



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE TELEINFORMÁTICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
TELEINFORMÁTICA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS
E ELÉTRICAS DO $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) ADICIONADO
AO ZnO OU La_2O_3 PARA APLICAÇÕES EM RF

HELAINNE THOMENY GIRÃO

FORTALEZA

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

HELAINNE THOMENY GIRÃO

Estudo das Propriedades Estruturais e Elétricas do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT)
Adicionado ao ZnO ou La_2O_3 para Aplicações em RF

Dissertação apresentada à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Teleinformática.

Orientação: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.

FORTALEZA

2010

Hxxxx Girão, H. T.

Estudo das Propriedades Estruturais e Elétricas do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) dopado com La_2O_3 e ZnO e suas Aplicações em RF. / Helainne Thomeny Girão. – Fortaleza, 2010.

73f. ;il.

Orientador: Professor Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra

Área de concentração: Sinais e Sistemas

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia. Depto de Engenharia de Teleinformática, Fortaleza, 2010.

1. BIT ; 2. Cerâmicas ferroelétricas; 3. TCC; 4. Energia de Ativação

I. Sombra, Antônio Sérgio Bezerra (orient). II. Universidade Federal do

Ceará — Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática.

HELAINNE THOMENY GIRÃO

Estudo das Propriedades Estruturais e Elétricas do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT)
Dopado com La_2O_3 e ZnO para Aplicações em RF

Dissertação apresentada à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Engenharia de
Teleinformática da Universidade Federal do
Ceará, como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia
de Teleinformática.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio Sérgio Bezerra Sombra (Orientador)
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. João Cesar Moura Mota.
(PPGETI/UFC)

Prof. Dr. Aldário Chrestani Bordonalli
(FEEC/UNICAMP)

Prof. Dr. Giovanni Cordeiro Barroso
(PPGETI/UFC) - suplente

Dedico este trabalho à minha mãe Heliane, que sempre me deu forças e acreditou em mim, mesmo quando nem eu mesma acreditava; ao meu pai Jaime, que, do jeito dele, todos os dias, diz o quanto me ama; às minhas irmãs Karen, Karine, por toda ajuda e cuidado dedicado à minha filha Sara; à minha irmã Priscila, pelo sempre “Você consegue!”.

À minha tia Graça, por toda a contribuição em minha formação intelectual, ética e moral, e à minha avó Estela, a quem, a ambas, sou eternamente grata pelo auxílio dedicado a meus estudos.

Aos meus avós maternos, Mazé e Constâncio, que sempre se mostraram tão orgulhosos perante minhas vitórias e compreensivos diante minhas derrotas.

À minha fiel amiga Rafaela Ferreira, sempre presente em minha vida, diante das conquistas e derrotas, dando forças nos momentos difíceis e compartilhando alegrias, a quem eu jamais ousaria decepcionar.

Às amigas Simone Dias e Denise Dias, que, no decorrer de dois anos tornaram-se amigas valiosíssimas, prontas para compartilhar dores e momentos felizes.

À razão do meu viver, que, mesmo sem entender os reais motivos, suportou todos os momentos difíceis (tensão e desespero): minha amada filha Sara.

E, finalmente, àquele que em todos esses nove anos de convivência, compartilhou e acompanhou momentos de estresse, tensão, raiva, alegria. Entretanto, sempre me deu carinho, atenção, apoio e, o mais importante, ensinou-me que, na vida, tudo tem que ser conquistado com muito esforço: meu amado esposo David.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente, ao Departamento de Engenharia de Teleinformática da UFC, pela oportunidade de realizar o mestrado nesta instituição, e à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior), pelo financiamento desta pesquisa por meio da bolsa de mestrado a mim cedida.

Agradeço como parte primordial da desenvoltura do meu trabalho, ao meu orientador, professor Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra, pela atenção, compreensão, incentivo, sapiência, interesse e dedicação a este trabalho.

Agradeço aos professores: Dr. Mauro Costa, pela contribuição na análise dos dados das medidas elétricas com variação de temperatura; Dr. José Marcos Sasaki, pela contribuição nas análises de raios-X, no Laboratório de Raios-X; Dr. Júlio Góes, pela contribuição com as micrografias; Dr. Ricardo Renan Landim, Dr. Murilo Pereira de Almeida e Dr. José Ramos Gonçalves pela contribuição na base de minha formação durante a graduação;

Agradeço à técnica de laboratório de Raios-X, Joseane Alves, pela realização das medidas com agilidade e eficiência; aos colegas de laboratório MS. Marcelo Silva, MS. Marta Jussara e Guilherme Pires, pela colaboração na obtenção dos resultados; e ao sempre presente Dr. Cléber Cândido, colega que nunca falhou quando precisei, mesmo quando era para esclarecer as dúvidas mais simples, sem esquecer as contribuições na revisão deste trabalho.

Agradeço de coração, à minha grande amiga Ayla, pelo apoio técnico do LOCEM e pelos momentos de incentivo, com muita fé em Deus, e pelos bons momentos de conselhos e descontração.

Agradeço ao amigo Olavo Junior Soares, pela contribuição intelectual a mim proporcionada, fazendo-me olhar o mundo e as pessoas de forma diferente.

Agradeço veementemente, ao meu querido esposo, Dr. Karlo David A. Sabóia, que revisou pacientemente várias vezes, essa dissertação, e muito contribuiu para sua melhoria.

“O futuro mais brilhante estará baseado num passado esquecido; só teremos sucesso na vida quando esquecermos os erros e as decepções do passado”.

Autor desconhecido

RESUMO

As cerâmicas que fazem parte da família Aurivillius têm despertado grande interesse nos últimos anos devido às suas propriedades elétricas. Destaca-se, nesta família, o $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT), por ser um material ferroelétrico e piezelétrico de elevada temperatura de Curie (675 °C) e alta rigidez dielétrica. A escolha de tal material, para o presente estudo baseou-se em seu potencial de aplicação como cerâmica eletrônica e devido ao grande interesse de indústrias do setor eletroeletrônico e fonte de pesquisa nas áreas de novos materiais, sensores especiais, etc. O principal objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades elétricas e estruturais do BIT adicionando a ele 3, 5 e 10% em massa de ZnO e La_2O_3 , para aplicações em radiofrequência (RF). Analisou-se também o efeito dos ligantes usados: glicerina e TEOS (tetra-etil-orto-silicato). Realizaram-se estudos nessas amostras relacionados à microestrutura e à morfologia, no intuito de explicar as variações de seu comportamento elétrico confirmadas por meio de através das medidas de densidade, microscopia eletrônica de varredura, identificação das fases e refinamento Rietveld. Com relação ao comportamento elétrico, foram realizadas medidas na faixa de radiofrequência, a temperatura ambiente e com variação de temperatura. A partir do resultado desse comportamento, pôde-se calcular o coeficiente de temperatura de capacitância (TCC) e a energia de Ativação (E_a).

PALAVRAS CHAVE: BIT; Cerâmicas ferroelétricas; TCC; Energia de Ativação.

ABSTRACT

Ceramics belonging to the Aurivillius family have received much attention in recent years due to their electrical properties. Within this family, we highlight the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) a ferroelectric and piezoelectric material with high Curie temperature (675°C) and high dielectric strength. The choice of such material for our study was based on its potential application as an electronic ceramic and because of high interest of the electronics industry; also, it is a source of research in the area of new materials, special sensors, etc.. The objective of this work was to study the structural and electrical properties of BIT added to 3, 5 and 10% by weight of ZnO and La_2O_3 for applications in radio frequency (RF). Also, it was analyzed the effect of the organics used in these samples (glycerin and TEOS-tetra-ethyl-ortho-silicate). Studies related to the microstructure and morphology of these samples were performed in order to explain the variations in the electrical behavior of the samples by means of with the density measurements, electron microscopy scanning phase identification and Rietveld refinement. Regarding the electrical behavior, measurements in the range of radio frequency at room temperature and with temperature variation were conducted. From these results, temperature coefficient of capacitance (TCC) and energy of activation (E_a) were calculated.

KEY WORDS: BIT; Ferroelectric ceramics; TCC; Activation Energy (E_a).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Estrutura cristalina do BIT (fase ortorrômbica).	22
Figura 1.2: Feixes refletidos de sucessivos planos irão interferir construtivamente se $AB+BC$ for igual a um múltiplo do comprimento de onda.	26
Figura 1.3: Capacitor plano de placas paralelas com a representação das linhas de força.	31
Figura 1.4: Diagrama de impedância no plano complexo, com o centro do Semicírculo localizado sobre o eixo das abscissas.	36
Figura 1.5 – Diagrama de impedância com o semicírculo descentralizado de um ângulo θ . O centro C está localizado abaixo do eixo horizontal.	36
Figura 1.6 : Diagrama de impedância no plano complexo para sistemas caracterizados por dois semicírculos com tempos de relaxação τ_1 e τ_2 . (a) $\tau_1/\tau_2=100$ e há uma clara separação dos arcos; (b) $\tau_1/\tau_2=10$ e os arcos estão superpostos.	38
Figura 2.1 – Esquema-Resumo de preparo do BIT.	40
Figura 2.2: (a) Difratoograma do BIT; (b) Difratoograma do BIT padrão.	42
Figura 3.1: Padrões de Difração do refinamento de Rietveld para $Bi_4TiO_3O_{12}$ – (a) Superposição entre Observado e Calculado (b) Diferença (Observado – Calculado) ($CuK\alpha$, $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$).	45
Figura 3.2– Identificação das Fases da Série $BITX\%ZnO$ (a) BIT; (b) $BIT3ZnO$; (c) $BIT5ZnO$ e (d) $BIT10 ZnO$	47
Figura 3.3: Identificação das Fases da Série $BITX\%La_2O_3$ – (a) BIT;(b) $BIT3La_2O_3$; (c) $BIT5La_2O_3$; (d) $BIT10La_2O_3$	48
Figura 3.4 – Micrografia do BIT, sem adição de ligantes (10.000 X).	48
Figura 3.5 – Micrografias da série $BIT3ZnO$ x $BIT3La_2O_3$ (10.000 X) (a) $BIT3ZnT$; (b) $BIT3ZnG$; (c) $BIT3LaT$; (d) $BIT3LaG$	49
Figura 3.6 – Micrografias da série $BIT5ZnO$ e $BIT5La_2O_3$ (10.000 X) (a) $BIT5ZnG$; (b) $BIT5ZnT$; (c) $BIT5LaG$; (d) $BIT5LaT$	50
Figura 3.7 – Micrografias da série $BIT10ZnO$ x $BIT10La_2O_3$ (10.000 X) (a) $BIT10ZnG$; (b) $BIT10ZnT$; (c) $BIT10LaG$	51
Figura 3.8: Gráfico da Permissividade Elétrica versus Frequência a temperatura ambiente para o BIT adicionado aos diferentes fundentes e ligantes - (a) ZnO adicionado ao BIT e uso da Glicerina na conformação (BIT_0_G , $BIT3ZnG$, $BIT5ZnG$, $BIT10ZnG$); (b) ZnO adicionado	

ao BIT e uso do TEOS na conformação (BIT_0_T, BIT3ZnT, BIT5ZnT, BIT10ZnT); (c) La_2O_3 adicionado ao BIT e uso da Glicerina na conformação (BIT_0_G, BIT3LaG, BIT5LaG, BIT10LaG); (d) La_2O_3 adicionado ao BIT e uso do TEOS na conformação (BIT_0_T, BIT3ZnT, BIT5ZnT, BIT10ZnT). 54

Figura 3.9 - Gráfico da Tangente de Perda versus Frequência a temperatura ambiente para o BIT adicionado aos diferentes fundentes e ligantes - (a) ZnO adicionado ao BIT e uso da Glicerina na conformação (BIT_0_G, BIT3ZnG, BIT5ZnG, BIT10ZnG); (b) ZnO adicionado ao BIT e uso do TEOS na conformação (BIT_0_T, BIT3ZnT, BIT5ZnT, BIT10ZnT); (c) La_2O_3 adicionado ao BIT e uso da Glicerina na conformação (BIT_0_G, BIT3LaG, BIT5LaG, BIT10LaG); (d) La_2O_3 adicionado ao BIT e uso do TEOS na conformação (BIT_0_T, BIT3ZnT, BIT5ZnT, BIT10ZnT). 55

Figura 3.10: Caracterização Elétrica para o BIT_0_T – (a) Condutividade elétrica para o BIT sem adição de fundentes, mas adicionado ao TEOS, com frequência variando de 10 a 1MHz e temperatura variando de 100 a 220° C; (b) Módulo Elétrico Imaginário para o BIT sem adição de fundentes, mas adicionado ao TEOS, com frequência variando de 10 a 1MHz e temperatura variando de 100 a 220° C; (c) Tangente de Perda para o BIT sem adição de fundentes, mas adicionado ao TEOS, com frequência variando de 10 a 1MHz e temperatura variando de 100 a 220° C; (d) Diagrama de Argande para o BIT sem adição de fundentes, mas adicionado ao TEOS, com frequência variando de 10 a 1MHz e temperatura variando de 100 a 220° C..... 59

Figura 3.11: Caracterização Elétrica para o BIT3ZnT – (a) Condutividade Elétrica Real para o BIT adicionado a 3% em massa de ZnO e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1MHz e temperatura variando de 100 a 220° C; (b) Módulo Elétrico Imaginário para o BIT adicionado a 3% em massa de ZnO e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1MHz e temperatura variando de 100 a 220° C; (c) Tangente de Perda para o BIT adicionado a 3% em massa de ZnO e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1MHz e temperatura variando de 100 a 220° C; (d) Diagrama de Argande para o BIT adicionado a 3% em massa de ZnO e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1MHz e temperatura variando de 100 a 220° C. 60

Figura 3.12: Caracterização Elétrica para o BIT5ZnT – (a) Condutividade Elétrica para o BIT adicionado a 5% em massa de ZnO e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1MHz e temperatura variando de 100 a 220° C; (b) Módulo Elétrico Imaginário para o BIT adicionado a 5% em massa de ZnO e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1MHz e temperatura variando de 100 a 220° C; (c) Tangente de Perda para o BIT adicionado a 5% em massa de ZnO e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1MHz e temperatura variando de 100 a 220° C (d) Diagrama de Argande para o BIT adicionado a 5% em massa de ZnO e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1MHz e temperatura variando 61

Figura 3.13: Caracterização Elétrica para o BIT3LaT – (a) Condutividade Elétrica para o BIT adicionado a 3% em massa de La_2O_3 e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1MHz e temperatura variando de 100 a 220° C ; (b) Módulo Elétrico Imaginário para o BIT adicionado a 3% em massa de La_2O_3 e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1MHz e temperatura variando de 100 a 220° C; (c) Tangente de Perda para o BIT adicionado a 3% em massa de La_2O_3 e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1MHz e temperatura variando de 100 a 220° C (d) Diagrama de Argande

para o BIT adicionado a 3% em massa de La_2O_3 e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1MHz e temperatura variando de 62

Figura 3.14: Caracterização Elétrica para o BIT5LaT – (a) Condutividade Elétrica Real para o BIT adicionado a 5% em massa de La_2O_3 e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1MHz e temperatura variando de 100 a 220° C; (b) Módulo Elétrico Imaginário para o BIT adicionado a 5% em massa de La_2O_3 e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1MHz e temperatura variando de 100 a 220° C; (c) Tangente de Perda para o BIT adicionado a 5% em massa de La_2O_3 e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1MHz e temperatura variando de 100 a 220° C; (d) Diagrama de Argande para o BIT adicionado a 5% em massa de La_2O_3 e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1MHz e temperatura varia..... 63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Comparação entre métodos para a obtenção do BIT.....	22
Tabela 1.2– Valores de permissividade dielétrica do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e condições experimentais em que foram medidas.	23
Tabela 2.1 – Nomenclatura das amostras.	41
Tabela 3.1 – Parâmetros refinados para o BIT modelo usando dados de Difração de Elétrons - ICSD/024735 (CuK_α , $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$). Grupo espacial: Fmmm (69).	46
Tabela 3.2 – Densidades obtidas pelo método de Arquimedes. Apresentando a densidade teórica $d(\text{teo})$, experimental $d(\text{exp})$ e densidade relativa $d(\text{rel})$ para todas as amostras.	52
Tabela 3.3 – Quadro-Resumo dos valores da Permissividade Elétrica (ϵ') e da Tangente de Perda ($\tan\delta$).	56
Tabela 3.4 – TCC para BIT_0_T; BIT3ZnT; BIT5ZnT; BIT3LaT e BIT5LaT.	57
Tabela 3.5 – Valores da Energia de Ativação das Amostras para a frequência de 100KHz.	58

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

BIT – Titanato de Bismuto;

Bi_2O_3 – Óxido de Bismuto;

Bi_2O_2 – Dióxido de Bismuto;

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – Titanato de Bismuto;

CFC – Cúbica de face centrada;

ddp – Diferença de potencial;

DRX – Difração de raios-X;

Gap – Grande intervalo de energia entre as bandas de valência e condução;

ELF – Extremely Low Frequency;

FWHM – Full Width at the Half Maximum;

ICDD – International Center for Diffraction Data;

ICSD – Inorganic Crystal Structure Database;

JCPDS – Joint Committee for Powder Diffraction Studies;

La_2O_3 – Óxido de Lantânio;

LOCEM – Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais;

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;

RC – Circuito resistor-capacitor;

RF – Rádio frequência;

TCC – do Inglês Temperature Coefficient of Capacitance (Coeficiente de Temperatura da Capacitância);

TEOS – Tetra-etil-orto-silicato;

TiO_2 – Óxido de Titânio;

TiO_6 – Hexa-óxido de Titânio;

UFC – Universidade Federal do Ceará;

VHF – Very High Frequency;

ZnO – Óxido de Zinco;

A – Área da placa de um Capacitor de Placas Paralelas;

A_r – Fator de Absorção para o Refinamento Rietveld;

C_0 – Capacitância;

$C(\omega)$ – Capacitância medida;

$C'(\omega)$ – Capacitância “clássica” da capacitância medida;

$C''(\omega)$ – Componente de perda dielétrica;

$D = \tan\delta$ – Tangente de Perda Dielétrica;

d – Distância entre as Placas de um Capacitor de Placas Paralelas;

d_{hkl} – Distância entre os planos sucessivos;

d_C – Densidade de monólitos não porosos;

d_L – Volume de líquido deslocado para preencher os poros;

d_C^P – Densidade de um corpo poroso;

d_{rel} = Densidade realtiva;

d_{exp} = Densidade experimental;

d_{teo} = Densidade Teórica;

E_a – Energia de Ativação do Processo de Condução;

$E(\omega)$ – Campo elétrico;

f – Frequência;

F_k – Fator de Estrutura para a k-ésima Reflexão de Bragg;

G - tamanho médio de grão do corpo cerâmico sinterizado;

hkl - Índices de Miller para Reflexão de Bragg;

k – Constante de Boltzmann;

L_{pk} – Função Polarização e Função de Lorentz;

$M^*(\omega)$ – Módulo elétrico;

$M'(\omega)$ – Parte real do módulo elétrico;

$M''(\omega)$ – Parte imaginária do módulo elétrico;

m_c – Massa do corpo;

m_{AP} – Massa aparente;

m_c^P – Massa do monólito poroso seco;

m_U – Massa do monólito poroso com os poros preenchidos com o líquido;

m_{AP}^P – Massa aparente do monólito poroso (com os poros preenchidos pelo líquido) imerso no líquido;

n – Ordem da reflexão (lei de Snell);

N_A e N_B – Parâmetros de perfil;

P_K – Função de orientação preferencial;

Q – Carga armazenada num capacitor de placas paralelas;

R_{wp} – Weighted residual error;

R_{exp} – Expected value for R_{wp} ;

S – Fator de estrutura (goodness of fit);

S_y – Função Residual para o Refinamento Rietveld;

S_t – Fator de escala para o refinamento Rietveld;

T – Temperatura em Celsius;

T_c – Temperatura de Curie;

V , U e W - Parâmetros instrumentais do FWHM;

