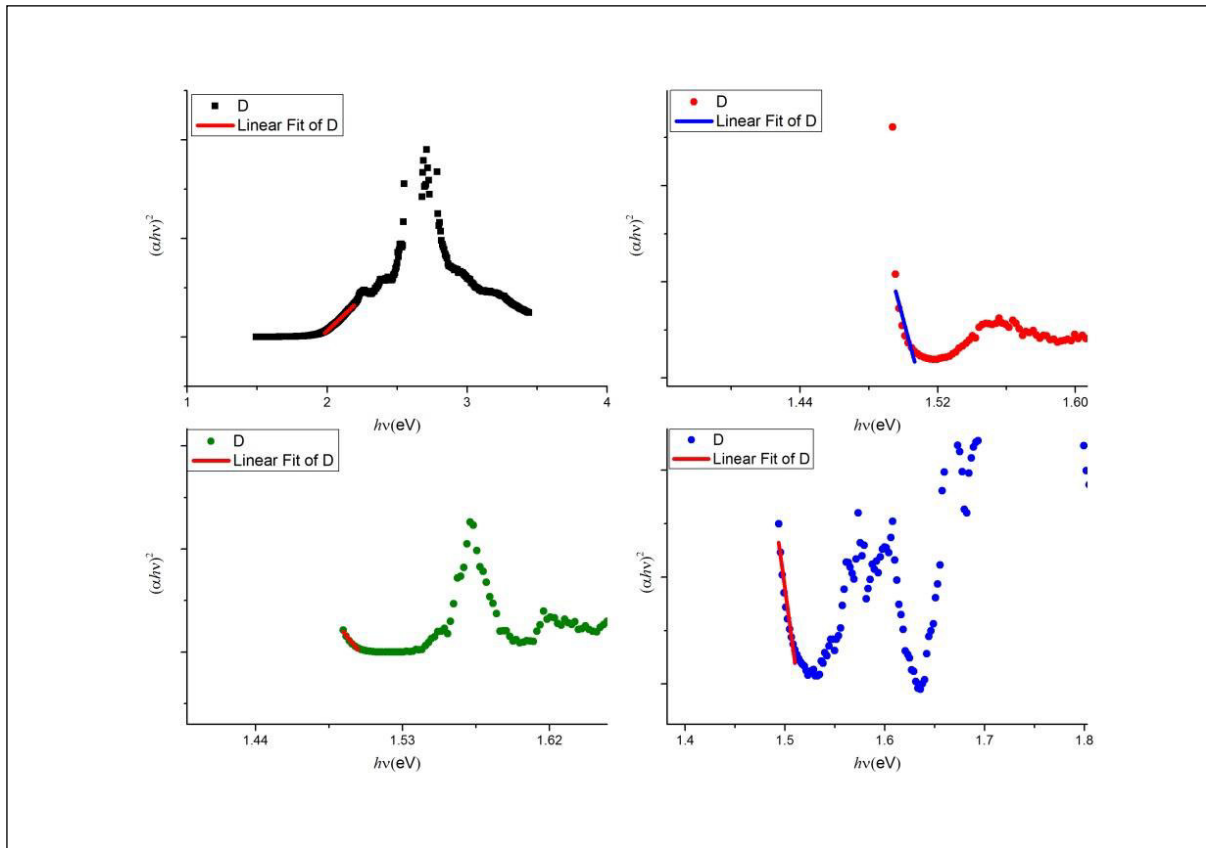
Figura 55: Espectros de refletância (comprimento de onda (nm) x Refletância (%)) para as amostras Am0-Am3.



Fonte: o autor

Utilizando o método da refletância difusa, foi em seguida traçado um gráfico onde  $(ah\nu)^2$  é o valor das ordenadas e  $h\nu$  as abcisas, obtendo assim uma linha.

Figura 56: Gráficos obtidos através do método de reflexão difusa.