V_0 – Diferença de potencial aplicada a um capacitor de placas paralelas;

y_{bi} – Intensidade da Radiação de Fundo na i -ésima Interação;

y_{ci} – Intensidade calculada na i -ésima iteração para o refinamento Rietveld;

y_i – Intensidade observada na i -ésima iteração para o refinamento Rietveld;

w_i – Peso de cada intensidade para o refinamento Rietveld;

Z – Impedância;

Z_{RC}^* – Impedância de cada bloco RC;

Z' – Parte real da impedância de cada bloco RC;

Z'' – Parte imaginária da impedância de cada bloco RC;

$\Delta\phi$ – Diferença de potencial entre os terminais;

ϵ' – Permissividade dielétrica;

$\epsilon'(\omega)$ – Componente real da permissividade complexa;

$\epsilon''(\omega)$ – Componente imaginária da permissividade complexa;

ϵ_d – Permissividade de um dielétrico entre as placas de um capacitor de placas paralelas;

ϵ_0 – Permissividade do espaço livre (8.85×10^{-12} F/m);

θ – Ângulo que o feixe incidente faz com o plano cristalino;

θ_r – Função do perfil de reflexão;

σ – Condutividade Elétrica;

σ_0 – Condutividade elétrica quando $T \rightarrow \infty$;

ω – Frequência angular;

ω_0 – Frequência de relaxação;

λ – Comprimento de onda do feixe;

ϕ – Ângulo de descentralização do semicírculo perfeito no plano complexo das impedâncias;

τ – Tempo de relaxação;

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	10
LISTA DE TABELAS.....	13
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS.....	14
INTRODUÇÃO.....	18
1 FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS.....	21
1.1 O Titanato de Bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$).....	21
1.2 Métodos de Caracterização.....	24
1.2.1 Determinação da Densidade pelo Método de Arquimedes.....	24
1.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	25
1.2.3 Difratomia de Raios-X e Refinamento Rietveld.....	26
1.2.4 Espectroscopia de Impedância.....	29
1.3 Materiais Dielétricos.....	30
1.3.1 Permissividade Dielétrica (ϵ').....	30
1.3.2 Capacitores e Capacitância.....	31
1.3.3 Tangente de Perda Dielétrica ($\tan\delta$) e Módulo Elétrico (M).....	32
1.3.4 Coeficiente de Temperatura da Capacitância (TCC).....	33
1.3.5 Relaxação Dielétrica.....	34
1.3.6 Energia de Ativação (E_a).....	35

2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	39
2.1 Matéria-Prima.....	39
2.2 Síntese do BIT e adição dos fundentes e ligantes.....	39
2.3 Caracterizações Estruturais.....	41
2.3.1 Difratometria de Raios-X.....	41
2.3.2 Identificação de fases e Refinamento Rietveld.....	42
2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
2.3.4 Determinação da Densidade pelo Método de Arquimedes.....	43
2.4 Caracterizações Elétricas por Espectroscopia de Impedância.....	43
3 ANÁLISES E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS.....	45
3.1 Caracterizações Estruturais.....	45
3.1.1 Difratometria de Raios-X, Identificação de fases e Refinamento Rietveld.....	45
3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	48
3.1.3 Determinação da Densidade pelo Método de Arquimedes.....	51
3.2 Caracterizações Elétricas.....	52
3.2.1 Caracterização Elétrica a temperatura ambiente.....	52
3.2.2 Caracterização Elétrica com variação da temperatura.....	56
4 CONCLUSÕES.....	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67
PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO.....	72

INTRODUÇÃO

Considerável atenção tem sido dada ao desenvolvimento de novos materiais. Tal atenção se justifica pela notória abrangência da aplicação dos mesmos em praticamente toda a tecnologia que compõe o mundo atual: máquinas, computadores, automóveis, aeronaves, aparelhos de comunicação e produtos estruturais. A qualidade de vida e a segurança econômica e militar dependem cada vez mais da capacidade de descobrir, sintetizar, processar e integrar novos materiais em tecnologias de manufatura economicamente eficientes e ecologicamente seguras.

É praticamente impossível citar alguma área tecnológica que não dependa diretamente do avanço nas pesquisas de materiais. Novos materiais, por exemplo, têm sido responsáveis, nos últimos 50 anos, pelos mais significativos avanços em engenharia aeronáutica e aeroespacial; visto, principalmente, no desenvolvimento das ligas metálicas mais leves e fortes, as superligas de cristais únicos e novos compostos, tanto metálicos como poliméricos.

Na indústria automotiva, por sua vez, observa-se que o automóvel de hoje e do futuro serão feitos de folhas de aço, aços especializados, compósitos plásticos estruturais e não estruturais, elastômeros, tintas, metais não ferrosos, peças moldadas, materiais de serviço e pintura, e compósitos de matriz metálica. Além disso, serão partes dos automóveis modernos, materiais magnéticos, fibras ópticas, novos vidros e materiais sensitivos.

Cimento e materiais baseados em concreto, ligas metálicas resistentes à corrosão e a efetiva integração desses nas metodologias de construção: todas essas aplicações requerem persistência em buscar formas de prever as propriedades de materiais estruturais desenvolvidos.

Avanços nas tecnologias de informação estão relacionados a avanços em materiais semicondutores, fotônicos, magnéticos, fibras ópticas, isolantes, supercondutores, condutores, barreiras térmicas e empacotamento e em sua integração, interação, manufatura e miniaturização. A principal força de impacto social e

INTRODUÇÃO

penetração de mercado de circuitos integrados tem sido a contínua melhoria de projeto e processamento, permitindo que o número de dispositivos em um chip dobre a cada dois anos. Dobrar o número de dispositivos sem dobrar a área do chip requer tanto redução no tamanho dos dispositivos como da área ocupada pelas interconexões. Maior miniaturização requer grande esforço de pesquisa de materiais para uso em dispositivos eletrônicos de circuito integrado, visando superar os limites de escala, isto é, criando dispositivos pequenos e com elementos ativos e interconexões mais densas.

Especificamente no campo das telecomunicações e microeletrônica, o desenvolvimento de novos materiais está diretamente relacionado a materiais ferroelétricos, principalmente os compostos óxidos. Entre esses materiais, encontram-se os compostos a base de bismuto, dado seu imenso potencial no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos passivos de miniaturização, com alto desempenho eletromagnético e confiabilidade, além de baixo custo. Todas essas exigências são para garantir sistemas de comunicação que operem adequadamente em frequências bem definidas, aos quais esses dispositivos eletrônicos se propõem a operar. Dessa forma, a motivação para o estudo desta classe de materiais é a promessa de uma nova geração de dispositivos avançados que levarão ao surgimento de novas tecnologias, com aplicações indo de simples capacitores dielétricos até memórias não voláteis.

Dentre esses materiais ferroelétricos, um que tem chamado a atenção nos últimos anos é o titanato de bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) (BIT), devido a sua alta constante dielétrica e baixa perda em altas frequências, características essenciais para os processos de miniaturização dos dispositivos eletrônicos, visto que quanto mais alta a constante, maior a capacitância, então, menor poderá ser o dispositivo.

No estudo desse material, utilizaram-se técnicas de caracterização capazes de identificar não só as fases desejadas, mas, também, determinar da sua porosidade e propriedades dielétricas, uma vez que as propriedades elétricas do mesmo estão diretamente relacionadas às suas características estruturais. Neste sentido, foram realizados testes correlacionando às variáveis: composição dos “bulks”, temperatura/tempo de tratamento térmico, tamanho das partículas e análise da estrutura. Para este fim, utilizaram-se as seguintes técnicas: medidas de raios-x, refinamento Rietveld, densidade (pelo Método de Arquimedes), microscopia eletrônica de varredura,

INTRODUÇÃO

medidas elétricas a temperatura ambiente e medidas elétricas com variação de temperatura (30 a 220°C).

Sintetizou-se o BIT adicionando a ele ZnO (óxido de zinco) ou La₂O₃ (Óxido de Lantânio) com o objetivo de estudar os efeitos desses fundentes em suas propriedades estruturais e elétricas para prováveis aplicações em dispositivos eletroeletrônicos na faixa de radiofrequência. Para assegurarmos sua possível aplicabilidade nesse sentido, buscou-se caracterizar o material obtido da forma mais completa possível. Identificou-se a estrutura do material e das fases nele presentes por difração de raios-X e por refinamento Rietveld. A microestrutura e a morfologia do material foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As propriedades dielétricas – permissividade dielétrica, tangente de perdas dielétrica, módulo elétrico, coeficiente de temperatura da capacitância e energia de ativação – na região de rádio frequência, a temperatura ambiente e com variação de temperatura, também foram analisadas. Nesse sentido, o trabalho foi dividido da seguinte forma:

O Capítulo 1, Fundamentações Teóricas, de caráter introdutório, tem como objetivo apresentar um apanhado sobre as propriedades fundamentais do BIT, assim como descrever, também, as técnicas de caracterização utilizadas no decorrer do trabalho.

O Capítulo 2, Procedimentos Experimentais, apresenta as técnicas experimentais utilizadas para a preparação dos pós-cerâmicos para obtenção do BIT e adição com os fundentes e ligantes, enfatizando os principais problemas e as estratégias empregadas para contorná-las.

O Capítulo 3, Análises e Discussões dos Resultados, apresenta todos os resultados e gráficos obtidos, e suas respectivas discussões no que concerne à análise da estrutura e à aplicabilidade do material obtido.

No Capítulo 4, de caráter conclusivo, são feitas as considerações finais, abordando as contribuições do presente trabalho dentro dos objetivos propostos, assim como propostas para trabalhos futuros.

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

No desenvolvimento de novos materiais voltados para a utilização em equipamentos de telecomunicação e eletrônica, materiais ferroelétricos, principalmente os compostos óxidos, têm sido objetos de intensas investigações científicas nos últimos anos [1]. Dentre esses materiais ferroelétricos, estudou-se o titanato de bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) (BIT) devido sua alta constante dielétrica e baixa perda em altas frequências [2].

Sintetizou-se o BIT adicionando ZnO ou La_2O_3 à sua composição. Para se estudar os efeitos dessa adição em suas propriedades estruturais e elétricas, visando prováveis aplicações em dispositivos eletroeletrônicos na faixa de radiofrequência, assim como em antenas ou em radares de avião, o material resultante foi caracterizado da melhor forma possível. O presente capítulo discutirá, então, o BIT na sua forma estrutural conhecida na literatura e discutirá, também, os métodos de caracterização a serem empregados mais tarde na análise do material obtido no estudo realizado.

1.1 O Titanato de Bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$)

O Titanato de Bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), também conhecido por BIT [3], é um material piezoelétrico e ferroelétrico que possui importantes aplicações como dispositivo piezoelétrico de alta temperatura [4], devido à sua elevada temperatura de Curie ($675\text{ }^\circ\text{C}$) [5-8] e alta rigidez dielétrica [8]. Ele tem despertado grande interesse para o uso em dispositivos de memória volátil e ferroelétrica por causa da sua alta polarização remanescente, boa resistência à fadiga sobre eletrodos de metal e compatibilidade com técnicas de circuito integrado a base de silício.

A estrutura do BIT, Figura 1.1, é do tipo perovskita¹, da família Aurivillius [3], com triplos octaedros de TiO_6 entre camadas de Bi_2O_2 [9]. Esses compostos são de grande interesse para as indústrias do setor eletroeletrônico, sensores especiais, etc.¹

¹ Compostos cerâmicos possuindo estrutura do tipo ABO_3 são ditos possuírem estrutura perovskita. Esta estrutura é uma estrutura cúbica de face centrada (CFC). Ela é descrita considerando que os átomos A formam uma estrutura cúbica simples com os cátions B (menores) localizando-se no centro dela. Os íons O localizam-se no centro das faces do cubo. Um estudo mais detalhado pode ser encontrado na referência [10].

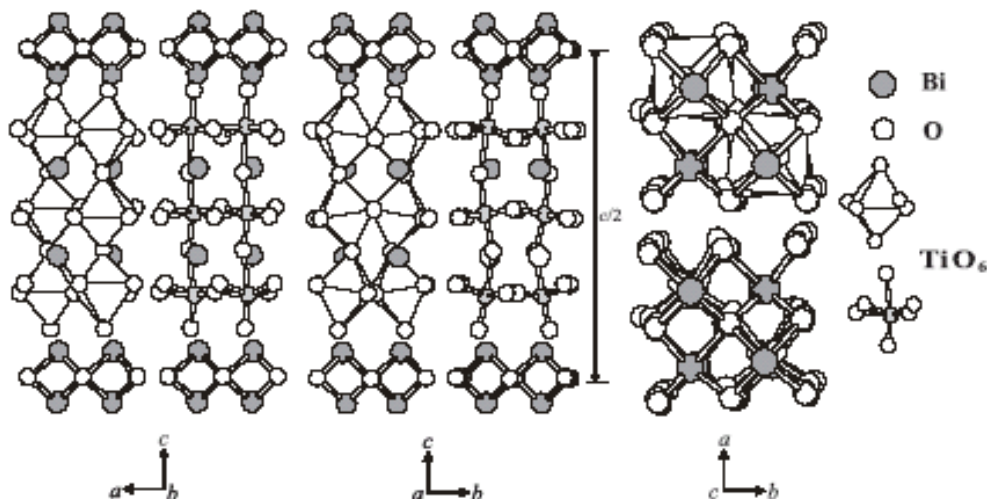


Figura 1.1: Estrutura cristalina do BIT (fase ortorrômbica). Fonte: referência [11].

Recentemente, o BIT foi obtido por meio de processo mecânico a seco (moagem de alta energia) com sucesso [12], entretanto, num trabalho mais recente, foi melhorado, sintetizando a fase ortorrômbica do mesmo em tempo menor que a aqueles de trabalhos anteriores [13]. A Tabela 1.1 apresenta a comparação entre esses dois métodos:

Tabela 1.1 – Comparação entre métodos para a obtenção do BIT.

Identificação	1° Moagem	2° Calcinação	3° Sinterização
Literatura	15 horas a 220 rpm	-----	850 °C / 1 hora
LOCEM-UFC	90 minutos a 370 rpm	800 °C / 120min.	800 °C / 2 horas

A estrutura de camadas do BIT proporciona uma anisotropia elétrica, uma vez que a camada de Bi_2O_2 não é ferroelétrica. O eixo de polarização forma um ângulo de, aproximadamente, $4,5^\circ$ com o plano cristalográfico [14]. Deste modo, a maior componente de polarização espontânea é paralela as camadas de bismuto [15]. A elevada temperatura de Curie ($T_c = 675 \text{ }^\circ\text{C}$) dá ao BIT grande aplicabilidade em elementos eletrônicos que operam em altas temperaturas [16,17].

Como é comum em materiais ferroelétricos, a permissividade dielétrica (ϵ') do BIT é diretamente relacionada à temperatura. No BIT, em particular, ela apresenta ainda

CAPÍTULO 1 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

uma forte dispersão em baixas frequências devida à componente condutiva. Diversos autores relataram valores de permissividade, medidos em mono e policristais [18,19]. A Tabela 1.2 apresenta um resumo dos valores publicados e condições experimentais em que foram medidos.

Tabela 1.2– Valores de permissividade dielétrica do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e condições experimentais em que foram medidas.

Tipo de Amostra	Temperatura	Frequência	ϵ'	Referência
Cerâmica	25°C	1 kHz	135	[18]
Cerâmica	25°C	1 MHz	140 (*G=15 μm)	[19]
			180 (*G=2 μm)	

*G = tamanho médio de grão do corpo cerâmico sinterizado.

O diagrama de impedância de monocristais no plano complexo, em geral, apresenta um único semicírculo, mas este não é o caso do titanato de bismuto. Os estudos deste material por espectroscopia de impedância existentes na literatura relataram um comportamento peculiar, com dois semicírculos, para medidas feitas perpendicularmente ao plano ab, e um semicírculo único para as medidas paralelas a este plano. Isso foi associado a contribuições separadas dos picos de perovskitas e das camadas de bismuto [20]. Pesquisas mostraram que os cristais eram, na realidade, finas camadas cristalinas empilhadas, e associaram os semicírculos a contribuições separadas do “bulk” e das regiões de interface entre as camadas cristalinas [21].

1.2 Métodos de Caracterização

1.2.1 Determinação da Densidade pelo Método de Arquimedes

Tal método baseia-se na Lei de Arquimedes, segundo a qual o volume de um sólido pode ser obtido medindo-se o empuxo sofrido por ele quando mergulhado em água.

O princípio de Arquimedes pode ser enunciado da seguinte maneira: um fluído em equilíbrio age sobre um monólito nele imerso (parcial ou totalmente) com uma força vertical orientada para cima, denominada empuxo, aplicada no centro de gravidade do volume de fluído deslocado, cuja intensidade é igual ao peso do volume de fluido deslocado [22].

A densidade de um monólito (corpo sólido), dada em grama por centímetros cúbicos (g/cm^3), é proporcional à relação entre a massa do mesmo e a massa de um volume igual de um líquido. A densidade relativa é característica para cada corpo, e depende basicamente de dois fatores: dos elementos químicos que constituem o monólito (composição química) e a maneira como estes elementos estão arranjados dentro da estrutura cristalina [23].

$$d_c = \left(\frac{m_c}{m_c - m_{AP}} \right) \cdot d_L \quad 1.1$$

A Equação 1.1 [22] é utilizada para determinação da densidade de monólitos não porosos (isto é, sólidos e densos, onde m_c é a massa do corpo e m_{AP} é a massa aparente). Entretanto, alguns monólitos caracterizam-se por apresentar porosidade e, dessa maneira, ao se medir o peso aparente do monólito poroso, considera-se o volume de líquido deslocado para preencher os poros.

Fazendo as manipulações matemáticas necessárias, pode-se determinar que a equação para determinar a densidade de um corpo poroso, é:

$$d_c^p = \left(\frac{m_c^p}{m_U - m_{AP}^p} \right) \cdot d_L \quad 1.2$$

onde m_c^p é a massa do monólito poroso seco, m_U é a massa do monólito poroso com os poros preenchidos com o líquido e m_{AP}^p é a massa aparente do monólito poroso (com os poros preenchidos pelo líquido) imerso no líquido.

A determinação da densidade pelo Método de Arquimedes envolve unicamente medidas de massa. Em virtude disso, a densidade pode ser determinada com grande precisão e exatidão, empregando-se uma balança analítica. Qualquer líquido pode ser utilizado para o cálculo da densidade, porém o mais amplamente utilizado é a água. Neste trabalho, a água também foi utilizada.

1.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

No estudo dos materiais cerâmicos, a análise da microestrutura é empregada na tentativa de explicar diferentes propriedades, como, por exemplo, porosidade, tamanho de grão, densidade, etc., e, conseqüentemente, direcioná-los às aplicações mais adequadas.

Uma amostra de um material de mesma composição química pode apresentar uma determinada propriedade bem superior à outra, mesmo que ambas tenham se submetido, aparentemente, ao mesmo processo para sua obtenção. Este fato, muito comum na análise dos materiais, quase sempre encontra explicação quando se estuda a microestrutura, observando-se, por exemplo, o tamanho de grão, a quantidade de fase vítrea ou a forma do poro [24].

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é uma ferramenta poderosa devido à alta capacidade de resolução de imagens, permitindo-se observar imagens com excelente nitidez. O MEV pode ser descrito como formado por um sistema de iluminação e um de detecção e registro. Entre o primeiro e o segundo sistemas, localiza-se a unidade do objeto. As lentes são eletromagnéticas, de forma a prover um campo magnético uniforme e de simetria axial, que focaliza o feixe eletrônico. O sistema de

CAPÍTULO 1 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

iluminação é composto por um canhão que produz e acelera os elétrons por emissão termiônica, lentes condensadoras e lente objetiva, que coletam e dirigem os elétrons para iluminar a amostra. O interior do microscópio é mantido em vácuo a fim de se evitar desvios no feixe eletrônico [25,26].

1.2.3. Difratomia de Raios-X e Refinamento Rietveld

Os raios-X são radiações eletromagnéticas cujos comprimentos de onda são da ordem de 1Å . O fenômeno da interação entre um feixe de raios-X incidente e os elétrons constituintes de um material, relacionado ao seu espalhamento coerente, é representado pela difração de raios-X. No espalhamento coerente, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente.