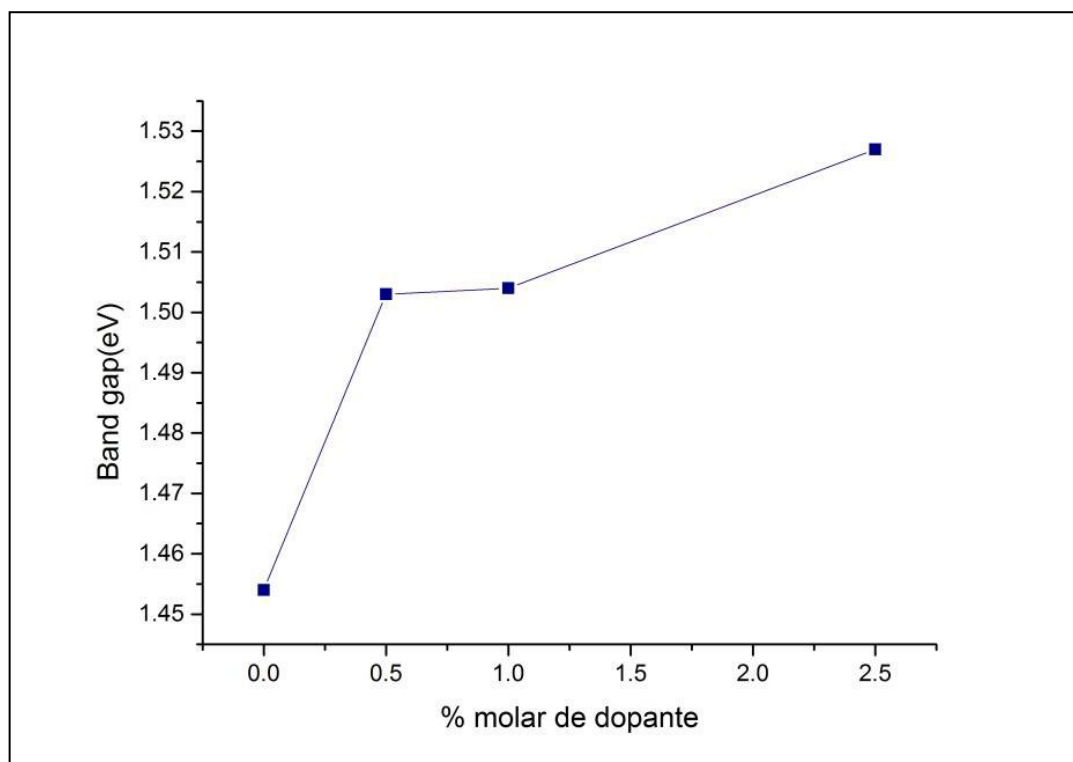
Fonte: o autor

Realizando a extrapolação da referida linha, o valor onde  $(\alpha h\nu)^2$  é igual a 0, isto é, encontra o eixo da ordenada fornece o valor do “band gap”.

Tabela 13: Valores de “band gap” mediante dopagem

| Amostra               | band gap (eV) |
|-----------------------|---------------|
| Am0 (sem dopante)     | 1,454         |
| Am1 (0,5 %de dopante) | 1,503         |
| Am2 (1,0 %de dopante) | 1,504         |
| Am3 (2,5 %de dopante) | 1,527         |

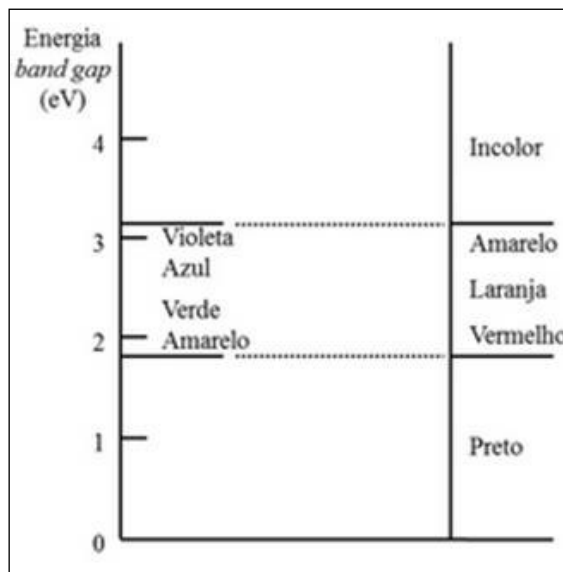
Fonte: O autor

Figura 57: “*Band gap*” obtido

Fonte: O autor

Como pode ser percebido, o valor de  $E_g$  é alterado de acordo com a quantidade de dopante adicionado. O CCTO apresenta naturalmente valores de constante dielétricas de valores consideráveis. Através dos valores de “*band gap*” percebe-se que a inclusão do dopante  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  contribui diretamente nas propriedades dielétricas do material. A figura 58 apresenta um comparativo entre a cor absorvida e o valor de “*band gap*” apresentado pelo material.

Figura 58: Cores da luz absorvida (à esquerda) e cores complementares transmitidas (à direita) em relação aos valores de  $E_g$ .



Fonte: adaptado de (NASSAU, 1987)

Os resultados obtidos para a coloração das amostras e os valores de “*band gap*” se mostraram coerentes, visto que as amostras apresentaram de fato a coloração preta.



## Capítulo 6 - Conclusão

Pesquisas sobre novos materiais possibilitam o avanço tecnológico, para isso é necessário o desenvolvimento de novos materiais além de uma melhor compreensão sobre os materiais já conhecidos.

Este trabalho teve como objetivo realizar a síntese e caracterização da perovskita Titanato de cálcio e cobre ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) - CCTO, sem e com dopagem parcial do nióbio  $\text{Nb}^{+5}$  no sítio B da cela unitária das perovskitas. As análises realizadas tais como difração de raios X, método de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman, e determinação do "*band gap*" por reflectância difusa permitiram obter as seguintes conclusões:

A simulação de padrões de DRX adotada para identificação das fases durante o processo da síntese do material, mostrou grande eficiência através dela foram identificadas no produto formado a presença de fases do material desejado Titanato de cálcio e cobre-CCTO, bem como de óxidos intermediários à síntese tais como o Dióxido de titânio- $\text{TiO}_2$ (rutilo) , e titanato de cálcio- $\text{CaTiO}_3$ .

A fim de se obter melhores informações sobre os materiais obtidos realizou-se o refinamento das diferentes amostras utilizando-se o Método de Rietveld, os fatores de convergência encontrados para a razão entre  $R_{\text{exp}}$  e  $R_{\text{wp}}$ , é o valor chamado de “goodnes of fit” representado por S, para cada uma das amostras ao final do refinamento ( $\text{Am0}_{[\text{sem dopante}]} = S=1,67 / \text{Am1}_{[0,5 \% \text{ de dopante}]} = S=1,27 / \text{Am2}_{[1,0 \% \text{ de dopante}]} = S=1,07 / \text{Am3}_{[2,5 \% \text{ de dopante}]} = S=1,19$ ) indicando sucesso no refinamento.

Além disso, através do MR foi confirmada a formação das fases já identificadas anteriormente no DRX, além de indicativos de novas fases, foi também através desta caracterização confirmado o CCTO como a fase majoritária estando presente em proporções superiores a 95% em todas as versões do material. Ainda usando esta técnica pode-se acompanhar a evolução dos parâmetros da cela unitária, volume, e microdeformações do retículo cristalino das diferentes versões do CCTO, mediante adição de  $\text{Nb}^{+5}$ .

As análises da morfologia do material por microscopia eletrônica de varredura, além de identificar a forma dos grãos obtidos e seu tamanho médio ( $\approx$  entre 6,5 a 9,0 $\mu\text{m}$ ), através desta técnica também foi possível a identificação da formação de fase líquida na superfície de algumas versões do material sintetizado, o que de acordo com a literatura consultada trata-se de fases intermediárias, resultado esse que convergia de acordo com resultados apresentados

ao executar o refinamento pelo MR , devido a variação na incorporação dos átomos na fase do CCTO usado no refinamento.

Mesmo tomando o cuidado durante a adição de  $\text{Nb}^{+5}$  durante a síntese dos materiais, os resultados das medidas de EDS mostram que os materiais formados não seguiam a estequiometria que fora estipulada e calculada antes da síntese. Isto ocorre devido a perdas do material durante a própria síntese. Além disso, deve ser levado em consideração que a análise do EDS seleciona uma área específica da amostra total, que pode representar de maneira diferente a real constituição do material.

Pela técnica de espectroscopia Raman foi possível identificar como principal resultado a formação do material desejado – CCTO, devido a comparação entre os resultados obtidos com dados já existentes na literatura.