Um arranjo regular de átomos pode ser considerado uma “rede de difração natural” tridimensional para os raios-X. Quando um feixe de raios-X incide num cristal, os raios são espalhados em todas as direções pela estrutura cristalina. Em algumas direções, as ondas espalhadas sofrem interferência destrutiva, resultando em mínimos de intensidade; em outras direções, a interferência é construtiva, resultando em máximos de intensidade. Embora o processo de difração de raios-X por um cristal seja complicado, os máximos de intensidade aparecem em certas direções que podem ser identificadas com as direções que tornariam os raios-X incidentes se fossem refletidos por uma família de planos refletor paralelos, ou planos cristalinos, que passam pelos átomos do cristal. De acordo com a disposição dos máximos e mínimos, identifica-se a estrutura de cada cristal.

Considere um grupo de planos atômicos paralelos, de índices de Miller (hkl), e a distância entre os planos sucessivos, dado por d_{hkl} , como mostrado na Figura 1.2. Se for considerado que o feixe de raios-X é refletido por um plano atômico, de acordo com a lei de Snell, os raios 1 e 2 podem interferir entre si, de forma construtiva na direção refletida, se a diferença de caminho percorrido entre eles for igual a um múltiplo do comprimento de onda.

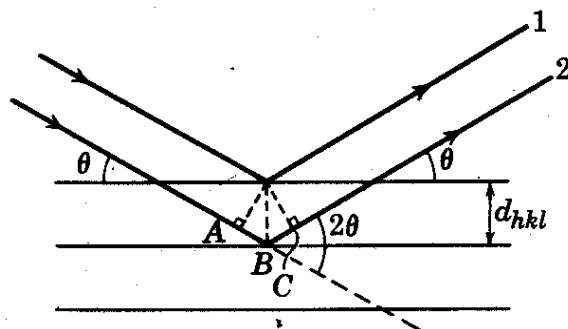


Figura 1.2: Feixes refletidos de sucessivos planos irão interferir construtivamente se $AB+BC$ for igual a um múltiplo do comprimento de onda.

Matematicamente tem-se que:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{com } \lambda = 0, 1, 2, 3, \dots \quad 1.3$$

onde o valor de n indica a ordem da reflexão, θ é o ângulo que o feixe incidente faz com o plano cristalino e λ é o comprimento de onda do feixe. A intensidade do feixe difratado por um cristal real dependerá do grupo de átomos na célula unitária e do poder de espalhamento destes átomos. Em contrapartida, a intensidade do feixe difratado possui informações a respeito da configuração dos átomos na célula unitária.

O instrumento tradicional de medida pelo método do pó é o difratômetro. Neste equipamento, a captação do feixe difratado é feita por meio de um detector, disposto de acordo com um arranjo geométrico, denominado geometria Bragg-Brentano [27]. As intensidades obtidas em ângulos 2θ , representadas através dos picos nos difratogramas (ou padrões difratométricos), correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem mesma distância interplanar, cada qual com índices de Miller hkl . O padrão difratométrico representa uma coleção de perfis de reflexões (difrações) individuais (ou picos difratados), cada qual com sua altura, área integrada, posição angular e largura que decaem gradualmente à medida que se distanciam da posição de altura máxima do pico.

Os difratômetros permitem a coleta de difratogramas (gráficos específicos) na forma digitalizada, o que viabiliza seu armazenamento no computador, possibilitando a identificação, o refinamento de estruturas cristalinas e a quantificação de compostos

CAPÍTULO 1 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

polifásicos [28]. Cada composto cristalino apresenta um gráfico característico, e isto pode garantir a sua identificação através da comparação com o padrão difratométrico das fases ou compostos individuais organizados (coletados, editados, publicados e distribuídos) e mantidos pelo *International Center for Diffraction Data/ Joint Committee for Powder Diffraction Studies* (ICDD/JCPDS) [20].

Um método desenvolvido por H. Rietveld, no final da década de 1960 [29], permite a realização simultânea do refinamento de cela unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial, com precisão maior que a obtida com qualquer outro método separadamente.

O modelo estrutural adaptado por Rietveld inclui vários tipos de parâmetros: estrutura cristalina, perfil das reflexões, parâmetros globais e de intensidade [30]. Esses parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão difratométrico (registrado na forma digitalizada), adequando a(s) fase(s) que se pretende(m) estudar, o é comparando-o com todo o difratograma observado. A diferença entre as fases é, então, minimizada, fazendo variar os parâmetros no modelo estabelecido, utilizando um processo de minimização baseado no princípio dos mínimos quadrados. Esta operação é denominada refinamento estrutural [23].

Em geral, para aplicação deste método, faz-se necessário o conhecimento da estrutura das fases que compõem a mistura com um bom grau de aproximação, além de se ter posse de padrões difratométricos de boa qualidade. A quantidade a ser minimizada no refinamento é a função residual S , dada por [31]:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad 1.4$$

onde:

$w_i = 1/y_i$ é o peso de cada intensidade;

y_i é a intensidade observada na i -ésima iteração e

y_{ci} é a intensidade calculada na i -ésima iteração.

CAPÍTULO 1 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Observa-se que os pesos w_i refletem apenas o erro de contagem aleatória nas intensidades observadas, não sendo considerado o erro nas intensidades calculadas. Caso o modelo estrutural não seja adequado, ou, ainda, a forma do pico não esteja bem definida, a intensidade calculada estará errada.

A intensidade calculada y_{ci} de uma fase é determinada pelo somatório do modelo estrutural $|F_k|^2$ com outras contribuições na vizinhança da posição da reflexão calculada pela lei de Bragg, acrescido da sua radiação de fundo (ou linha de base) [27]:

$$y_{ci} = S_t \sum_k L_{pk} |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad 1.5$$

onde:

S_t é o fator de escala;

k é o índice de Miller para reflexão de Bragg;

L_{pk} representa a função polarização e função de Lorentz;

θ_r é a função do perfil de reflexão;

P_k é a função de orientação preferencial;

A é o fator de absorção;

F_k é o fator de estrutura para a k -ésima reflexão de Bragg e

y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo na i -ésima interação.

Para várias fases, a equação anterior se torna:

$$y_{ci} = \sum_t S_t \sum_k L_{pk,t} |F_{k,t}|^2 \phi(2\theta_{i,t} - 2\theta_{k,t}) P_{k,t} A_t + y_{bi} \quad 1.6$$

onde o índice “t” refere-se as fases em questão [27].

1.2.4 Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia dielétrica mede as propriedades dielétricas de um meio em função da frequência do sinal (f) ou frequência angular (ω), num amplo intervalo de frequências [32,33]. É baseada na interação de um campo externo com os momentos de dipolos elétricos da amostra investigada.

1.3 Materiais Dielétricos

Materiais com um grande intervalo (*gap*) de energia entre as bandas de valência e condução não possuem elétrons nessa banda; logo, são isolantes elétricos [34]. Isolantes são necessários, na eletrônica, por exemplo, para montar ou isolar fios e partes de dispositivos e de circuitos.

Os materiais mais usados nessas aplicações são cerâmicas derivadas de óxidos inorgânicos, resinas e uma grande variedade de materiais poliméricos. Entretanto, os elétrons livres não são os únicos responsáveis pela resposta dos materiais a um campo elétrico externo. Em geral, os isolantes têm íons ou moléculas que, sob ação de um campo externo, sofrem pequenos deslocamentos ou reorientações. Desta forma, mesmo sem produzir corrente elétrica, esses materiais apresentam uma resposta ao campo elétrico. Eles são chamados materiais dielétricos e encontram várias aplicações específicas em Eletrônica [34].

1.3.1 Permissividade Dielétrica (ϵ')

A resposta dielétrica de um material em um campo elétrico externo pode ser descrita mediante uma função dielétrica apropriadamente definida. Esta função é comumente conhecida como permissividade dielétrica, geralmente é obtida a partir da resposta de um capacitor de placas planas e paralelas, sob o qual atua uma diferença de potencial, uma vez que ao se aplicar ddp ela faz gerar o campo nas placas do capacitor. O maior interesse reside em considerar campos alternados, incluindo ondas eletromagnéticas que variam no espaço e no tempo [35]. Nesses casos, é importante definir uma função dielétrica complexa que leve em conta a diferença de fase entre o campo aplicado e a resposta do material, ou seja, que considere a polarização induzida assim como as perdas do material dielétrico.

Estudando-se a resposta elétrica do sistema em função da frequência, é possível acompanhar cada mecanismo que ocorre em uma faixa de frequência característica. Aquelas regiões onde a permissividade dielétrica varia fortemente são denominadas regiões de dispersão e cada uma está associada a um mecanismo de polarização. O termo dispersão dielétrica significa a variação da permissividade de um material com a

CAPÍTULO 1 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

frequência [36,37]. Sendo a condutividade elétrica dependente da frequência, esta pode ser correlacionada com a variação da permissividade. Existem dois mecanismos gerais responsáveis pela dispersão dielétrica [37]: relaxação e ressonância.

1.3.2 Capacitores e Capacitância

Capacitores possuem várias aplicações em circuitos elétricos. Eles impedem a passagem de correntes contínuas enquanto permitem a passagem de alternadas, sendo usados, portanto, para acoplar correntes alternadas de uma parte do circuito a outra, ao mesmo tempo em que desacoplam voltagens contínuas. Um capacitor pode separar correntes diretas e alternadas quando o valor da capacitância é escolhido de tal forma que a reatância $1/\omega C$ é baixa na frequência de interesse. A capacidade de armazenamento de carga é usada de muitas formas, como, por exemplo, em “flashes” de câmeras fotográficas [38].

Se, numa dada configuração, estiver-se com dois condutores armazenando cargas opostas em mesma quantidade, com uma diferença de potencial entre eles, teremos o conceito básico de um capacitor. Esta diferença de potencial entre tais condutores é proporcional à carga armazenada:

$$Q = C_0 V_0 \quad 1.7$$

onde C_0 é chamada *capacitância* do capacitor e V_0 é a diferença de potencial entre os terminais.

Ao se realizar experiências com capacitores, tende-se a buscar formatos simples de serem produzidos e, principalmente, que facilitem cálculo da capacitância (C_0), já que a definição dada acima não restringe o formato dos condutores. Felizmente, estas duas requisições coincidem, e, por tais, trataremos com capacitores de placas paralelas, como pode ser visto na figura 1.3 abaixo.

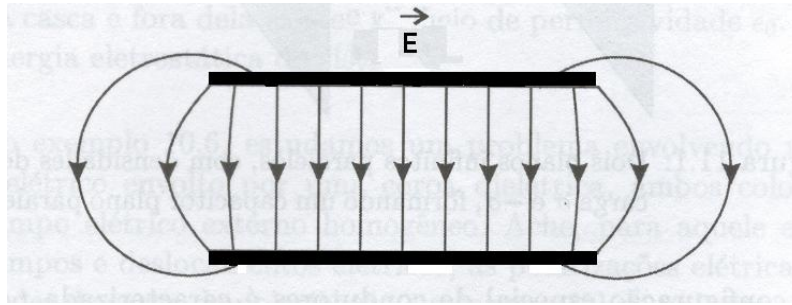


Figura 1.3: Capacitor de placas paralelas com a representação das linhas de força.

Para suavizar a diferença entre valores reais e calculados, tenta-se minimizar o valor da distância entre as placas, d , em comparação com as dimensões da placa, reduzindo assim a perda de linhas de campo nas laterais do capacitor. A capacitância, para esta configuração, pode então ser expressa por

$$C_0 = \epsilon_d A/d \quad \text{ou} \quad \epsilon_d = C_0 d/A \quad 1.8$$

onde A é a área da placa e supomos não haver qualquer meio no interior do capacitor.

Observe que se for introduzido um dielétrico de permissividade ϵ_d entre as placas, o valor da capacitância aumentará ($C_0 = \epsilon_d A/d$). Daí surge o interesse na busca de materiais possuindo alta constante dielétrica.

Sendo a diferença de potencial aplicada V_0 , um sinal alternado a uma frequência angular ω , então a capacitância medida é uma quantidade complexa cujas parte real e imaginária correspondem às componentes real $\epsilon'(\omega)$ e imaginária $\epsilon''(\omega)$ da permissividade complexa [39]:

$$C(\omega) = C'(\omega) - i C''(\omega) = (A/d) \{ \epsilon'(\omega) - i \epsilon''(\omega) \} \quad 1.9$$

onde $C'(\omega)$ corresponde à capacitância “clássica”, enquanto a componente $C''(\omega)$ representa a componente de perda dielétrica.

1.3.3 Tangente de Perda Dielétrica ($\tan\delta$) e Módulo Elétrico (\mathbf{M})

A diferença de fase, chamada ângulo de perda (δ), que mede a defasagem entre o vetor deslocamento elétrico (ou densidade de fluxo elétrico) $\mathbf{D}(\omega)$ e campo elétrico $\mathbf{E}(\omega)$, pode ser obtida pelo quociente entre as componentes imaginária e real da permissividade dielétrica, dado por [40]:

$$D = \tan\delta = \varepsilon''(\omega) / \varepsilon'(\omega) \quad 1.10$$

Esta relação é denominada tangente de perda dielétrica do material e está diretamente relacionada à potência média dissipada no dielétrico. Uma vantagem prática da $\tan\delta$ como figura de mérito de um material dielétrico é a sua independência em relação à geometria da amostra, pois se trata de uma razão entre dois parâmetros, os quais possuem o mesmo fator geométrico [39].

A razão entre a capacitância medida e a capacitância geométrica fornece a razão da permissividade complexa real do vácuo, conhecida como permissividade dielétrica relativa:

$$\varepsilon(\omega) = C(\omega)/C_0 = \{C'(\omega) - i C''(\omega)\}/C_0 = \varepsilon'(\omega)/\varepsilon_0 - i \varepsilon''(\omega)/\varepsilon_0 \quad 1.11$$

cuja parte real é conhecida como permissividade dielétrica e ε_0 representa a permissividade do espaço livre ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m)[39]. O módulo elétrico $M^*(\omega)$ expressado no formalismo complexo é:

$$M^*(\omega) = 1/[\varepsilon'(\omega) / \{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon''(\omega)\}] = M'(\omega) - iM''(\omega) \quad 1.12$$

e as partes real e imaginária do módulo elétrico:

$$M'(\omega) = \varepsilon'(\omega) / \{[\varepsilon'(\omega)]^2 + [\varepsilon''(\omega)]^2\} \quad 1.13$$

$$M''(\omega) = \varepsilon''(\omega) / \{[\varepsilon'(\omega)]^2 + [\varepsilon''(\omega)]^2\} \quad 1.14$$

CAPÍTULO 1 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.3.4 Coeficiente de Temperatura da Capacitância (TCC)

O coeficiente de temperatura da capacitância (TCC) é um parâmetro importante para os componentes de RF [41]. Algum desvio nas especificações do componente relacionado à temperatura pode afetar negativamente as características de seleção do canal/frequência dos filtros/circuitos de ressoadores em um módulo RF.

O estudo da influência da temperatura nas propriedades dielétricas dos compósitos pode servir como um parâmetro que indica se o material é adaptado para ser utilizado em ambientes onde se tem uma variação de temperatura. É possível calculá-lo medindo a capacitância em função da temperatura.

O coeficiente de temperatura da capacitância (TCC - *Temperature Coefficient of Capacitance* [42]) pode ser calculado por meio do coeficiente angular obtido nos gráficos da capacitância versus a variação de temperatura, resultam numa relação entre a taxa de variação da capacitância e a taxa de variação da temperatura. A unidade utilizada no TCC é o PPM/°C. Calcula-se o TCC pela seguinte fórmula [42]:

$$TCC = \frac{C(T_2) - C(T_1)}{C(T_1) \Delta T} \quad 1.15$$

onde $C(T_1)$ é a capacitância medida a T_1 (onde $T_1 = 30$ °C), $C(T_2)$ é a capacitância medida a T_2 (onde $T_2 = 220$ °C) e $\Delta T = T_2 - T_1$.

1.3.5 Relaxação Dielétrica

Relaxação é o retardo exibido pelo material em razão da inversão do campo, em um circuito de corrente alternada. O pequeno tempo de relaxação associa-se a processos de polarização instantânea, sendo um grande tempo de relaxação caracterizado por processos de relaxação demorados. Tal tempo depende da cinética do deslocamento das cargas que estabelecem a polarização do meio [43].

CAPÍTULO 1 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Dielétricos que exibam polarização orientacional (dielétricos dipolares) podem apresentar perdas extremamente elevadas em rádio frequência, devido ao tempo para o estabelecimento da polarização. No entanto, devido ao movimento térmico dos dipolos, a situação torna-se mais complicada em dielétricos polares, pois a frequência de dispersão é destacadamente dependente da temperatura.

1.3.6. Energia de Ativação

A energia de ativação é o parâmetro que determina o grau de variação da resistividade com a temperatura.

No ajuste dos dados experimentais, as amostras podem ser representadas por circuitos equivalentes, que combinam resistores, e capacitores e, em alguns casos indutores. A partir dos valores dos parâmetros determinados para R e C, são calculadas a resistividade, a condutividade e a permissividade relativa do material.

O modelo Brick-Layer (também conhecido como Brick-Wall) [44] é muito utilizado para representar o comportamento elétrico de cerâmicas. As relaxações dielétricas de grão e contorno de grão obedecem ao mesmo formalismo matemático de um sistema composto por elementos RC paralelos e ligados entre si em série. A impedância de cada bloco RC é dada pela expressão:

$$Z_{RC}^*(\omega) = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad 1.16$$

Reescrevendo:

$$Z_{RC}^*(\omega) = \frac{R}{[1 + (\omega\tau)^2]} - i \frac{R\omega\tau}{[1 + (\omega\tau)^2]} = Z' - iZ'' \quad 1.17$$

O parâmetro $\tau = RC$ é o tempo de relaxação do circuito [45].

CAPÍTULO 1 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Tomando a equação 1.17 e representando Z^* em função de Z' , tem-se:

$$\left(z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad 1.18$$

que é a equação de uma circunferência com raio $r/2$ e centro em $r/2$. Deste modo, a representação dos dados experimentais de impedância no plano complexo fornece um arco semicircular (Figura 1.4), cujo diâmetro equivale ao valor da resistência elétrica R . Neste semicírculo, cada ponto corresponde a um valor de frequência e, no ponto de máximo (que corresponde a frequência ω_0), tem-se:

$$Z' = Z'' = r/2 \quad 1.19$$

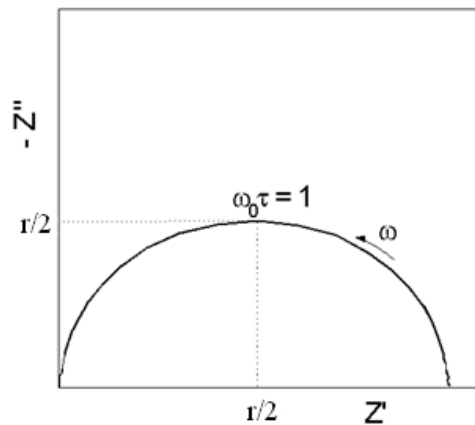


Figura 1.4: Diagrama de impedância no plano complexo, com o centro do semicírculo localizado sobre o eixo das abscissas.

A condição (1.19), combinada com a Equação (1.17), resulta na relação:

$$\omega_0\tau = 1 \quad 1.20$$

onde ω_0 é a frequência de relaxação.

Na prática, no entanto, os dados experimentais nem sempre fornecem um semicírculo perfeito no plano complexo das impedâncias. Frequentemente, o centro é deslocado do eixo das abscissas, como ilustra a Figura 1.5.

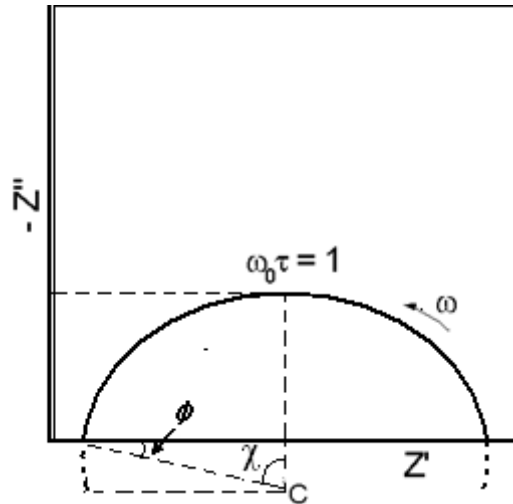


Figura 1.5: Diagrama de impedância com o semicírculo descentralizado de um ângulo θ . O centro C está localizado abaixo do eixo horizontal.