A análise por refletância difusa permitiu analisar de forma inicial a propriedade dielétrica das amostras obtidas, por meio do cálculo de "*Band gap*", que de forma geral traduz informações sobre as características deste material mediante a adição de maiores quantidades de  $\text{Nb}^{+5}$  ( $\text{Am0}_{[\text{sem dopante}]} = 1,454\text{eV}$ /  $\text{Am1}_{[0,5 \% \text{ de dopante}]} = 1,503\text{eV}$ /  $\text{Am2}_{[1,0 \% \text{ de dopante}]} = 1,504\text{eV}$ /  $\text{Am3}_{[2,5 \% \text{ de dopante}]} = 1,527\text{eV}$ ).

## Capítulo 7 – Sugestões de trabalhos futuros

Como sugestões para trabalhos futuros ficam, uma nova execução da síntese mediante algumas variações tais como:

- Variação na etapa da moagem, adotando um moinho de alta energia para assim diminuir o tamanho dos pós obtidos a fim de melhorar a cinética da reação;
- Realizar variações no tempo da calcinação e da sinterização acompanhando assim as variações de uma mesma amostra ante, essas condições, indicando melhorias ou não em suas propriedades mediante tais variações;
- Variações de substituinte no sítio A, adição de diferentes cátions juntamente com  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , listando as contribuições desse novo dopante as propriedades já conhecidas do material;
- Melhoria nas caracterizações do material, como a realização de medidas das propriedades dielétricas dos materiais obtidos.

## Capítulo 8 – Referências Bibliográficas

TRAK CERAMICS INDUSTRIES, DIELECTRIC MATERIALS disponível em: <<http://www.magneticsgroup.com/pdf/p18-25%20Dielectr.pdf>> acesso em: 11/08/2014 as 09:23hs;

Granada Natural Crystal, perovskita, CARAVANTES, J, A, 2007, Disponível em: [http://www.gradanatural.com/ficha\\_minerales.php?cod=251](http://www.gradanatural.com/ficha_minerales.php?cod=251) > 11/08/2014 as 09:36hs;

Crystallography Open Database Disponível em: <<http://www.crystallography.net/>> acesso em 11/08/2014 as 09h43minhs;

Estradas piezoelétricas Disponível em: [http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=energia-piezoelétrica#U\\_IWx8VdXBo](http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=energia-piezoelétrica#U_IWx8VdXBo) acesso em 11/08/2014 as 14h43minhs;

Site de Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto de Física da USP disponível em <http://fap.if.usp.br/~nandast/mev.html> acesso em 12/08/2014 as 11h20min;

Site do Laboratório de Filmes Finos Instituto de Física USP disponível em <http://fap01.if.usp.br/~lff/mev.html> acesso em 12/08/2014 as 11h28min;

Linguagem de programação Python disponível em: <http://www.python.org/> acesso em 01/09/2014 as 13h23min;

Bilbao Server, IR Raman and Hyper-Raman Modes disponível em: <http://www.cryst.ehu.es/rep/sam.html> acesso em 04/09/2014 as 23h56min;

ADAMS, B. T. B.; SINCLAIR, D. C. e WEST, A. R. Giant Barrier Layer Capacitance Effects in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  Ceramics. **Advanced materials**, v. 14, n. 18, p. 2001–2003, 2002.

AHMAD, M. M. Giant dielectric constant in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  nanoceramics. **Applied Physics Letters**, v. 102, n. 23, p. 232908, doi:10.1063/1.4811154, 2013.

ALMEIDA, a. F. L. et al. Dielectric properties of  $\text{BaTiO}_3$  (BTO)– $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) composite screen-printed thick films for high dielectric constant devices in the medium frequency (MF) range. **Materials Science and Engineering: B**, v. 111, n. 2-3, p. 113–123, doi:10.1016/j.mseb.2004.03.027, 2004.

ALMEIDA, a. F. L. et al. Structural and electrical study of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) obtained in a new ceramic procedure. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 20, n. 2, p. 163–170, doi:10.1007/s10854-008-9675-4, 2008.

AMARAL, F.;; VALENTE, M. e COSTA, L. C. Physical properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  obtained from different EDTA-gel derived powders. **Physica Status Solidi (a)**, v. 208, n. 10, p. 2284–2287, doi:10.1002/pssa.201000760, 2011.

AMORÓS ALBARO, J. L. A Operação de Prensagem : Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial Parte III : Variáveis do Processo de Compactação de operacã o sobre o processo. v. 6, n. 1, p. 15–23, 2001.