Nestes casos, o tempo de relaxação não possui um valor único, mas está distribuído em torno de um valor médio $\tau = \omega_0^{-1}$. Quando isto ocorre, a Equação (1.16) é substituída pela equação empírica:

$$Z^* = \frac{R}{1 + (i\omega RC)^\psi} \quad 1.21$$

onde o parâmetro ψ assume valores entre zero e um, e depende do ângulo de descentralização ϕ (ver Figura 1.5) através da relação:

$$\phi = (1 - \psi) \frac{\pi}{2} \quad 1.22$$

O parâmetro ψ determina a largura da distribuição dos tempos de relaxação em torno do valor médio. Quando $\psi = 1$, a Equação (1.22) reduz-se à impedância de um elemento RC paralelo com valor único para τ . Cada elemento RC gera um semicírculo no diagrama complexo e, portanto, os materiais cerâmicos geralmente possuem diagramas com dois semicírculos (Figura 1.6). No entanto, existem situações em que os tempos de relaxação destas regiões têm valores muito próximos, e os semicírculos aparecem superpostos. A condição para que não ocorra superposição é que as constantes de tempo características estejam duas ordens de grandeza distantes entre si, como ilustra a Figura 1.6a. No entanto, mesmo semicírculos superpostos, como os da figura 1.6b, podem ser deconvoluídos com a ajuda de softwares de análise de dados.

No ajuste dos dados experimentais, utiliza-se o método dos mínimos quadrados para determinar R e C. A partir do valor de resistência obtido no ajuste, pode-se calcular a condutividade elétrica, que, em sistemas cristalinos e termicamente ativados, obedecendo à lei de Arrhenius, pode ser escrita como [26]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad 1.23$$

onde E_a é a energia de ativação do processo de condução, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura (em Kelvin) e σ_0 é a condutividade elétrica quando $T \rightarrow \infty$. Desta forma, chegam-se aos valores de energia de ativação dos processos condutivos através do coeficiente angular do diagrama de $\ln(\sigma)$ em função de $1/T$.

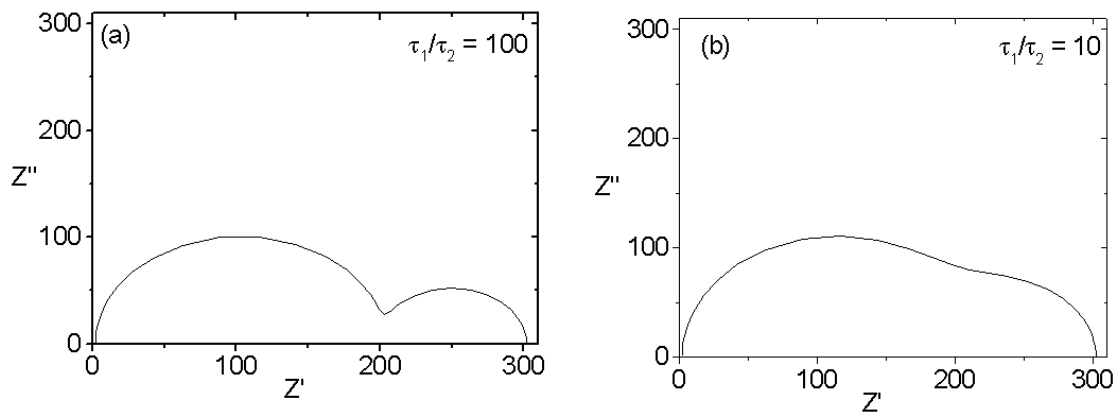


Figura 1.6: Diagrama de impedância no plano complexo para sistemas caracterizados por dois semicírculos com tempos de relaxação τ_1 e τ_2 . (a) $\tau_1/\tau_2=100$ e há uma clara separação dos arcos; (b) $\tau_1/\tau_2=10$ e os arcos estão superpostos.

2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1 Matéria Prima

Para o preparo das amostras de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, primeiramente, foram necessários óxido de bismuto (Bi_2O_3) e óxido de titânio (TiO_2). Para realizarmos os estudos com os fundentes, utilizamos, após a calcinação (formação de fase do BIT), a adição do Óxido de Zinco (ZnO) ou da Óxido de Lantânio (La_2O_3). E, finalmente, para o estudo com os orgânicos (ligantes), usou-se Tetra-etil-orto-silicato (TEOS) ou glicerina. Estes últimos foram adicionados após os fundentes. Para o preparo de todas as amostras, os óxidos utilizados foram de alta pureza (Aldrich, 99%).

2.2 Síntese do Titanato de Bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) e Adição de Fundentes e Ligantes

O preparo do BIT foi realizado por reação de estado sólido. Para isso, foi necessário realizar alguns passos padrões. Primeiro, pesou-se os pós precursores (óxidos) Bi_2O_3 e TiO_2 com alto grau de pureza da *Aldrich* em balança digital, levando em consideração as impurezas; misturou-se o material pesado, respeitando-se a estequiometria para a obtenção da fase desejada. Em seguida, moeu-se o material via úmida num moinho de bolas planetário de alta energia (*Fritsch Pulverisette 6*) por 90 minutos para iniciar o processo de reação entre os pós de partida. Após a moagem, os pós foram colocados em forno elétrico resistivo (*Jung - N1100*), a uma temperatura de 200 °C, por 30 minutos, e a 800°C, por 2 horas, à taxa de 5°C/min. Depois de calcinados, os pós foram analisados por difração de raios-X (DRX) e, após a confirmação da fase (BIT), caracterizou-se a estrutura cristalina através do programa *DBWS tools 2.0* [14], que utilizou o método de Rietveld para refinamento de estruturas cristalinas. Na figura 2.1 que segue, podemos ver o esquema resumo do processo de obtenção do BIT.

CAPÍTULO 2 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

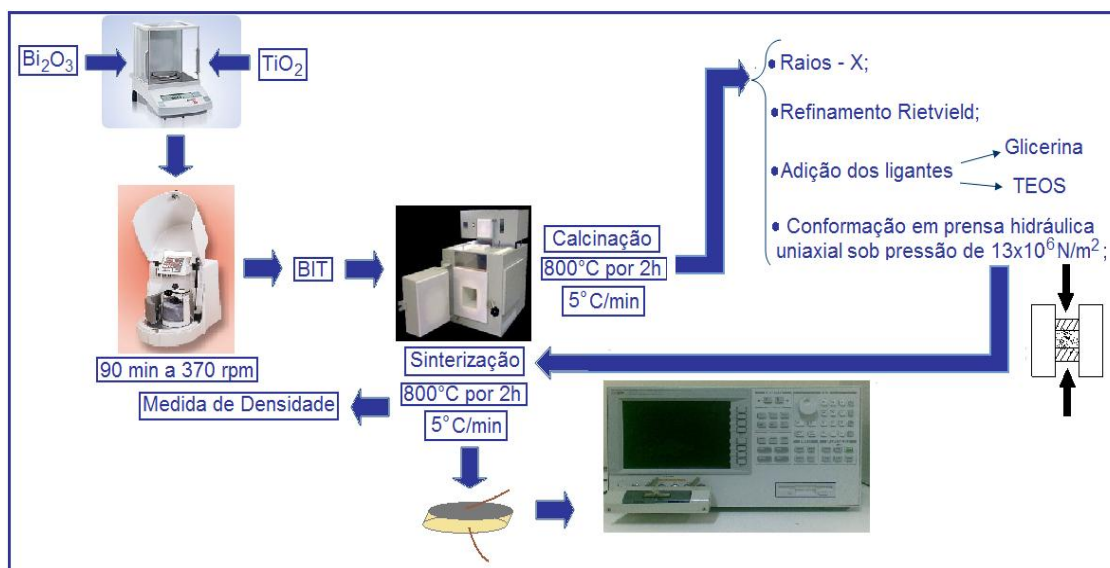


Figura 2.1 – Esquema-Resumo de preparo do BIT

Após a formação da fase do BIT, acrescentou-se, aproximadamente, 5% em massa dos ligantes (materiais orgânicos) Glicerina e TEOS, às amostras, a fim de reduzir a fragilidade das mesmas, e, então, adicionaram-se os fundentes anteriormente pesados, também de forma estequiométrica. Em prensa hidráulica, prensou-se a $13 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ para conformar a amostra em disco, por 2 min., para realizar as medidas elétricas. Então as amostras foram sinterizadas a 800°C durante 2 horas, parando em 200°C por 30 min., mantendo-se a taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$., inclusive para o resfriamento (exatamente às mesmas condições da calcinação). Finalmente, retiraram-se as amostras do forno para que fossem preparadas para a realização das medidas elétricas e estruturais.

As superfícies das amostras foram polidas e, posteriormente, uma fina camada de tinta condutora de prata (Joint Metal PC-200) foi aplicada em ambos os lados, para garantir um bom contato elétrico; em seguida, os eletrodos foram afixados para realização das medidas elétricas.

A nomenclatura das amostras é baseada na proporção de fundente e ligante utilizado nas amostras. Como por exemplo, na amostra BIT3ZnG, tem-se 3% de ZnO adicionado ao BIT e glicerina como ligante. Pode-se entender melhor esse processo, analisando a Tabela 2.1 que segue. Não foi possível sintetizar a amostra BIT10LaT, pois, ao se acrescentar o TEOS logo após a prensagem, o “bulk” expandiu e não sofreu processo térmico (sinterização).

CAPÍTULO 2 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Tabela 2.1 – Nomenclatura das amostras.

Nome	Amostras	Ligante (5%)	Nome	Amostras	Ligante (5%)
BIT_0_G	BIT0%	Glicerina	BIT_0_T	BIT0%	TEOS
BIT3ZnG	BIT + 3% ZnO	Glicerina	BIT3ZnT	BIT + 3% ZnO	TEOS
BIT5ZnG	BIT + 5% ZnO	Glicerina	BIT5ZnT	BIT + 5% ZnO	TEOS
BIT10ZnG	BIT + 10% ZnO	Glicerina	BIT10ZnT	BIT + 10% ZnO	TEOS
BIT3LaG	BIT + 3% La ₂ O ₃	Glicerina	BIT3LaT	BIT + 3% La ₂ O ₃	TEOS
BIT5LaG	BIT + 5% La ₂ O ₃	Glicerina	BIT5LaT	BIT + 5% La ₂ O ₃	TEOS
BIT10LaG	BIT + 10% La ₂ O ₃	Glicerina	BIT10LaT	BIT + 10% La ₂ O ₃	TEOS

2.3 Caracterização Estrutural

2.3.1 Difractometria de Raios -X

Os difratogramas de todos os pós sintetizados foram obtidos em um difratômetro Rigaku Dmax-B, configurado numa geometria do tipo Bragg-Brentano, usando uma fonte de radiação K α do elemento Cu (40 kV e 25 mA, $\lambda = 0,1542$ nm). O intervalo angular em (2θ) foi de 10 a 60°, com velocidade de 0,5°/min. Entretanto, para as amostras adicionadas ao lantânio os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de Raios-X Panalytical (XPert Pro MPD), configurado numa geometria do tipo Bragg-Brentano, usando uma fonte de radiação K α do elemento Co (40 kV e 30 mA, $\lambda = 1,788965$ nm). O intervalo angular em (2θ) foi de 10 a 51°, com velocidade de 0,5°/min e passo de 0,013.

A Figura 2(a) mostra o difratograma do BIT e a Figura 2(b) mostra o BIT padrão. A natureza dos padrões de difração mostra a formação da fase isolada. O tubo usado em ambos padrões foi o de cobre, onde o valor do comprimento de onda é dado por $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5405$ Å.

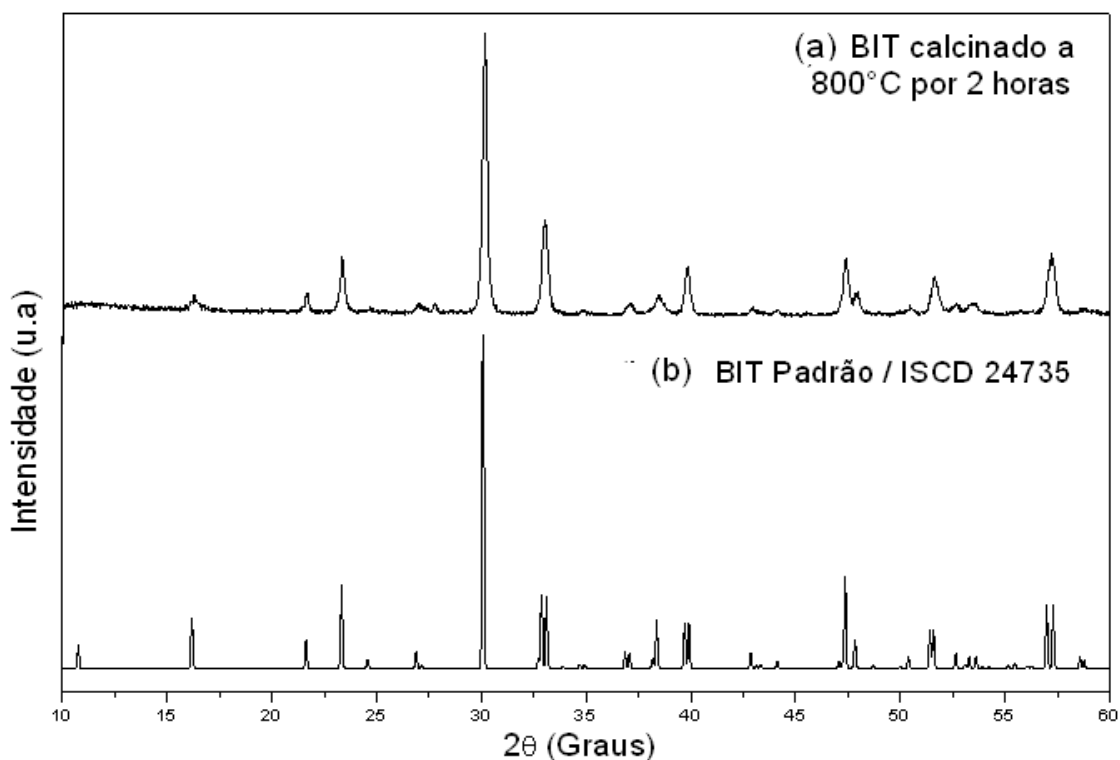


Figura 2: (a) Difratoograma do BIT; (b) Difratoograma do BIT padrão.

2.3.2 Identificação das Fases e Análise Rietveld

A identificação dos picos de difração das fases das amostras de BIT foi realizada usando-se, primeiramente, o programa X’Pert HighScore e, posteriormente, comparados os resultados à Base de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas (*ICSD - Inorganic Crystal Structure Database*); obteve-se a concordância com a estrutura cristalina ortorrômbica reportada [17].

Os difratogramas de todas as amostras foram refinados pelo método Rietveld, com auxílio do programa DBWS Tools 2.9. A estratégia utilizada para o refinamento de todas as outras amostras foi refinar, primeiramente, os parâmetros instrumentais: fator de escala, fator de deslocamento da amostra, background, parâmetro W (Width) do FWHM (FWHM - “Full Width at the Half Maximum” – largura do pico a meia altura), fator de assimetria e os parâmetros de perfil (N_A e N_B). Logo em seguida, foram refinados os parâmetros estruturais: parâmetros de rede (ou célula), posições atômicas, parâmetros térmicos (a seguinte ordem foi seguida para os parâmetros térmicos:

CAPÍTULO 2 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

isotrópicos – individual e global – e térmicos anisotrópicos) e, por fim, V e U da FWHM, nesta ordem.

2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram prensadas em forma de discos e coladas em uma placa metálica com uma tinta condutora de prata. A micrografia e a composição das amostras de BIT foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura, (PHILIPS XL-30) equipado com detector EDAX-CDU, operando com um grupo de elétrons primários com energia de 30 keV.

2.3.4 Determinação da Densidade pelo Método de Arquimedes

A densidade dos discos cerâmicos do BIT e seus derivados foram realizados pelo método de Arquimedes, onde o volume de um sólido pode ser obtido medindo-se o empuxo sofrido por ele quando mergulhado em água.

2.4 Caracterização Elétrica por Espectroscopia de Impedância

As amostras foram prensadas por 2 min, em forma de “bulk”, a uma pressão uniaxial de $13 \times 10^6 \text{ N/m}^2$, com um diâmetro aproximado de 12 mm e espessura de aproximadamente, 1 mm. Elas foram sinterizadas a uma temperatura de 800°C/2h, com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min, até atingir a temperatura ambiente. Em seguida os discos foram recobertos com a tinta condutora de prata e os eletrodos foram colados em ambos os lados com a mesma tinta.

As medidas da permissividade dielétrica parte real (ϵ') e parte imaginária (ϵ''), e da tangente de perda dielétrica ($\tan\delta$), foram realizados em um analisador de impedância HP419A acoplado a um analisador de impedância HP4194, na faixa de frequência de 40 Hz a 110 MHz, à temperatura ambiente.

Para caracterização dielétrica em função da temperatura, foi utilizado uma estufa (ICAMO, modelo ST200), com um controlador (Eurothermo, modelo 2024), e termopar (PT-100). Esse sistema foi acoplado a um analisador de impedância

CAPÍTULO 2 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

(SOLARTRON – SI 1260), com faixa de frequência de 1 Hz a 10 MHz, nas temperaturas de 30 a 220°C.

Para o estudo das propriedades dielétricas, foram medidas, simultaneamente, a capacitância (considerando-se o modelo de um circuito equivalente RC paralelo) e a tangente de perda dielétrica. A partir do valor da capacitância e do fator geométrico da amostra (razão entre a área do eletrodo a sua espessura), pôde-se calcular o valor da permissividade dielétrica. A normalização da permissividade dielétrica a partir do valor da permissividade do vácuo resulta na permissividade dielétrica relativa. Efeitos de distorção do campo elétrico nas bordas da peça foram desprezados.

As medidas foram feitas na faixa de frequência coberta pelo equipamento, intervalo que se estende desde 1 Hz (Extremely Low Frequency — ELF) a 10 MHz (Very High Frequency — VHF), sendo o potencial aplicado igual a 500 mV, ajustado para operar num tempo de integração médio igual a 25.

A caracterização dielétrica em corrente alternada foi efetuada à temperatura ambiente e, também, entre 30 e 220°C, com o objetivo de calcular o coeficiente de temperatura para as capacitâncias das amostras, o chamado TCC. Desta forma a propriedade dielétrica (capacitância) passa a ser influenciada pela frequência e pela temperatura, após o procedimento de compensação do equipamento.

Com o uso do controlador, foi possível medir as propriedades elétricas (capacitância, permissividade dielétrica, perda dielétrica) nas temperaturas pré-determinadas anteriormente. Os terminais de fixação das amostras ficavam colocados dentro da estufa e enviavam os sinais medidos para o analisador. As medidas das propriedades elétricas foram realizadas no momento em que a temperatura dentro da estufa estabilizava-se no valor esperado, devido à inércia térmica.

A temperatura foi limitada entre 100°C e 220°C, com uma estabilidade de $\pm 0,1^\circ\text{C}$ em ar, medido a partir do termopar PT-100. Os dados obtidos foram ajustados através de linhas retas, mostrando, desta forma, comportamento linear da capacidade com temperatura, numa frequência determinada.

3 ANÁLISES E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

3.1 Caracterizações Estruturais

3.1.1 Difratomia de Raios-X, Identificação das Fases e Análise Rietveld

A análise quantitativa de fase realizada pelo refinamento Rietveld confirmou a estrutura cristalina ortorrômbica com parâmetro de rede ($a = 5,448 \text{ \AA}$, $b = 5,410 \text{ \AA}$ e $c = 32,840 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), densidade (calculada) = $8,04 \text{ g/cm}^3$ e volume da cela unitária = $965,765 \text{ \AA}^3$. O difratograma calculado sobre o observado e a diferença entre observado e calculado são mostrados na Figura 3.1 (a-b), respectivamente, para o refinamento Rietveld do BIT.