ANDRADE, A. V. C. De. **Aplicação do Método de Rietveld na Análise da Influencia de aditivos na Estrutura, Microestrututra e Formação de Fases em cerâmicas PZN preparadas por solução orgânica de citratos**. Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” - [S.l.]. 1997.

BELL, D. C. . e GARRAR-REED, A, J. **Energy Dispersive X-ray Analysis in the Electron Microscope**. [S.l.]: BIOS Scientific Publishers ltd., 2003. v. 49p. 160

BOCH, P. e NIÈPCE, J.-C. **Ceramic Materials Processes, Properties and Applications**. [S.l.]: ISTE Ltd, 2007. p. 389–490

BOTTA, P. M. et al. Dielectric behavior of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0.4 < x < 0.5$ ). **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 45, n. c, p. 163–168, 2006.

BRÉCHIGNAC, C.;; HOUDY, P. e LAHMANI, M. **Nanomaterials and Nanochemistry**. [S.l.]: Springer, 2007. p. -

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução - (5ª edição)**. [S.l.]: John Willey & Sons, LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002. p. 34–60/415–444

CAMPOS, C. et al. Mn-Substituted perovskiyes  $\text{RECo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ : a comparison between magnetic properties of  $\text{LaCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  and  $\text{GdCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ . **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 47, p. 207–212, 2008.

CARVALHO, E. De et al. Caracterização da perovskita  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  consolidada por sinterização assistida por campo elétrico. v. 59, p. 293–301, 2013.

CHOUDHURY, B.;; DEY, M. e CHOUDHURY, A. Defect generation , d - d transition , and band gap reduction in Cu-doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. **International Nano Letters**, v. 3, p. 2–9, 2013.

CHU, B. et al. A Dielectric Polymer with High Electric Energy Density and Fast Discharge Speed. **Science**, v. 313, n. July, p. 334–336, 2006.

CULLITY, B. D. **Elements of X-RAY DIFFRACTION**. 2nd editio ed. Massachusetts - Menlo Park, California London - Amsterdam - Don Mills, Ontario - Sydney: ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY INC., 1978. p. 569

DEDAVID, B. A.;; GOMES, C. I. e MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varretura Aplicações e preparação das amostras Materiais polimetricos, metálicos e semicondutores**. Centro de ed. [S.l.]: EDIPUC/RS, 2007. p. all

DU, H. et al. Phase structure, dielectric properties, and relaxor behavior of  $(\text{K}[0.5]\text{Na}[0.5])\text{NbO}_3-(\text{Ba}[0.5]\text{Sr}[\text{sub } 0.5])\text{TiO}_3$  lead-free solid solution for high temperature applications. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 12, p. 124104, doi:10.1063/1.3153128, 2009.

FAN, H.;; ZHENG, Q. e PENG, B. Microstructure , dielectric and pyroelectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics fabricated by tape-casting method. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 9, p. 3278–3283, doi:10.1016/j.materresbull.2013.05.026, 2013.

FARIA, D. L. A. Entenda o que é espectroscopia Raman. **Química Viva - CRQ-IV**, 2011.

FERRI, D. e FORNI, L. Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides. **Applied Catalysis**, v. 16, p. 119–126, 1998.

GOBBO, L. D. **Aplicação da difração de raios X e método de Rietveld no estudo do cimento Portland - CAPÍTULO III - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**. USP - [S.l.]. 2009.

GUPTA, N. e MCMILLEN, C. Photo-assisted metal-organic chemical vapor deposition of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) thin films. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, n. 5, p. 1297–1302, doi:10.1016/j.mssp.2013.03.013, 2013.

GUTIÉRREZ, M. P. e RIVAS, J. Caracterización dieléctrica de la perovskita laminar  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ . **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 43, n. c, p. 649–652, 2004.

HAMMOND, C. **The Basics of Crystallography and Diffraction**. [S.l: s.n.], 2009. p. -

HOLLAS, M. **Basic Atomic and Molecular Spectroscopy**. [S.l: s.n.], 2002. p. -

HUESO, L. E. et al. Efectos intergranulares en perovskitas de manganeso nanocristalinas. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 39, n. c, p. 259–262, 2000.

ISHIHARA, T. **Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells**. [S.l.]: Springer, 2009. p. 1–16

JESURANI, S. et al. Dielectric properties of Zr doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  synthesized by sol – gel route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 551, p. 456–462, doi:10.1016/j.jallcom.2012.11.043, 2013.

JO, S. K. e HAN, Y. H. Sintering behavior and dielectric properties of polycrystalline  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 20, n. 7, p. 680–684, doi:10.1007/s10854-008-9786-y, 2008.

JOAQUIM, M.;; RIBEIRO, P. M. e ABRANTES, C. Moagem em Moinho de Bolas : Estudo de algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo. v. 6, n. figura 1, p. 7–11, 2001.

KOFSTAD, P. e NORBY, T. **University of oslo**. [S.l: s.n.], 2007. v. 9120p. all

KOLEV, N. et al. Raman spectroscopy of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . **Physical Review B**, v. 66, n. 13, p. 132102, doi:10.1103/PhysRevB.66.132102, 2002.

KUMAR, C. Dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  prepared by sol–gel self combustion technique. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 22, n. 6, p. 579–582, doi:10.1007/s10854-010-0179-7, 2010.

KUMAR, J. e AWASTHI, a. M. Fractional power-law spectral response of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  dielectric: Many-body effects. **Applied Physics Letters**, v. 101, n. 6, p. 062908, doi:10.1063/1.4745784, 2012.

KUMAR, V. et al. Band gap determination in thick films from reflectance measurements. v. 12, p. 115–119, 1999.

LARSON, A. C.; DREELE, R. B. VON e TOBY, B. H. **General Structure Analysis System - GSAS / EXPGUI, A Graphical user interface for GSAS**. . Los Alamos: [s.n.]. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?hw0089>>, 2001.

LI, J. et al. Low temperature synthesis and optical properties of  $\text{CaTiO}_3$  nanoparticles from  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{TiO}_2$  nanocrystals. **Materials Letters**, v. 65, n. 11, p. 1556–1558, doi:10.1016/j.matlet.2011.03.031, 2011.

LI, L. et al. Dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ , and  $\text{Sr}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  giant permittivity ceramics at microwave frequencies. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 6, p. 064108, doi:10.1063/1.3698627, 2012.

LIN, Y.-H. et al. High dielectric and nonlinear electrical behaviors in  $\text{TiO}_2$ -rich  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 17, p. 172902, doi:10.1063/1.2198479, 2006.

LOZANO-GORRÍN, A. D. Structural Characterization of New Perovskites. **Polycrystalline Materials - Theoretical and Practical Aspects**. [S.l: s.n.], 2012. p. 107–124.

LU, Z.-Y.; LI, X.-M. e WU, J.-Q. Voltage-Current Nonlinearity of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 2, p. 476–479, doi:10.1111/j.1551-2916.2011.05025.x, 2012.

LUO, X. et al. Voltage dependent capacitances in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 8, p. 084113, doi:10.1063/1.3562180, 2011.

MAKCHAROEN, W. et al. Effect of cesium and cerium substitution on the dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Ceramics International**, v. 38, p. S65–S68, doi:10.1016/j.ceramint.2011.04.051, 2012.

MAZNI, M. et al. AC CONDUCTIVITY OF  $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (A=Sr or Ba) with  $x=0.0$  and  $0.2$  CERAMICS. **Solid State and Technology**, v. 17, n. 1, p. 222–228, 2009.

MENDELSON, M. I. Average grain size in polycrystalline ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 52, p. 443–446, 1969.

MORALES, A. E.; MORA, E. S. e PAL, U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. **Revista Mexicana de Física**, v. 53, n. 5, p. 18–22, 2007.

MORIYAMA, T.; KAN, A. e OGAWA, H. Crystal structure and ferroelectric properties of  $\text{Ca}(\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x)\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ( $\text{M}=\text{Fe}$  and  $\text{Ni}$ ) ceramics. **Materials Science and Engineering: B**, v. 178, n. 13, p. 875–880, doi:10.1016/j.mseb.2013.01.023, 2013.

MOURA, F. et al. Dielectric properties of soft chemical method derived  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  thin films onto  $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$  substrates. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 9, p. 3817–3821, doi:10.1016/j.jallcom.2010.12.184, 2011.

MU, C. et al. Rare earth doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  electronic ceramics for high frequency applications. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. 1, p. 43–47, doi:10.1016/S1002-0721(09)60048-X, 2010.