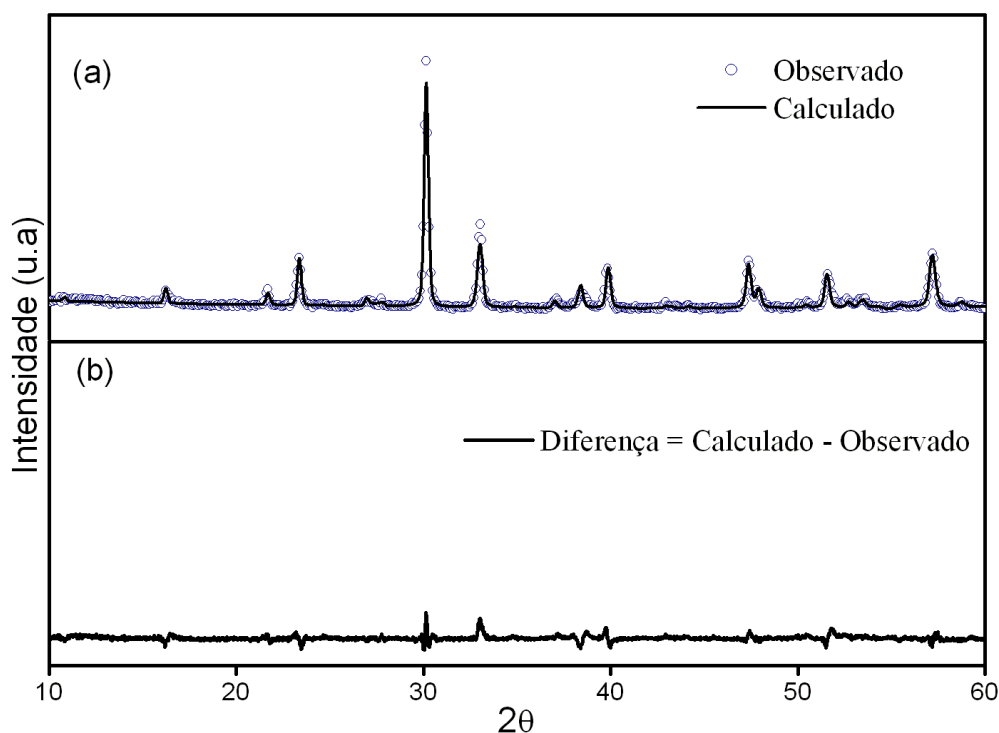


Figura 3.1: Padrões de Difração do refinamento de Rietveld para $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$: (a) superposição entre observado e calculado; (b) diferença (observado – calculado) ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$).

CAPÍTULO 3 – ANÁLISES E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

Na Tabela 3.1, encontramos as posições atômicas (x,y,z) e os sítios, para os parâmetros instrumentais ($U = 0,0$; $V = 0,0$; $W = 0,001709$).

Tabela 3.1 – Parâmetros refinados para o BIT modelo usando dados de difração de elétrons - ICSD/024735 ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$). Grupo espacial: Fmmm (69).

Átomos	Sítio	x	y	z
B₁	8i	0	0	0,067
B₂	8i	0	0	0,211
Ti₁	4b	0	0	0,500
Ti₂	8i	0	0	0,372
O₁	8e	0,25	0,25	0
O₂	8f	0,25	0,25	0,250
O₃	8i	0	0	0,436
O₄	8i	0	0	0,308
O₅	16j	0,25	0,25	0,128

A partir dos arquivos de entrada e saída do programa de refinamento DBWS Tools 2.9 [18] para amostras policristalinas, onde é usado o método de Rietveld [15], obtivemos em índice de convergência $R_{wp} = 17,62\%$ (*weighted residual error*), em valor esperado $R_{exp} = 10,02\%$ (*value expected for R_{wp}*) e um fator de estrutura $S = 1,75$ (*goodness of fit*), onde S é dado pela razão entre R_{wp} e R_{exp} .

Analisando os dados do refinamento, percebe-se que o fator de estrutura S aproxima-se de 1, desta forma, fica subtendido que o material foi bem refinado, o que pode ser comprovado através da Figura 3.1(b), onde a diferença entre os padrões de difração de refinamento observado e calculado mostra-se quase linear (praticamente sem ruídos residuais).

As amostras da série do BITX%ZnO são representadas pelos difratogramas da Figura 3.2, cujo fundente é o ZnO, e, ordenadamente, encontram-se nas proporções $X = 0, 3\%, 5\%$ e 10% . Todas as amostras dessa série foram realizadas sob as mesmas condições, cujos gráficos são representados pelas Figuras 3.2(a-d). Tais medidas foram obtidas em um difratômetro de Raios-X Rigaku Dmax-B, configurado numa geometria do tipo Bragg-Brentano, usando uma fonte de radiação $K\alpha$ do elemento Cu (40 Kv e 25

CAPÍTULO 3 – ANÁLISES E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

mA, $\lambda = 0,1542$ nm). O intervalo angular em (2θ) foi de 10° a 60° , com velocidade de $0,5^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02$.

A fase obtida do BIT foi pura, entretanto, onde foi feito adição de fundente, pode-se perceber, no difratograma, que o ZnO (●) encontra-se também em fase pura (havendo somente uma superposição se fases isoladas), o que comprova a pureza da estrutura da amostra, pois o óxido de zinco que foi adicionado ao BIT após a calcinação não se incorporou à estrutura do BIT, não havendo dopagem.

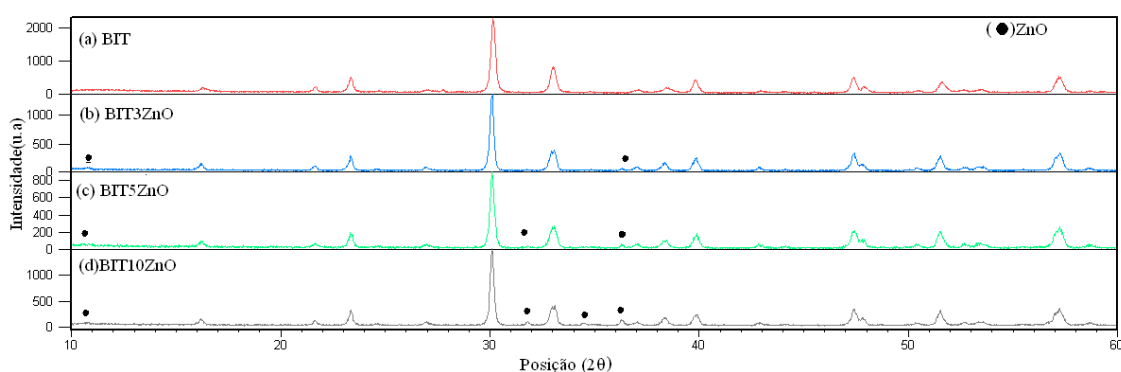


Figura 3.2: Identificação das fases da série BITX%ZnO:
(a) BIT; (b) BIT3ZnO; (c) BIT5ZnO e (d) BIT10ZnO.

As amostras da série do BITX%La₂O₃ são representadas pelos difratogramas da Figura 3.3, cujo fundente é o La₂O₃, e, ordenadamente, encontram-se nas proporções X = 0, 3%, 5% e 10%. A amostra de BIT cujo espectro é representado pela Figura 3.3(a) é a mesma da série do ZnO, tendo sido, portanto, realizada sob as mesmas condições; entretanto, para as demais amostras de BITX%La₂O₃, onde x = 3, 5 e 10, os espectros são representados pelas Figuras 3.3 (b), (c) e (d).

As Figuras 3.3 (b)-(d) mostram que a quantidade de óxido de lantânio foi suficiente para formar outra fase, significando dizer que além do La₂O₃ agir como fundente, ele também agiu como dopante. Isso ocorreu porque uma pequena porcentagem de óxido de lantânio incorporou-se à estrutura do BIT e formou uma segunda fase. A fase formada (■) foi o Bi_{0,7}LaO_{0,3}O_{1,38}.

CAPÍTULO 3 – ANÁLISES E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

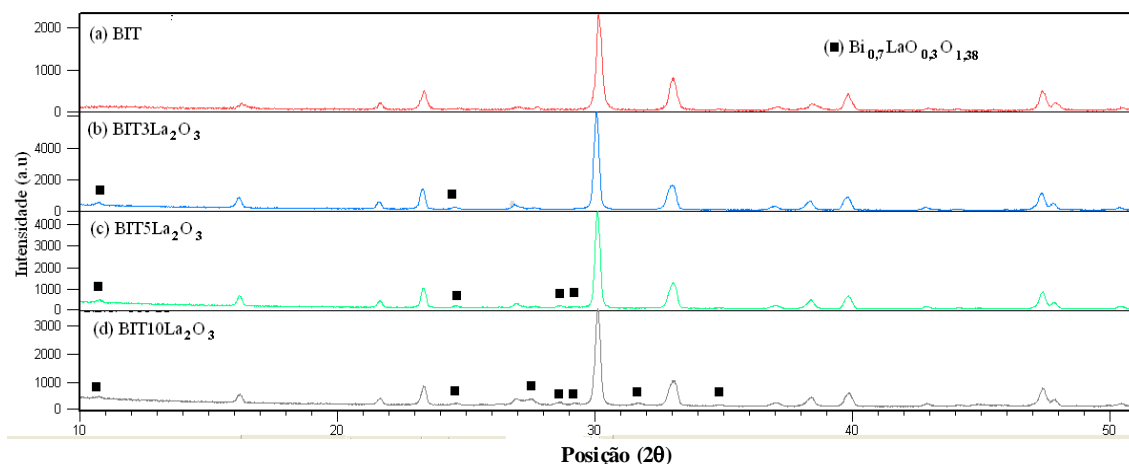


Figura 3.3: Identificação das fases da série BITX%La₂O₃ (sem ligantes): (a) BIT; (b) BIT3La₂O₃; (c) BIT5La₂O₃; (d) BIT10La₂O₃.

3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 3.4 apresenta a micrografia da amostra calcinada e sinterizada do Bi₄Ti₃O₁₂, sem adição de ligantes, com um aumento de dez mil vezes.

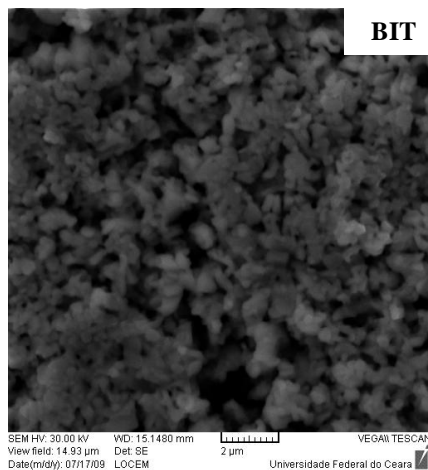


Figura 3.4 – Micrografia do BIT, sem adição de ligantes (10.000 X).

A Figura 3.5 apresenta as micrografias das amostras do Bi₄Ti₃O₁₂ calcinado, adicionado a 3% em massa de: (a) óxido de Zinco e 5% massa do ligante (orgânico) Glicerina; (b) óxido de zinco e 5% massa do ligante (orgânico) TEOS; óxido de lantânio e 5% massa do ligante (orgânico) Glicerina; (d) óxido de lantânio e 5% massa do ligante (orgânico) TEOS. Todas as amostras foram sinterizadas após a adição do ligante e a microscopia foi feita com um aumento de dez mil vezes.

CAPÍTULO 3 – ANÁLISES E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

Percebeu-se uma maior formação de aglomerados nas amostras em que o TEOS foi adicionado à sua composição, apesar dos grãos daquelas com glicerina serem mais esféricos. Comparando os fundentes, pudemos ver que o ZnO deixou menos buracos (espaços vazios) entre os grãos, aumentando assim a densidade das amostras. Essa comparação entre as densidades pode ser comprovada na Tabela 3.2 deste mesmo capítulo.

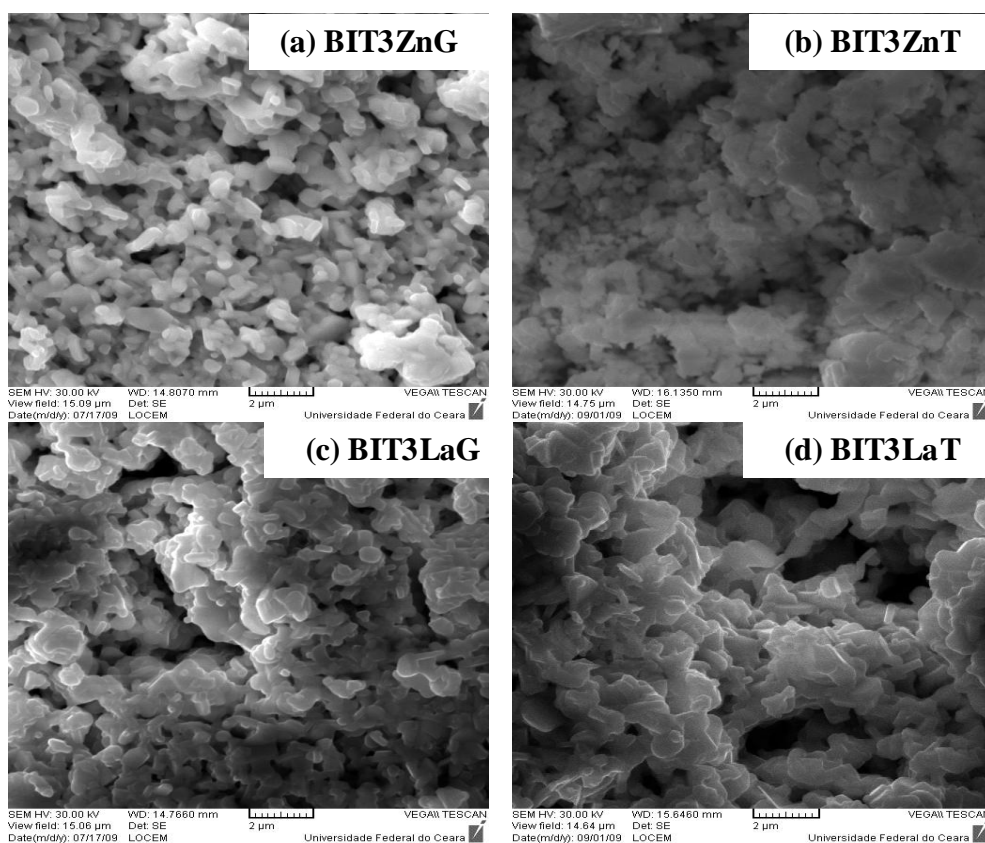


Figura 3.5: Micrografias da série BIT3ZnO x BIT3La₂O₃ (10.000 X): (a) BIT3ZnT; (b) BIT3ZnG; (c) BIT3LaT; (d) BIT3LaG.

A Figura 3.6 apresenta as micrografias das amostras do Bi₄Ti₃O₁₂ calcinado adicionado a 5% em massa de: (a) óxido de Zinco e 5% massa do ligante (orgânico) Glicerina; (b) óxido de zinco e 5% massa do ligante (orgânico) TEOS; óxido de lantânio e 5% massa do ligante (orgânico) Glicerina; (d) óxido de lantânio e 5% massa do ligante (orgânico) TEOS. Todas as amostras foram sinterizadas após a adição do ligante e a microscopia foi feita com um aumento de dez mil vezes.

CAPÍTULO 3 – ANÁLISES E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

Comparando as amostras da Fig. 3.6 (a) e (b) do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ adicionadas ao ZnO e glicerina e TEOS, respectivamente, pôde-se perceber que a segunda tem grãos menores, o que faz com que os espaços entre eles sejam pequenos, aumentando assim a densidade, a constante dielétrica e diminuindo a perda. Comparando as Figuras 3.6 (c) e (d), a amostra com glicerina é a que possui os grãos pequenos, possuindo as propriedades anteriormente descritas. Agora, comparando as Figuras 3.6 (a) e (c), apesar da amostra adicionada ao lantânio aparentar ter os grãos mais definidos e menores, os grãos da amostra (a) estão mais densos, o que está diretamente relacionado à alta densidade, alta permissividade dielétrica e baixa perda. Essa comparação também pode ser comprovada no quadro de densidades e no quadro-resumo, na Seção 3.3.1.

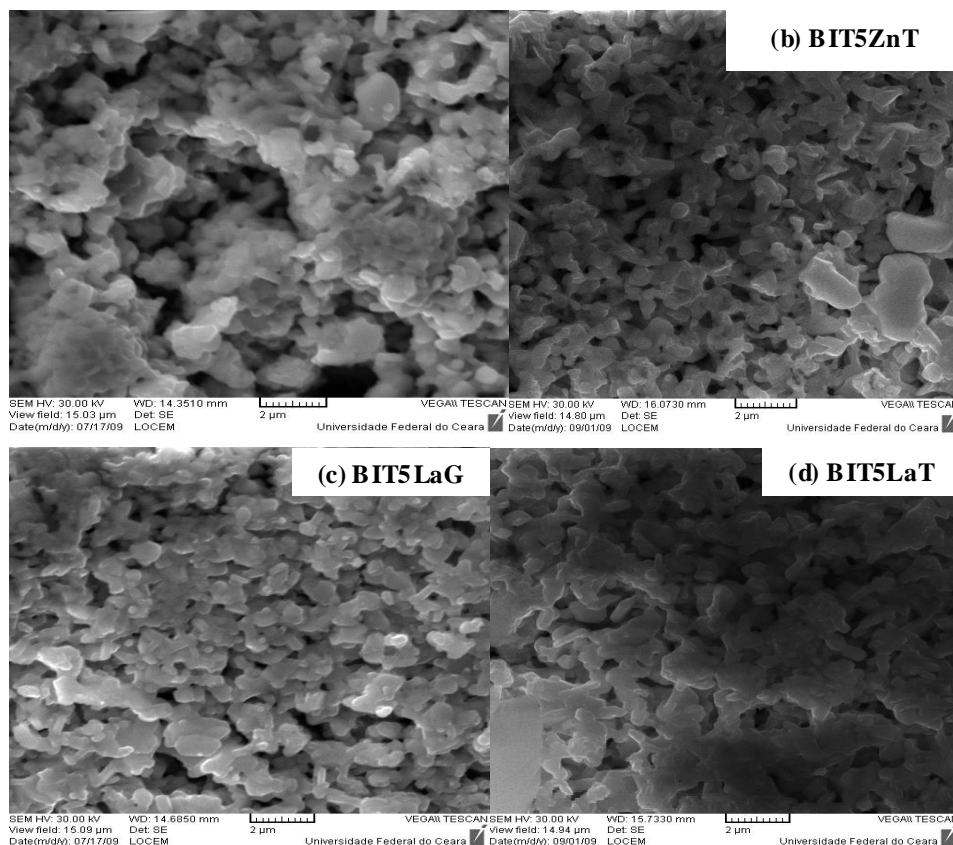


Figura 3.6 – Micrografias da série BIT5ZnO e BIT5La₂O₃ (10.000 X)

(a) BIT5ZnG; (b) BIT5ZnT; (c) BIT5LaG; (d) BIT5LaT.

A Figura 3.7 apresenta as micrografias das amostras do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ calcinado adicionado a 10% em massa de: (a) óxido de Zinco e 5% massa do ligante (orgânico) Glicerina; (b) óxido de zinco e 5% massa do ligante (orgânico) TEOS; óxido de lantânio e 5% massa do ligante (orgânico) Glicerina; (d) óxido de lantânio e 5% massa do ligante

CAPÍTULO 3 – ANÁLISES E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

(orgânico) TEOS. Todas as amostras foram sinterizadas após a adição do ligante e a microscopia foi feita com um aumento de dez mil vezes.

A amostra de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ adicionada ao ZnO e glicerina, Fig.3.7(a), apresentou uma granulometria disforme, o que resultou numa baixa densidade relacionada à amostra a qual teve o TEOS, Fig. 3.7(b), adicionado a sua composição. Nessa segunda, os grãos estavam mais fundidos e eram menores. A amostra de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ adicionada ao La_2O_3 e Glicerina, Fig.3.7(c), apresentou grãos bem definidos e bem fundidos, praticamente sem buracos, o que resultou em uma boa densidade, podendo esses dados serem comprovados na Tabela 3.2 deste capítulo.