MURPHY, A. B. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 14, p. 1326–1337, doi:10.1016/j.solmat.2007.05.005, 2007.

NASSAU, K. **The fifteen causes of color: The physics and chemistry of color**. [S.l.]: Wiley Subscripion Services, Inc. A Wiley Company, 1987. p. 4–26

NERES, T. S. et al. Síntese pelo método Pechini de nanopartículas de. **Scientia Plena**, v. 8, p. 8–13, 2012.

OLIVERA, R. et al. Why ferroelectricity? synchrotron radiation and ab initio answers. **Revista Mexicana de Física**, v. 53, p. 113–117, 2007.

PATIL, B. M.; SRINIVASA, R. S. e DHARWADKAR, S. R. Synthesis of  $\text{CaTiO}_3$  from calcium titanyl oxalate hexahydrate (CTO) as precursor employing microwave heating technique. **Bull. Mater.**, v. 30, n. 3, p. 225–229, 2007.

PATRA, S. **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  AND LANTHANUM DOPED  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  BY AUTO-COMBUSTION TECHNIQUE**. National Institute of Technology, Rourkela - [S.l.]. 2009.

PRASAD, K. C. **Preparation of CCTO Powder by Solid State reaction**. National Institute of Technology Rourkela - [S.l.]. 2006.

PUCHMARK, C. e RUJIJANAGUL, G. Improvement in dielectric and mechanical performance of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  by addition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles. **Nanoscale research letters**, v. 7, n. 1, p. 68, doi:10.1186/1556-276X-7-68, 2012.

QIN, D.; LIANG, G. e GU, A.  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  electrospun fibre: A new form of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and its dielectric property. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 549, p. 11–17, doi:10.1016/j.jallcom.2012.09.083, 2013.



RAI, A. K. et al. Dielectric properties of iron doped calcium copper titanate,  $\text{CaCu}_{2.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 36, p. 8901–8906, doi:10.1016/j.jallcom.2011.06.008, 2011.

RAI, A. K. et al. Effects of praseodymium substitution on electrical properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Ceramics International**, v. 40, n. 1, p. 181–189, doi:10.1016/j.ceramint.2013.05.121, 2014.

RAMÍREZ, M. a. et al. Non-Ohmic and dielectric properties of a  $\text{Ca}_{\text{sub } 2}\text{Cu}_{\text{sub } 2}\text{Ti}_{\text{sub } 4}\text{O}_{\text{sub } 12}$  polycrystalline system. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 21, p. 212102, doi:10.1063/1.2393122, 2006.

REYNOL, F. Piso gera eletricidade pela passagem de veículos e pedestres. **Agência Fapesp**, p. 2010, 2010.

RIBEIRO, W. C.; ARAÚJO, R. G. C. e BUENO, P. R. The dielectric suppress and the control of semiconductor non-Ohmic feature of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  by means of tin doping. **Applied Physics Letters**, v. 98, n. 13, p. 132906, doi:10.1063/1.3574016, 2011.

RIVAS-MURIAS, B. et al. Dielectric characterization of the charge-ordered nickel oxides:  $\text{La}_{3/2}\text{Sr}_{1/2}\text{NiO}_4$  and  $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ . **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 45, n. 21, p. 169–174, 2006.

RODRIGUES, A. D. G. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, 2012.

SANTOS, C. de O. P. **Aplicações do Método de Rietveld**. . [S.l: s.n.], 2003.

SANTOS, C. de O. P. e ANDRADE, A. V. C. De. **MÉTODO DE RIETVELD CONTRIBUIÇÕES NÃO ESTRUTURAIS**. . [S.l: s.n.]. Disponível em: <[http://labcacc3.iq.unesp.br/PDF/Contribuicoes\\_ao\\_estruturais.pdf](http://labcacc3.iq.unesp.br/PDF/Contribuicoes_ao_estruturais.pdf)>, 2003.

SARAF, L. V. et al. Stabilization of  $\text{ZnMnO}_3$  phase from sol–gel synthesized nitrate precursors. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 53, n. 2, p. 141–147, doi:10.1007/s10971-009-2067-2, 2009.

SCHMIDT, R. et al. Effects of sintering temperature on the internal barrier layer capacitor (IBLC) structure in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 3313–3323, 2012.