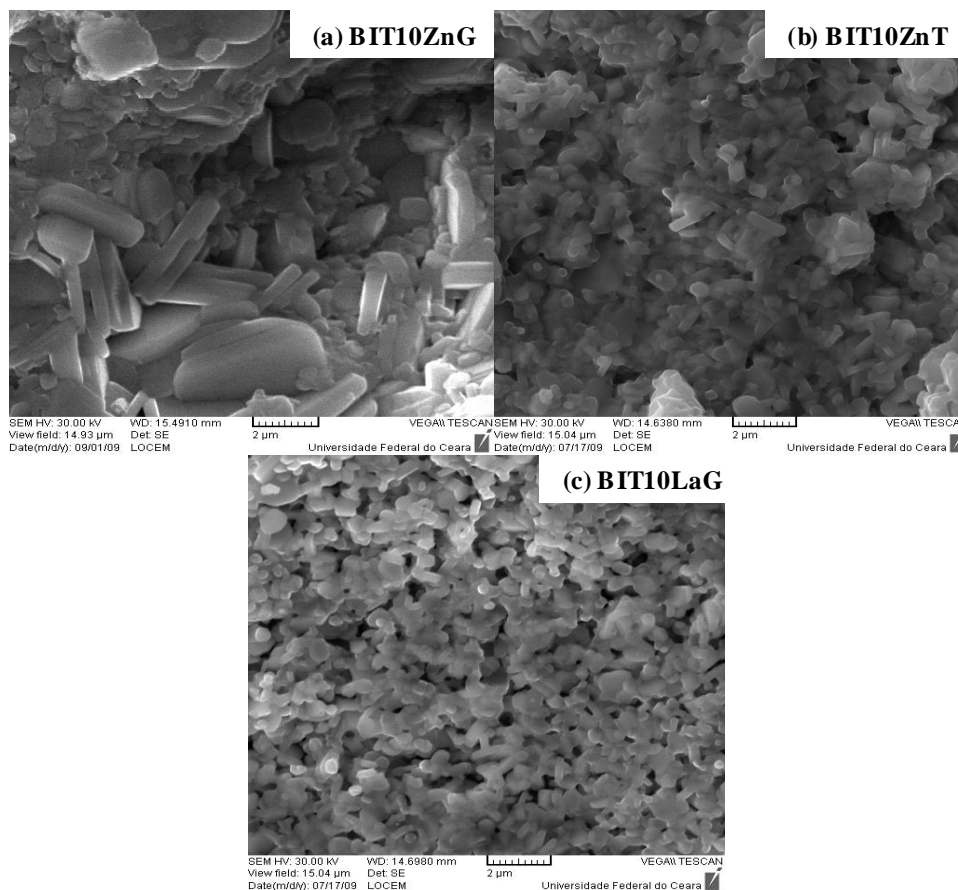


Figura 3.7 – Micrografias da série BIT10ZnO x BIT10La₂O₃ (10.000 X):
(a) BIT10ZnG; (b) BIT 10ZnT; (c) BIT10LaG.

CAPÍTULO 3 – ANÁLISES E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

3.1.3 Determinação da Densidade pelo Método de Arquimedes

A Tabela 3.2 resume o estudo da densidade das peças pelo método de Arquimedes, discutido na Seção 1.2.1, onde se pode comparar a diferença entre os valores de densidade obtidos pela técnica do refinamento Rietveld e pela de Arquimedes.

Tabela 3.2 - Densidades obtidas pelo método de Arquimedes, apresentando a densidade teórica $d_{(teo)}$, experimental $d_{(exp)}$ e densidade relativa $d_{(rel)}$ para todas as amostras.

Amostras	(g/cm ³)	(g/cm ³)	(%)
	$d_{(teo)}$	$d_{(exp)}$	$d_{(rel)}$
BIT_0_G	7,847	4,723	75,86
BIT_0_T	6,423	5,375	80,48
BIT3ZnG	6,673	5,474	82,03
BIT3ZnT	6,329	5,736	89,66
BIT5ZnG	6,459	5,797	89,75
BIT5ZnT	6,556	5,999	91,50
BIT10ZnG	7,553	6,253	82,78
BIT10ZnT	6,536	5,974	90,59
BIT3LaG	4,243	3,549	80,45
BIT3LaT	6,583	4,244	74,89
BIT5LaG	5,473	3,987	72,27
BIT5LaT	5,896	4,607	82,02
BIT10LaG	6,927	6,140	88,66

O valor reportado na literatura para a densidade experimental da amostra pura de BIT é de 7,85 g/cm³ [19].

A partir dos dados acima, pode-se concluir, então, que as amostras adicionadas ao ZnO e TEOS apresentaram maior densidade relativa ($d_{rel} = d_{exp}/d_{teo}$).

A densidade influencia no estudo da constante dielétrica e na constante de perda, como pode ser comprovada na seção a seguir.

3.2 Caracterizações Elétricas

3.2.1 Caracterização Elétrica a temperatura ambiente

Em todas as caracterizações, sejam elas da permissividade (ϵ') ou da tangente de perda ($\tan\delta$), adotou-se a frequência de 1kHz como frequência de referência.

A Figura 3.8 mostra os valores da permissividade dielétrica (ϵ') para o $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ com adição de: (a) ZnO nas proporções $X = 0, 3, 5$ e 10% em massa + 5% de glicerina; (b) ZnO nas proporções $X = 0, 3, 5$ e 10% em massa + 5% de TEOS; (c) La_2O_3 nas proporções $X = 0, 3, 5$ e 10% em massa + 5% de glicerina; (d) La_2O_3 nas proporções $X = 0, 3, 5$ e 10% em massa + 5% de TEOS. A permissividade elétrica em função da frequência de 100 a 10 MHz.

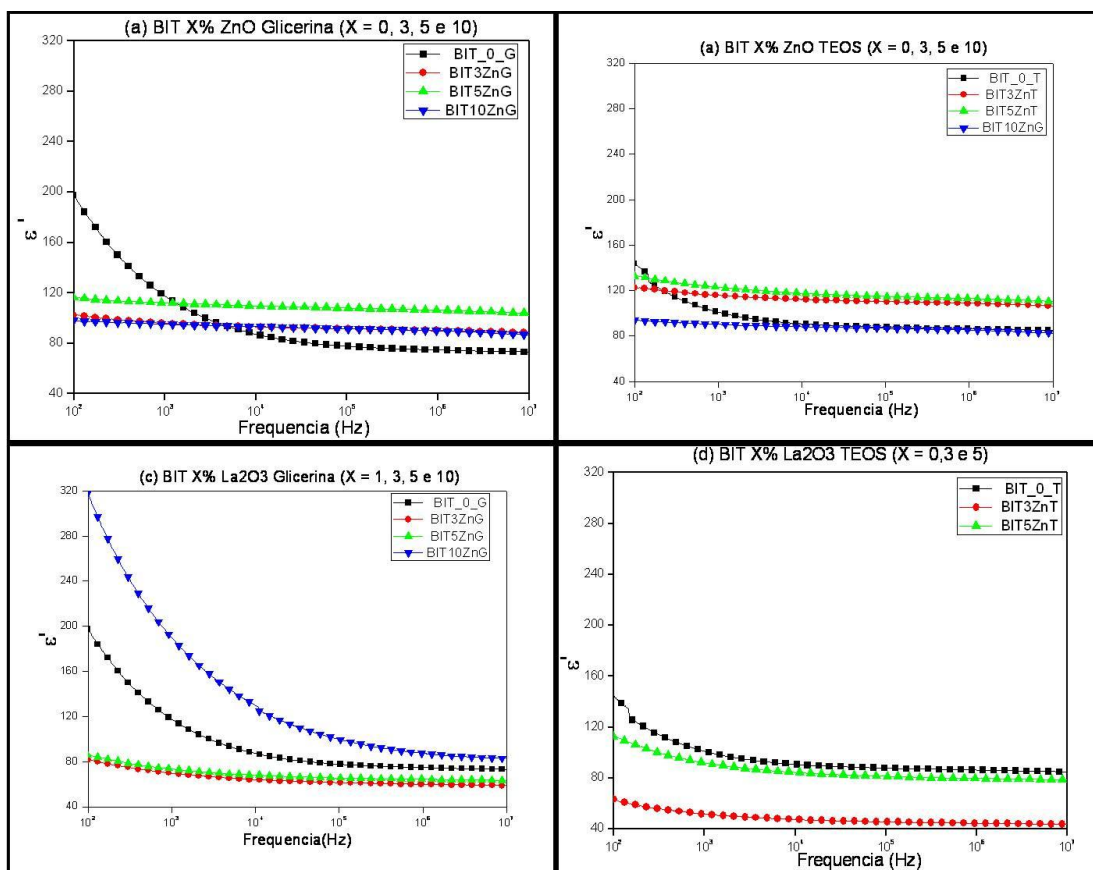


Figura 3.8: Gráfico da permissividade elétrica versus frequência, a temperatura ambiente, para o BIT adicionado aos diferentes fundentes e ligantes: (a) ZnO adicionado ao BIT e uso da glicerina na conformação (BIT_0_G, BIT3ZnG, BIT5ZnG, BIT10ZnG); (b) ZnO adicionado ao BIT e uso do TEOS na conformação (BIT_0_T, BIT3ZnT, BIT5ZnT, BIT10ZnT); (c) La_2O_3 adicionado ao BIT e uso da Glicerina na conformação (BIT_0_G, BIT3LaG, BIT5LaG, BIT10LaG); (d) La_2O_3 adicionado ao BIT e uso do TEOS na conformação (BIT_0_T, BIT3ZnT, BIT5ZnT, BIT10ZnT).

CAPÍTULO 3 – ANÁLISES E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

Na Figura 3.8, os maiores valores permissividade (ϵ'), destacam-se para as amostras: BIT5ZnG, na Figura 3.8(a); BIT5ZnT, na Figura 3.8(b); BIT10LaG, na Figura 3.8(c); e BIT_0_T e BIT5LaT, na Figura 3.8(d).

Comparando a atuação dos ligantes na composição das amostras após a calcinação, maceração, prensagem e sinterização, tem-se que ϵ' se comporta da seguinte forma:

A permissividade dielétrica no BIT_0_T foi maior que no BIT_0_G. O BIT3ZnT apresentou maior ϵ' em relação à BIT3ZnG. Já o BIT5ZnT, teve maior ϵ' que o BIT5ZnG. E no BIT10ZnG, foi maior que no BIT10ZnT. Na série onde foi adicionado o óxido de lantânio, no BIT3LaG obteve-se maior ϵ' que no BIT3LaT e, o BIT5LaT apresentou maior constante que o BIT5LaG.

Comparando a atuação dos fundentes na composição das amostras após a maceração, prensagem, adição do ligante e sinterização, tem-se que ϵ' se comporta da seguinte forma:

Aqui, ϵ' em BIT3ZnG foi maior que BIT3LaG. Em BIT3ZnT, ϵ' apresentou-se mais elevado que em BIT3LaT. Já em BIT5ZnG, o ϵ' mostrou-se maior que em BIT5LaG. Na dupla, BIT5ZnT e BIT5LaT, obteve-se maior ϵ' para o primeiro, assim como na dupla que segue, BIT10ZnG e BIT10LaT. Confirmando que nas amostras onde temos TEOS em sua composição apresentam ϵ' mais elevado.

A Figura 3.9 apresenta os valores da tangente de perda ($\tan\delta$) para o $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ com adição de (a) ZnO nas proporções $X = 0, 3, 5$ e 10% em massa + 5% de glicerina; (b) ZnO nas proporções $X = 0, 3, 5$ e 10% em massa + 5% de TEOS; (c) La_2O_3 nas proporções $X = 0, 3, 5$ e 10% em massa + 5% de glicerina; (d) La_2O_3 nas proporções $X = 0, 3, 5$ e 10% em massa + 5% de TEOS. A variação da tangente de perda em função da frequência varia de 100 a 10 MHz.

CAPÍTULO 3 – ANÁLISES E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

Na Figura 3.9, as tangentes de perda mais baixas se destacaram, a altas frequências nas seguintes amostras: BIT3ZnG, na Fig. 3.9(a); na Fig. 3.9(b), tivemos BIT3ZnT; na Fig. 3.9(c), BITLaG e finalmente, na Fig. 3.9(d), BIT5LaT.

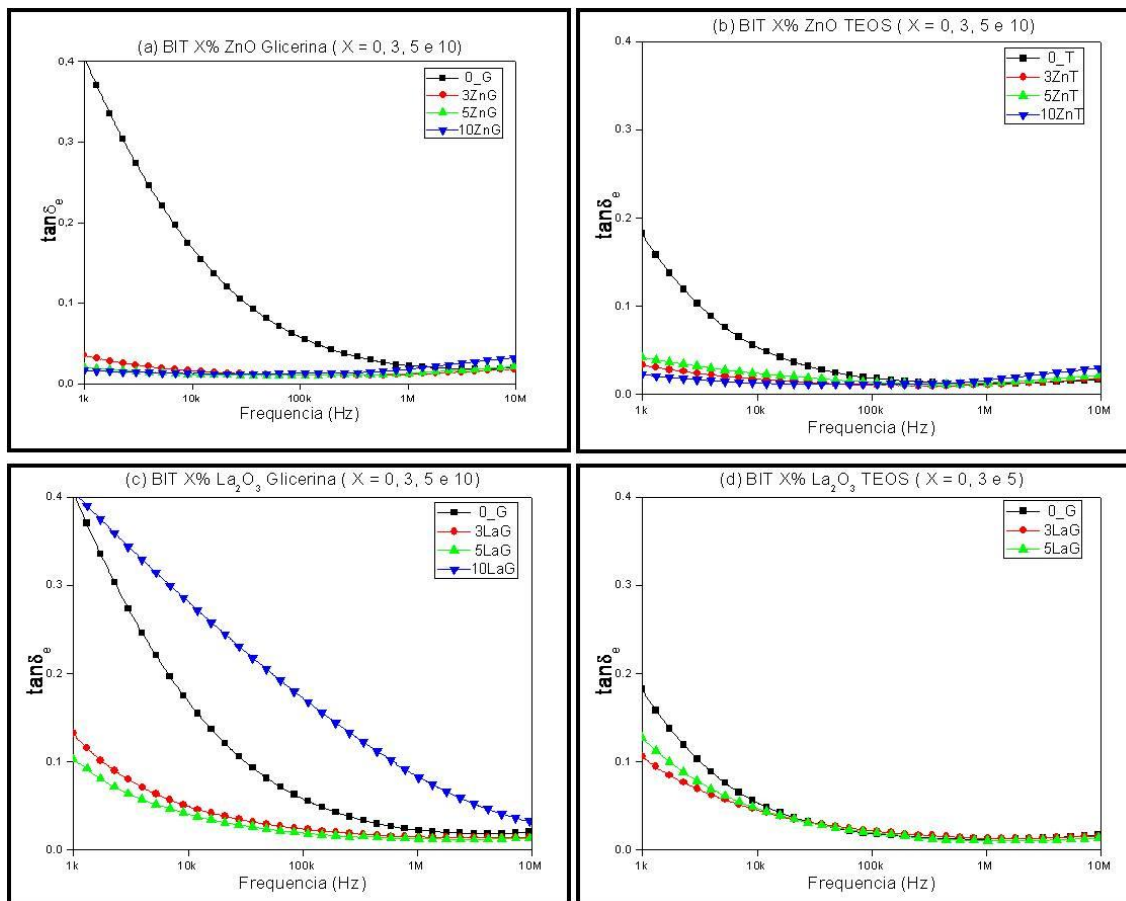


Figura 3.9: Gráfico da tangente de perda versus frequência, a temperatura ambiente, para o BIT adicionado aos diferentes fundentes e ligantes: (a) ZnO adicionado ao BIT e uso da Glicerina na conformação (BIT_0_G, BIT3ZnG, BIT5ZnG, BIT10ZnG); (b) ZnO adicionado ao BIT e uso do TEOS na conformação (BIT_0_T, BIT3ZnT, BIT5ZnT, BIT10ZnT); (c) La₂O₃ adicionado ao BIT e uso da Glicerina na conformação (BIT_0_G, BIT3LaG, BIT5LaG, BIT10LaG); (d) La₂O₃ adicionado ao BIT e uso do TEOS na conformação (BIT_0_T, BIT3ZnT, BIT5ZnT, BIT10ZnT).

Comparando o comportamento elétrico das amostras quanto à adição dos ligantes, temos que a tangente de perda, em aproximadamente 1kHz, se comporta da seguinte forma nas amostras:

A amostra BIT_0_T apresentou perda mais baixa que a amostra de BIT_0_G, Entre as amostras BIT3ZnT e BIT3ZnG, a perda foi menor para a primeira amostra. Para a dupla BIT5ZnG e BIT5ZnT, também a perda foi menor para o primeiro, assim

CAPÍTULO 3 – ANÁLISES E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

como para a dupla BIT10ZnT e BIT10ZnG. Aqui, o BIT3LaG mostrou-se com perda menor que o BIT3LaT. E nas duas últimas amostras, BIT5LaG e BIT5LaT, a $\tan\delta$ foi igual. Daí pôde-se perceber que para as amostras que possuíam $\tan\delta$ mais baixa para as amostras que tinham o TEOS como ligante.

Comparando a influência dos fundentes no comportamento elétrico das amostras, temos que o BIT3LaG apresenta perda menor que o BIT3ZnG. Para as amostras BIT5LaG e BIT5ZnG, àquela que teve menor $\tan\delta$ foi a primeira. Já para a dupla BIT10LaG e BIT10ZnG, a menor perda também foi para a primeira. A perda foi menor para a primeira amostra da dupla BIT3LaT e BIT3ZnT. E finalmente, o BIT5LaT apresentou menor $\tan\delta$ que o BIT5ZnT.

O quadro-resumo, apresentado na Tabela 3.3, apresenta os valores comparativos da permissividade elétrica e da tangente de perdas para todas as amostras do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e suas respectivas adições com os diferentes fundentes e ligantes. Aquelas que estão destacadas são as que apresentaram maior permissividade dielétrica (ϵ') e menor perda ($\tan\delta$).

Tabela 3.3 – Quadro-resumo dos valores da permissividade elétrica (ϵ') e da tangente de perdas ($\tan\delta$).

		1kHz	10kHz	1MHz	10MHz			1kHz	10kHz	1MHz	10MHz
BIT_0_G	ϵ'	117,45	87,2	74,7	73,16	BIT_0_G	ϵ'	117,45	87,2	74,7	73,16
	$\tan\delta$	0,41	0,17	0,022	0,019		$\tan\delta$	0,41	0,17	0,022	0,019
BIT_0_T	ϵ'	100,92	90,76	86,33	84,85	BIT_0_T	ϵ'	100,92	90,76	86,33	84,85
	$\tan\delta$	0,18	0,053	0,012	0,017		$\tan\delta$	0,18	0,053	0,012	0,017
BIT3ZnG	ϵ'	95,84	93,06	90,20	88,52	BIT3LaG	ϵ'	69,67	64,04	59,95	58,87
	$\tan\delta$	0,035	0,016	0,011	0,018		$\tan\delta$	0,13	0,05	0,014	0,015
BIT3ZnT	ϵ'	115,76	112,19	108,81	106,50	BIT3LaT	ϵ'	51,66	47,43	44,50	43,75
	$\tan\delta$	0,033	0,017	0,011	0,018		$\tan\delta$	0,10	0,04	0,03	0,016
BIT5ZnG	ϵ'	112,24	109,56	106,34	103,89	BIT5LaG	ϵ'	73,47	68,03	64,43	63,34
	$\tan\delta$	0,02	0,011	0,013	0,021		$\tan\delta$	0,10	0,04	0,012	0,013
BIT5ZnT	ϵ'	122,95	117,75	113,13	110,46	BIT5LaT	ϵ'	91,82	84,44	79,79	78,67
	$\tan\delta$	0,042	0,024	0,127	0,022		$\tan\delta$	0,13	0,05	0,010	0,013
BIT10ZnG	ϵ'	95,21	93,26	89,91	86,66	BIT10LaG	ϵ'	189,50	129,82	87,30	82,86
	$\tan\delta$	0,016	0,013	0,018	0,033		$\tan\delta$	0,40	0,28	0,08	0,03
BIT10ZnT	ϵ'	90,20	88,16	85,33	82,42						
	$\tan\delta$	0,022	0,013	0,016	0,029						

CAPÍTULO 3 – ANÁLISES E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

3.2.2 Caracterização Elétrica com Variação de Temperatura

Para realização das medidas experimentais da capacitância em função da temperatura, um sistema de aquisição de dados foi montado, consistindo da utilização de um forno elétrico da marca ICAMO, modelo ST-200, equipado com um controlador Eurothermo modelo 2024, e de um analisador de impedância modelo Solatron SI 1260, controlado por um computador pessoal. Com o uso do controlador, foi possível medir as propriedades elétricas (capacitância, permissividade dielétrica, perda dielétrica, condutividade elétrica) variando-se a temperatura de 30 a 220°C. Observando-se que a resposta térmica de todas as amostras começava a variar apenas ocorreu somente a partir de 100°C: por este motivo, desprezaram-se as medidas anteriores a essa temperatura. Foram escolhidas apenas as amostras que apresentaram permissividade elétrica mais elevada e perda mais baixa, a altas frequências, para realizar as medidas com variação de temperatura.

O estudo da influência simultânea da temperatura e da frequência nas propriedades dielétricas dos compósitos serviu como um parâmetro para indicar se o material em estudo poderia ser utilizado em condições adversas de temperatura. Embora o coeficiente de temperatura de capacitância (TCC) seja um parâmetro muito importante para componentes em RF [46], ainda existem poucos trabalhos relativos à estabilidade da permissividade dielétrica (ϵ') com temperatura. O cálculo deste coeficiente é mostrado na Tabela 3.4, para três diferentes frequências: 100 kHz, 200 kHz e 1 MHz.

Tabela 3.4 – TCC, em PPM/°C, para BIT_0_T; BIT3ZnT; BIT5ZnT; BIT3LaT e BIT5LaT.

Freq./amostra	BIT_0_T	BIT3ZnT	BIT5ZnT	BIT3LaT	BIT5LaT
100kHz	453	796	847	570	-2620
200kHz	435	782	829	570	-2630
1MHz	436	775	819	572	-2600

A partir dos dados experimentais marcados no plano complexo de impedância, pode-se verificar a influência dos efeitos dos grãos e contorno de grão nas propriedades dielétricas do BIT. Este fato geralmente resulta na presença de dois semicírculos separados no gráfico de M' versus M'' , onde um representa o efeito dos grãos em altas frequências, enquanto o outro representa o efeito dos contornos de grão em baixas

CAPÍTULO 3 – ANÁLISES E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

frequências. Este tipo de comportamento elétrico pode ser explicado através do circuito equivalente RC (resistência R e capacitância C) que consiste da combinação paralela de circuitos RC conectados em série [44]. Estes semicírculos iniciam a partir da origem, indicando que não há resistência em série (R_s) ligada ao circuito equivalente RC.

Como os resultados das propriedades dielétricas das amostras do BIT com a variação temperatura apresentaram comportamentos semelhantes (ver também Figura 1.6(b)), escolheram-se cinco amostras (BIT_0_T, BIT3ZnT, BIT5ZnT, BIT3LaT e BIT5LaT) para representar os resultados obtidos nesse estudo. O critério de escolha dessas amostras não foi aleatório. Elas apresentaram os melhores resultados à temperatura ambiente, ou seja, baixa perda e alta permissividade dielétrica, em frequências elevadas.

De modo geral, o comportamento entre todas as amostras foi parecido com os picos de relaxação, de onde podemos calcular a energia de ativação, aparecendo somente a partir de $T = 100^\circ\text{C}$.

O item (a) das Figuras 3.10 a 3.14 mostra os gráficos da condutividade elétrica versus frequência, tendo a temperatura como parâmetro. Neles, percebe-se que a condutividade aumenta com o aumento da temperatura e da frequência, o que pode ser atribuído à mudança na mobilidade e na frequência de saltos (*hopping*) dos transportadores de carga (elétrons) com o aumento da temperatura. A variação de σ_{AC} em toda faixa de temperatura, confirma que as propriedades de transporte nos materiais são ativados termicamente e seguem a equação de Arrhenius.

O item (b) das Figuras 3.10 a 3.14 mostra as variações do módulo imaginário (M'') com a frequência, nas temperaturas de 100°C a 220°C , nas quais pode-se observar um pico de relaxação bem definido nessa faixa temperatura. Com o aumento da temperatura, o número de transportadores de carga aumenta, resultando em um intervalo maior de acúmulo de carga de polarização, e conseqüentemente, um aumento nos parâmetros dielétricos (σ , ϵ' , etc.). A frequência dos picos de M'' (F_p), onde os estes são máximos, foram calculados para cada temperatura. A Energia de ativação que expressa a dependência da frequência dos picos de relaxação do módulo imaginário (F_p) para

CAPÍTULO 3 – ANÁLISES E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

BIT_0_T, BIT3ZnT, BIT5ZnT, BIT3LaT e BIT5LaT é apresentada na Tabela 3.5, usando a fórmula de Arrhenius. Pôde-se verificar que a frequência de pico (F_p) aumenta com o aumento da temperatura.

A relação linear entre $\ln(F_p)$ e $1000/T$, seguindo a equação de Arrhenius, dá o valor da energia de ativação (E_a) da relaxação. Com isso, obteve-se E_a para cada amostra das séries, utilizando a equação abaixo, modificada em relação à temperatura[]:

$$F_p(T) = v_0 e^{-E_a/kT} \quad (3.1)$$

onde F_p é a frequência dos picos obtido do módulo M'' em função da temperatura (T), o parâmetro v_0 é o fator pré-exponencial ou fator de frequência, E_a é a energia de ativação do processo de relaxação e k é a constante Boltzmann ($8,61 \times 10^{-5}$ eV/K). Os valores da energia de ativação para as amostras de BIT_0_T; BIT3ZnT; BIT5ZnT; BIT3LaT e BIT5LaT, medidos a uma frequência de 100kHz, foram calculados e são mostrados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Valores da Energia de Ativação das Amostras para a frequência de 100kHz.

	BIT_0_T	BIT3ZnT	BIT5ZnT	BIT3LaT	BIT5LaT
E_a (eV)	0,688	0,691	0,700	0,136	0,225

CAPÍTULO 3 – ANÁLISES E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

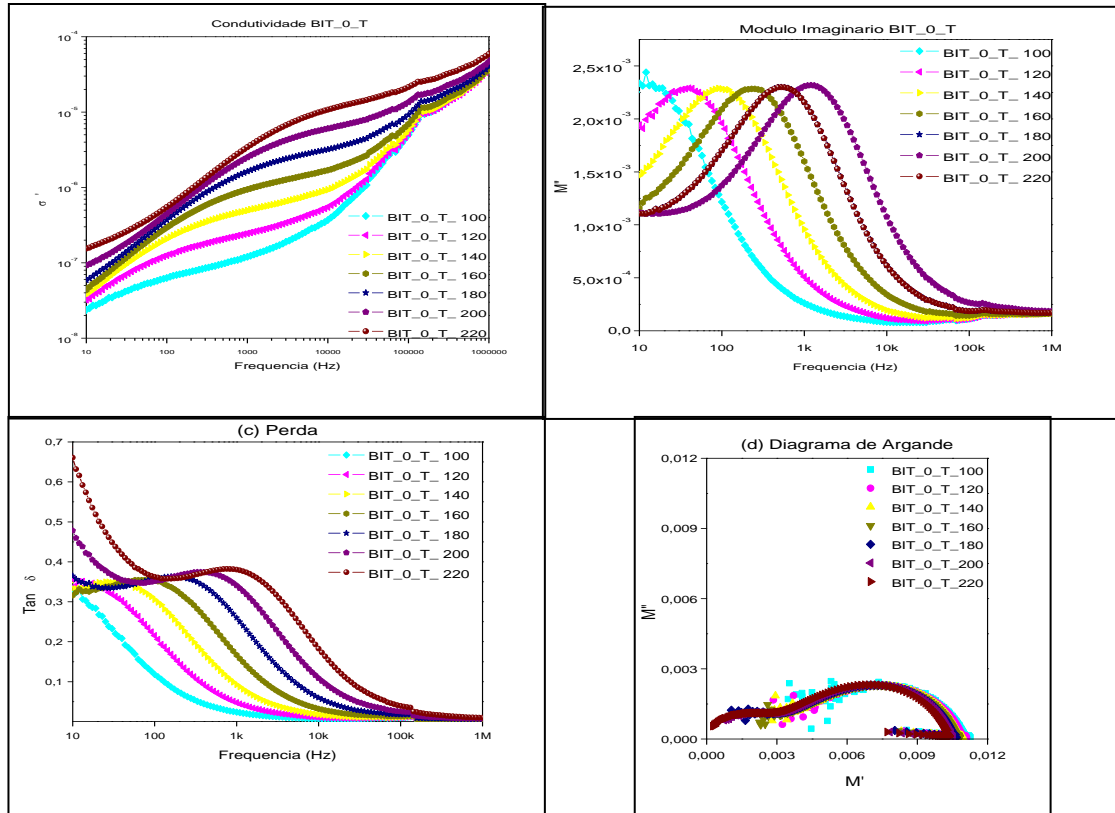


Figura 3.10: Caracterização elétrica para o BIT_0_T: (a) Condutividade elétrica para o BIT sem adição de fundentes, mas adicionado ao TEOS, com frequência variando de 10 a 1 MHz e temperatura variando de 100 a 220° C; (b) Módulo Elétrico Imaginário para o BIT sem adição de fundentes, mas adicionado ao TEOS, com frequência variando de 10 a 1 MHz e temperatura variando de 100 a 220° C; (c) Tangente de perda para o BIT sem adição de fundentes, mas adicionado ao TEOS, com frequência variando de 10 a 1 MHz e temperatura variando de 100 a 220° C; (d) Diagrama de Argande para o BIT sem adição de fundentes, mas adicionado ao TEOS, com frequência variando de 10 a 1 MHz e temperatura variando de 100 a 220° C.

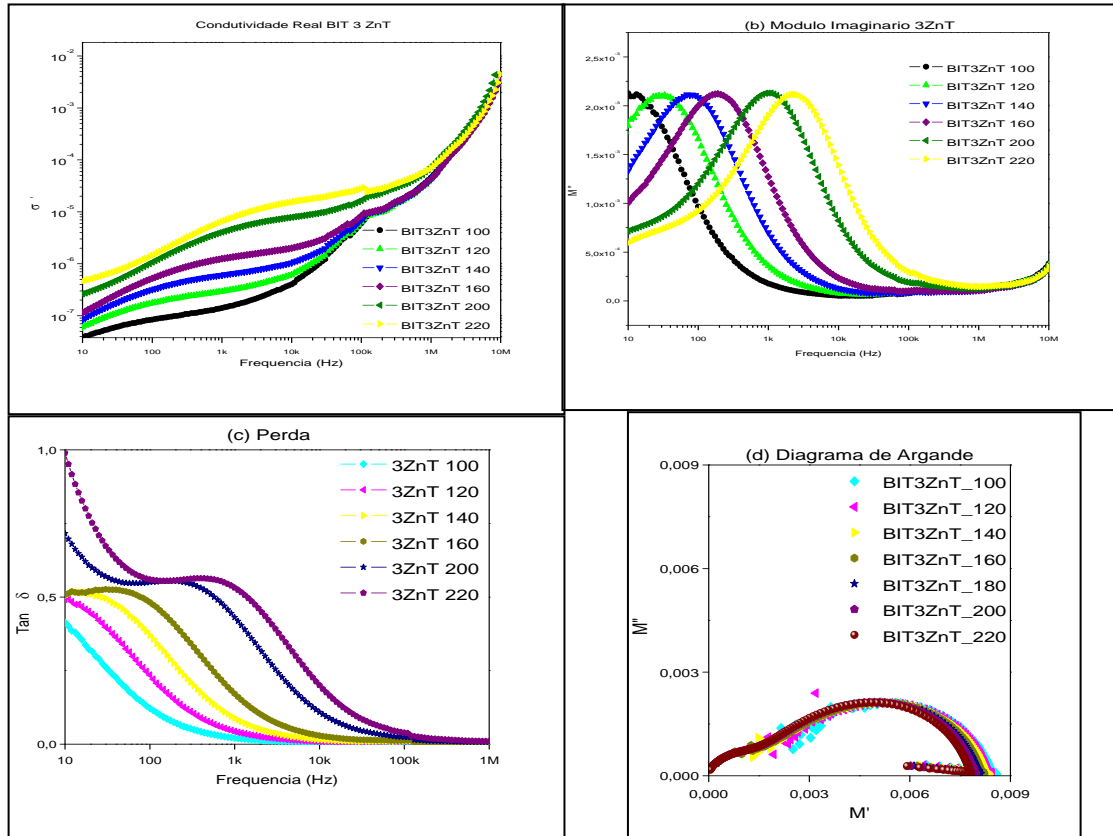


Figura 3.11: Caracterização elétrica para o BIT3ZnT: (a) Condutividade elétrica real para o BIT adicionado a 3% em massa de ZnO e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1 MHz e temperatura variando de 100 a 220° C; (b) Módulo elétrico imaginário para o BIT adicionado a 3% em massa de ZnO e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1 MHz e temperatura variando de 100 a 220° C; (c) Tangente de perda para o BIT adicionado a 3% em massa de ZnO e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1 MHz e temperatura variando de 100 a 220° C; (d) Diagrama de Argande para o BIT adicionado a 3% em massa de ZnO e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1MHz e temperatura variando de 100 a 220° C.

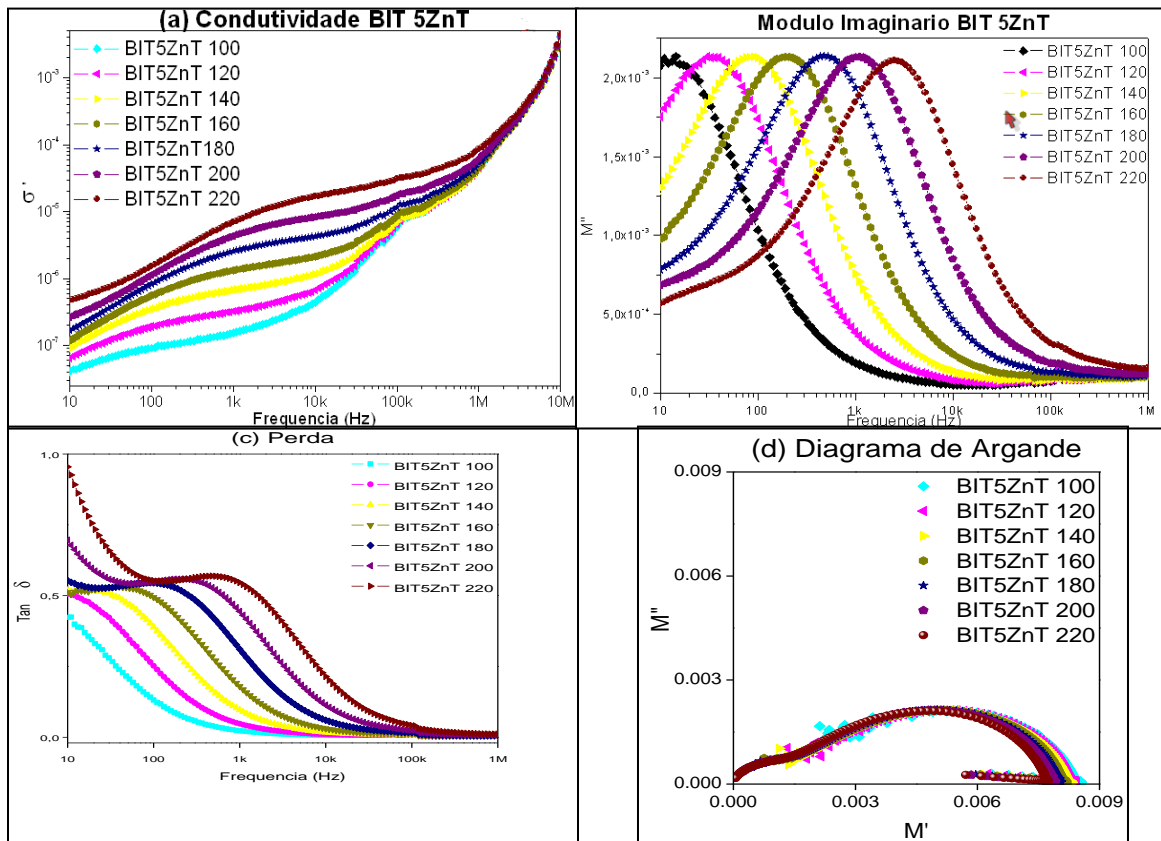


Figura 3.12: Caracterização elétrica para o BIT5ZnT: (a) Condutividade elétrica para o BIT adicionado a 5% em massa de ZnO e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1 MHz e temperatura variando de 100 a 220° C; (b) Módulo elétrico imaginário para o BIT adicionado a 5% em massa de ZnO e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1 MHz e temperatura variando de 100 a 220° C; (c) Tangente de perda para o BIT adicionado a 5% em massa de ZnO e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1 MHz e temperatura variando de 100 a 220° C (d) Diagrama de Argande para o BIT adicionado a 5% em massa de ZnO e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1 MHz e temperatura variando de 100 a 220° C.

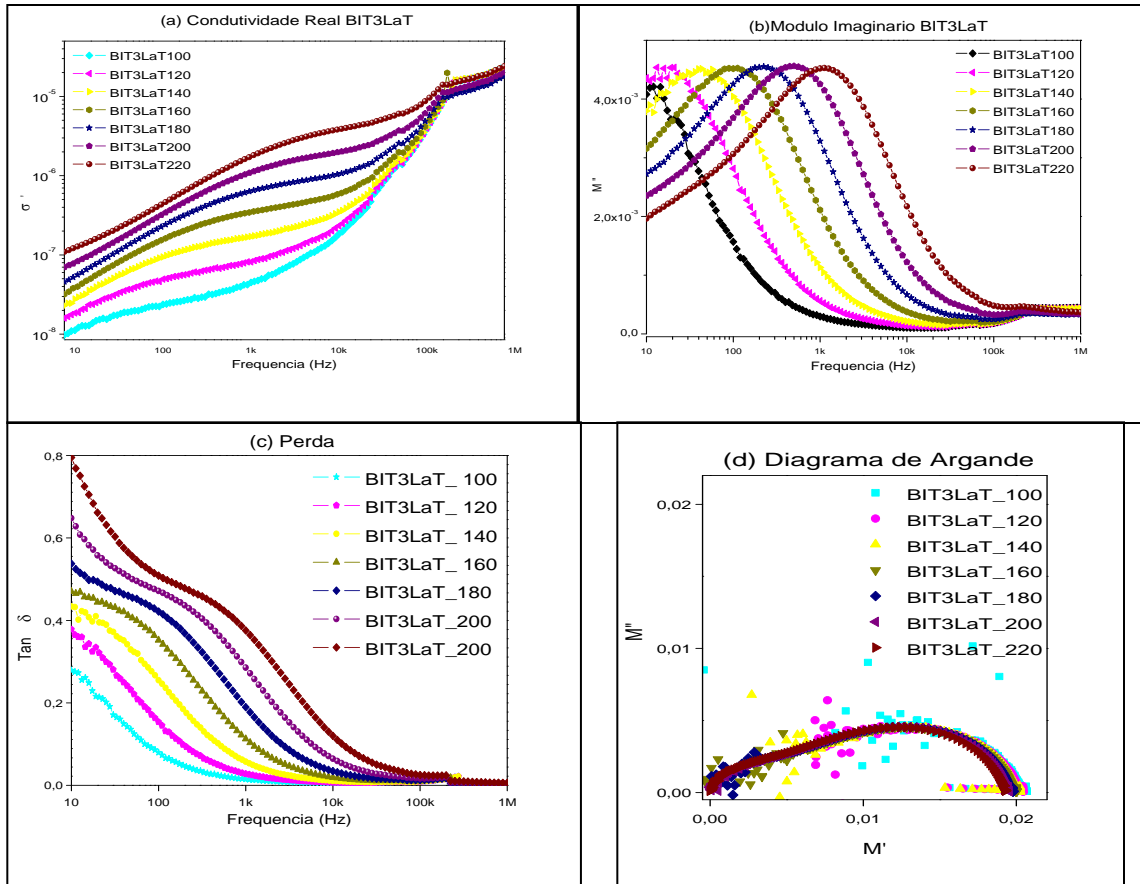


Figura 3.13: Caracterização elétrica para o BIT3LaT: (a) Condutividade elétrica para o BIT adicionado a 3% em massa de La_2O_3 e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1 MHz e temperatura variando de 100 a 220° C; (b) Módulo elétrico imaginário para o BIT adicionado a 3% em massa de La_2O_3 e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1 MHz e temperatura variando de 100 a 220° C; (c) Tangente de perda para o BIT adicionado a 3% em massa de La_2O_3 e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1 MHz e temperatura variando de 100 a 220° C (d) Diagrama de Argande para o BIT adicionado a 3% em massa de La_2O_3 e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1 MHz e temperatura variando de 100 a 220° C.