SEN, a. et al. Effect of vanadium doping on the dielectric and nonlinear current–voltage characteristics of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramic. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 506, n. 2, p. 853–857, doi:10.1016/j.jallcom.2010.07.094, 2010.

SHACKELFORD, J. F. **Ciencia.dos.Materiais**. 6ª edição.- ed. [S.l.]: Pearson Prentice Hall, 2008. p. (69)(346–388)

SHANNON, B. Y. R. D. et al. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides Central Research and Development

Department , Experimental Station , E . L Du Pont de Nemours The effective ionic radii of Shannon & Prewitt [ Acta. **Acta Cryst.**, v. 32, p. 751–767, 1976.

SHAO, S. F. et al. Microstructure and electrical properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 8, p. 084106, doi:10.1063/1.2191447, 2006.

SILVA, A. G. P. Da e ALVES JÚNIOR, C. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Ceramica**, v. 44, p. 225–232, 1998.

SOMIYA, S. et al. **Handbook of Advanced Ceramics Vol. II Processing and their Applications**. [S.l.]: Elsevier Inc, 2003. p. all

STÅHL, K. **Powder diffraction and the Rietveld Method**. Lyngby, Denmark: Department of Chemistry Technical, 2008. p. -

STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **J. Appl. Cryst.**, v. 32, p. 281–289, doi:10.1107/S0021889898006001, 1999.

STOKES, A. R. e WILSON, J. C. The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates - I. **iop science**, v. 174, 1944.

SUBRAMANIAN, M. a. et al. High Dielectric Constant in  $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  Phases. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 151, n. 2, p. 323–325, doi:10.1006/jssc.2000.8703, 2000.

TARARAM, R. et al. Nanoscale electromechanical properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 5, p. 052019, doi:10.1063/1.3623767, 2011.

THOMAS, P. et al. **Dielectric properties of Poly(vinylidene fluoride)/  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  nanocrystal composite thick films**. . [S.l: s.n.], 2009.

THONGBAI, P. et al. Non-Ohmic and dielectric properties of Ba-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 24, n. 3, p. 875–883, doi:10.1007/s10854-012-0842-2, 2012.

TOBY, B. H. e DREELE, R. B. VON. GSAS-II : the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, n. 2, p. 544–549, doi:10.1107/S0021889813003531, 2013.

TONIOLO, F. S. **Óxidos mistos do tipo perovskita para geração de gás de síntese**. Universidade Federal do Rio de Janeiro - [S.l.]. 2010.

VALDERRAMA, G. et al.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$  y  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{2x}\text{NiO}_4$ -  $\delta$  OBTENIDOS A PARTIR DEL MÉTODO DE AUTO-COMBUSTIÓN. **Interciencia**, v. 39, 2005.

VALIM, D. et al. Raman scattering and x-ray diffraction studies of polycrystalline  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  under high-pressure. **Physical Review B**, v. 70, n. 13, p. 132103, doi:10.1103/PhysRevB.70.132103, 2004.

WANG, Y.; NI, L. e CHEN, X. M. Effects of Nd-substitution on microstructures and dielectric characteristics of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 22, n. 4, p. 345–350, doi:10.1007/s10854-010-0140-9, 2010.

XU, L. F. et al. Dielectric relaxation behaviors of pure and  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics in high temperature range. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 29, p. 7697–7701, doi:10.1016/j.jallcom.2011.02.105, 2011.

YANG, Z. et al. Effect of grain-boundary behavior on the dc electric conduction in Rb-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 24, n. 3, p. 1063–1067, doi:10.1007/s10854-012-0881-8, 2012.

YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. [S.l.]: Oxford University Press, 2002. p. -

YUAN, J. et al. Dielectric and Varistor Behavior of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ - $\text{MgTiO}_3$  Composite Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 7, p. 1966–1969, doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04533.x, 2011.

YUAN, W. X.; HARK, S. K. e MEI, W. N. Effective synthesis to fabricate a giant dielectric-constant material  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  via solid state reactions. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 10, n. 5, p. 696–699, 2009.

ZHU, X. **PIEZOELECTRIC CERAMIC MATERIALS PROCESSING , PROPERTIES , CHARACTERIZATION** ,. [S.l.]: Nova Science Publishers, Inc., 2010. p. -