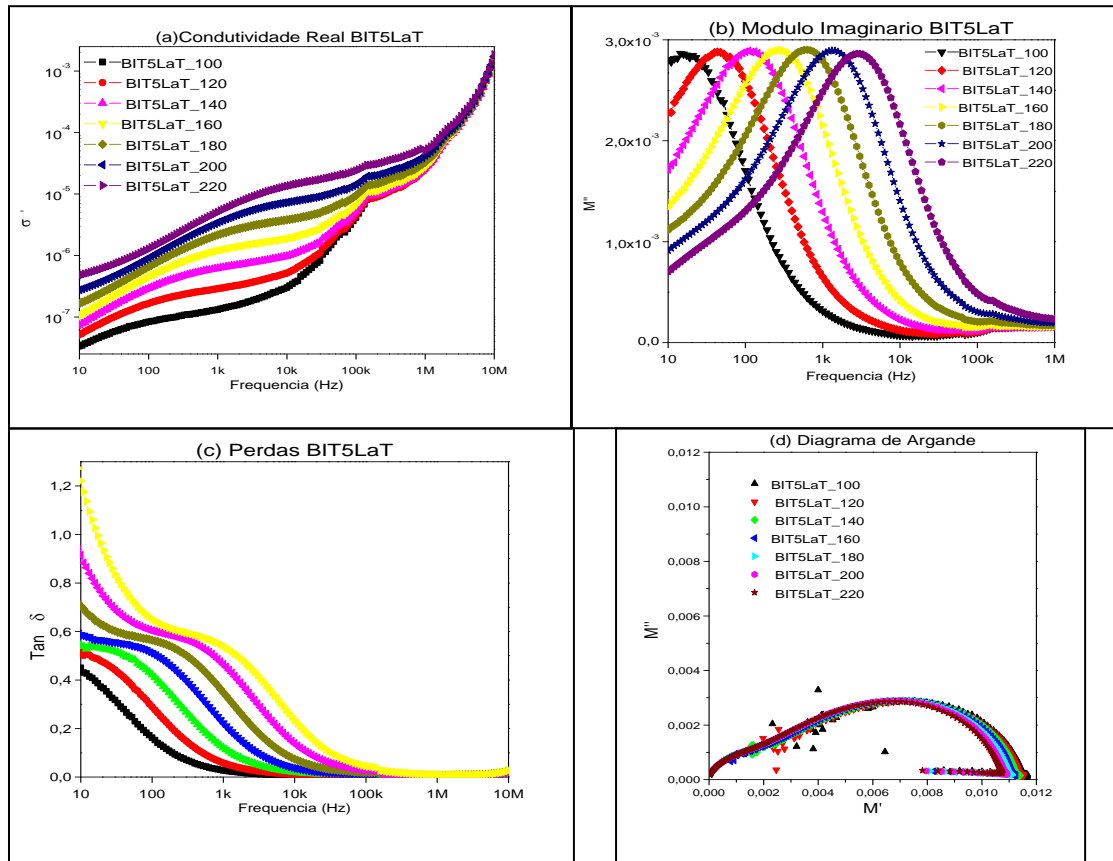


Figura 3.14: Caracterização elétrica para o BIT5LaT – (a) Condutividade elétrica real para o BIT adicionado a 5% em massa de La_2O_3 e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1 MHz e temperatura variando de 100 a 220° C; (b) Módulo elétrico imaginário para o BIT adicionado a 5% em massa de La_2O_3 e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1 MHz e temperatura variando de 100 a 220° C; (c) Tangente de perda para o BIT adicionado a 5% em massa de La_2O_3 e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1 MHz e temperatura variando de 100 a 220° C; (d) Diagrama de Argande para o BIT adicionado a 5% em massa de La_2O_3 e a 5% em massa de TEOS, com frequência variando de 10 a 1 MHz e temperatura variando de 100 a 220° C.

CAPÍTULO 3 – ANÁLISES E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

O item (c) das Figuras 3.10 a 3.14 mostra os gráficos da tangente de perda para as amostras e confirma, a partir da pequena ondulação (pico) que aparece, a propriedade dielétrica de relaxação do BIT.

O item (d) das Figuras 3.10 a 3.14 mostra os gráficos do plano de módulo elétrico complexo (parte real do módulo elétrico (M') versus a parte imaginária do módulo elétrico (M'')) na faixa de temperatura de 100° a 220 °C para o BIT e suas adições com fundentes e TEOS. Na temperaturas de 100 e 120°C os pontos são dispersos fazendo com que as amostras apresentem apenas um semicírculo, entretanto, com o aumento da temperatura, as curvas se tornaram mais definidas, mostrando uma combinação de dois semicírculos, embora ainda assim não sejam perfeitamente definidos. Cada um desses semicírculos está associado à resposta elétrica de uma região nas amostras. Isto indica que as propriedades dielétricas do BIT estão relacionadas às contribuições da condutividade, do grão e contorno de grão, implícitos na curva do módulo elétrico. Com o aumento da temperatura, os pontos que interceptam o eixo real (M') tendem a voltar na direção da origem. Esse retorno indica a diminuição na resistividade elétrica e aumento na condutividade elétrica das amostras.

4 CONCLUSÕES

A partir dos dados analisados, pôde-se concluir que o BIT adicionado ao TEOS e ao óxido de Zinco apresentou permissividade elétrica mais elevada e tangente de perda mais baixa em altas frequências; dados essenciais às aplicações de dispositivos de radiofrequência e à susceptibilidade do processo de miniaturização.

A partir do MEV, podemos ver que os grãos das amostras que contêm zinco em sua composição eram menores e mais condensados, o que favorecia a densificação da amostra, melhorando assim as características elétricas.

O que provavelmente contribuiu para que o óxido de zinco tivesse suas propriedades superiores às de lantânio foi o fato dele não ter se misturado à estrutura do BIT (fato comprovado pela identificação das fases), o que não ocorreu com o óxido de lantânio. Como o segundo misturou-se ao BIT (formando uma segunda fase, o $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{O}_{1,38}$), sua função como fundente pode ter sido reduzida e passou a assemelhar-se a um dopante.

As medidas elétricas confirmaram que o nosso material apresentou características aceitáveis e que estas foram melhoradas ao se adicionar os fundentes e os ligantes, pois, em altas frequências, a permissividade elétrica é alta e a perda é baixa. Quando se varia a temperatura, ocorre o fenômeno da relaxação dielétrica. A partir dela, pode-se calcular a energia de ativação e o TCC, dados estes fundamentais para se saber se o nosso material suporta trabalhar a temperaturas elevadas. A uma frequência de 100 kHz, a amostra que apresentou menor energia de ativação, ou seja, a que se apresentou com o processo termicamente mais fácil de ocorrer, foi o BIT3LaT, com $E_a = 0,136$ eV e a que ocorreu com maior dificuldade foi a amostra BIT5ZnT com $E_a = 0,700$ eV. À mesma frequência, para o TCC, as amostras que tiveram a temperatura mais estável, em ordem crescente, foram: -2620 (BIT5LaT) menor que 453 (BIT_0_T) menor que 570 (BIT3LaT) que foi menor que 796 (BIT3ZnT) que, enfim, foi menor que 847 (BIT5ZnT).

CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES

Portanto, a partir de todos os resultados descritos, obteve-se respostas satisfatórias, a partir do estudo do BIT adicionado aos fundentes ZnO e La₂O₃ e aos ligantes glicerina e TEOS, tanto a temperatura ambiente como em temperaturas elevadas. Enfatiza-se que o ZnO comportou-se de forma mais adequada que o La₂O₃, além de que o TEOS também respondeu melhor que a glicerina.

Como continuidade deste trabalho, pode-se sugerir o preparo de amostras para estudos das medidas de Hakki-Colleman; a realização do cálculo da estabilidade térmica em microondas (τ_f) para melhor caracterização; os estudos das medidas de temperatura para aplicação em microondas; medidas de RF a baixas temperaturas e simulações numéricas dos resultados obtidos para aplicação em antenas.

Os procedimentos acima descritos servirão para aperfeiçoar o trabalho aqui iniciado, pois, com eles é possível saber se o material com o qual se está trabalhando possui propriedades úteis para aplicações em microondas, em antenas e a baixas temperaturas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ZHOU, Q.; KENNEDY, B.J. Structural studies of the ferroelectric phase transition in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. *Chem. Mater*, p. 5025-5028, 2003.
- [2] AGUIAR, E. C. et al. Retention characteristics of lanthanum-doped bismuth titanate films annealed at different furnaces. *Materials Chemistry And Physics*, n. 115, p.434-438, 2009.
- [3] AURIVILLIUS, B.; KEMI, ARKIV FOER. Mixed bismuth oxides with layer lattices II. Structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. *Chemport*, n. 1, p.499-512, 1949.
- [4] MACEDO, Z. S.; HERNANDES, A. C. *Cerâmica*, 46, 300, 2000.
- [5] MACEDO, Z. S.; FERRARI, C. R.; HERNANDES, A. C. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 2567, 2004.
- [6] HOU, FANG; SHENA, MINGRONG; CAO, WENWU. *Thin Solid Films*, 471, 35, 2005.
- [7] HOU, FANG; SHENA, MINGRONG; CAO, WENWU. *Thin Solid Films*, n. 35, p.471-666, 2005.
- [8] MACEDO, Z. S.; FERRARI, C. R.; HERNANDES, A. C. *Powder Technology*, 139, 175, 2004.
- [9] YANG, HONGLIANG et al. Preparation and optical constants of the nano-crystal and polymer composite $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ /PMMA thin films. *Optics And Laser Technology*, v. 37, n. 4, p.259-264, 2005.
- [10] FECHINE, P.B.A. Estudo das propriedades estruturais e elétricas dos filmes espessos dos compostos $(\text{BaTiO}_3)_x - (\text{CaCu}_3\text{T}_4\text{O}_{12})_{1-x}$ e $(\text{BaTiO}_3)_x - (\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)_{1-x}$ obtidos pela técnica de “screen printing” (TESE –UFC/Dep. de Química Orgânica e Inorgânica), **2004**.
- [11] KIM, YONG-IL; JEON, MIN KU. Combined structural refinement of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ using X-ray and neutron powder diffraction data. *Materials Letters*, n. 58, vol. 12-13, p. 1889-1893, 2004.
- [12] LARRY, L. H.; WEST, J. K. *Chem. Rev.* 90 (1990) 33.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [13] CAO, C.; LUO, M.; ZHU, H. Journal of Non-Crystalline Solids 254 (1999) 146.
- [14] BARAD, Y. et al. Probing domain microstructure in ferroelectric Bi₄Ti₃O₁₂ thin films by optical second harmonic generation, J Appl Phys., 89, 1387-1 392, 2001.
- [15] CUMMINGS, S. E.; CROSS, L. E. Electrical and optical properties of ferroelectric Bi₄Ti₃O₁₂ single crystals, J Appl Phys. 39, 2268-2274, 1968.
- [16] PINTILIE, L. et al. Bi₄Ti₃O₁₂ thin film ultraviolet detectors, Appi. Phys. Left, 73, 342-344, 1998.
- [17] DAWLEY, J. T.; RADSPINNER, R.; ZELINSKI, B. J. J.; UHLMANN, D. R. Sol-gel derived bismuth titanate thin films with c-axis orientation, J Sol-Gel Sci Techn, 20, 85, 2001.
- [18] GELFUSO, M.V. Síntese e caracterização de cerâmicas ferroelétricas com estrutura de camadas de bismuto”, dissertação de mestrado, UFSCar, São Carlos, SP, 1994.
- [19] VILLEGAS, M.; MOURE, C.; FERNANDEZ, J. F.; DURAN, P. Low-temperature sintering of submicronic randomly oriented Bi₄Ti₃O₁₂ materials, Ceramics International, 22, 15-22, 1996.
- [20] KIM, K.; MIYAYAMA, M.; YANAGIDA, H. Electrical anisotropy and a plausible explanation for dielectric anomaly of Bi₄Ti₃O₁₂ single crystal, Mat Res. Bulk, 31, 121, 1996.
- [21] HUANOSTA, A. et al. AC impedance analysis on crystalline layered and polycrystalline bismuth titanate, J Appl Phys., 69, 404-408, 1991.
- [22] [http://Iqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia Iqes índice retículos cristalinos. pdf](http://Iqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia%20Iqes%20índice%20retículos%20cristalinos.pdf).
- [23] SOARES, P. A. T.; FERRARO, N. G.; SANTOS, J. I. C. Aulas de Física, 5ª Ed., São Paulo: Atual Editora, V.3, 1993.
- [24] BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. Microestrutura e propriedades de porcelanas. Cerâmica, v. 50, p. 29 1-299, 2004.
- [25] GOLDSTEIN, J. I. et al. Scanning Electron Microscopy and XRay Microanalysis - A text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists 2 ed. New York: Plenum Press, 1992.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [26] MACÊDO, Z. S. Sinterização a laser e caracterização Física dos Compostos $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. São Carlos, 2003. Tese (Doutorado em Física). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2003.
- [27] DE OLIVEIRA, T. F. Análise das incertezas da quantificação de fase pelo método de Rietveld em análise de pó por difração de raios-X. Rio de Janeiro, 2005. 161 f Tese (Doutorado em Engenharia de Produção). Departamento de Engenharia Industrial, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005.
- [28] GOBBO, L. DE A. Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld São Paulo, 2003. 157 f Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2003.
- [29] INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. Powder Diffraction File (PDF-2) Database Sets 1-88. Pennsylvania, ICDD: 2000. (CD-ROM).
- [30] PAIVA-SANTOS, C. O. Caracterização de Materiais pelo Método de Rietveld com Dados de Difração por Policristais, 2002. (Manual).
- [31] PRINCE, E. Mathematical aspects of Rietveld refinement in: YOUNG, R. A. (Ed.). The Rietveld Method. Oxford: Oxford University Press, 1995.
- [32] DE FLORIO, D. Z. Estudos de Sinterização e de Envelhecimento Térmico de Cerâmicas de Zircônia - Itria por Espectroscopia de Impedância São Paulo, 1998. 101 f Dissertação (Mestrado em Ciências - Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 1998.
- [33] NASCIMENTO, M. L. F. Condutividade elétrica de vidros de boratos, silicatos e silico-sulfatos de íons alcalinos São Carlos, 2000. 98 f Dissertação (Mestrado em Física). Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2000.
- [34] REZENDE, S. M. Materiais e Dispositivos Eletrônicos 2 ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004. 547 p.
- [35] GUERRA, J. DE LOS S. Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos São Carlos, 2004. 125 f Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de São Carlos, 2004.
- [36] JONSCHER, A. K. Dielectric Relaxation in Solids London: Chelsea Dielectrics Press., p. 380, 1996

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [37] RAMOS, A. Desenvolvimento do método do circuito equivalente para análise numérica de processos elétricos em tecidos biológicos Florianópolis, 2003. 150 f Tese Doutorado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.
- [38] CALLISTER JR., W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, pg 373, 2002.
- [39] ZHANG, J.; LEE, B. J. Am Ceram. Soc. 83, 2417, 2000.
- [40] GUERRA, J. DE LOS S. Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos São Carlos, 2004. 125. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de São Carlos, 2004.
- [41] LEE, B. W.; ABOTHU, I. R.; RAJ, P. M.; YOON, C.K.; TUMMALA, R. R.; Scrip. Mat. 54, p. 1231, 2006.
- [42] FREIRE, F. N. A.; SANTOS, M. R. P.; PEREIRA, F. M. M.; SOHN, R. S. T. M.; ALMEIDA, J. S.; MEDEIROS, A. M. L.; SANCHO, E. O.; COSTA, M. M.; SOMBRA, A. S. B.; Mater Electron, 20, 149, 2009.
- [43] ALVES, L. O. S. W.; NOBRE, M. A. L. Apostila de Materiais Dielétricos - Correlação: Propriedades e Defeitos, Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF, Departamento de Física, Química e Biologia – DFQB, Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Presidente Prudente, 2006.
- [44] MACDONALD, JR., Impedance Spectroscopy – Emphasizing solid materials and systems. John Wiley & Sons., New York, USA (1987).
- [45] SANTOS, Síntese e estudo das propriedades dielétricas dos compósitos cerâmicos $[(\text{Cr}_3/8\text{Fe}_5/8)\text{TiO}_3 - \text{CRFO}][\text{X}] - [\text{CaTiO}_3 - \text{CTO}][1-\text{x}]$ e $[\text{BiFeO}_3 - \text{BFO}][\text{x}] - [\text{CaTiO}_3 - \text{CTO}][1-\text{x}]$. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Ceará, 2009.
- [46] KYRITSIS, A.; PISSI P.; GRAMMATIKAKIS I. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 33, p. 1737 (1995)

APÊNDICE: PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO

Trabalhos diretamente ligados à Dissertação

- H. T. Girão; K. D. A. Sabóia; e A. S. B. Sombra – Propriedades Elétricas do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dopado com La_2O_3 Obtido por Reação de Estado Sólido – XXVII Encontro Físicos do Norte e Nordeste, ID: 347-3, 2009.
- H. T. Girão; K. D. A. Sabóia; e A. S. B. Sombra – Estudo das Propriedades Elétricas do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dopado com ZnO Obtido por Moagem de Alta Energia – XXVII Encontro Físicos do Norte e Nordeste, ID: 347-2, 2009.
- H. T. Girão; K. D. A. Sabóia; A. R. Carvalho; and A. S. B. Sombra - Multiferroic Properties Study of the Bismuth Ferrite added to Zinc Oxide or Lanthanum Oxide and Ferroelectric Properties of the Bismuth Titanate added to Zinc Oxide or Lanthanum Oxide Obtained by Solid State Reaction - XXXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, ID: 1002-1, 2009.
- H. T. Girão, K. D. A. Sabóia, M. R. P. Santos, R. T. Monteiro e A. S. B. Sombra - Estudo das Propriedades Ferroeletromagnéticas dos Compósitos de $[\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} (\text{BIT})]_x - [\text{BiFeO}_3 (\text{BFO})]_{1-x}$ Obtidos por Reação de Estado Sólido - XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, ID: 435-1, 2008.

Outros

- K. D. A. Sabóia, H. T. Girão, L. P. M. Santos, H. J. M. Soares, F. A. A. Aguiar – Modelo Simplificado para Simulação da Automontagem de Polímeros – XXVII Encontro Físicos do Norte e Nordeste, ID: 347-4, 2009.
- K. D. A. Sabóia, H. T. Girão, A. C. Ferreira, C. S. Sobrinho, J. W. M. Menezes e A. S. B. Sombra - Efeito da Relaxação em Dispositivos Acusto-Ópticos Sintonizáveis - XXVII Encontro Físicos do Norte e Nordeste, ID: 347-1, 2009.

APÊNDICE

- K. D. A. Sabóia; C. S. Sobrinho; A. C. Ferreira; W. B. Fraga; J. W. M. Menezes; H. T. Girão; A. S. B. Sombra - Optical Cryptography Under PPM/PAM Modulation Based in Short Optical Pulses in an Acoustic Optic Tunable Filter - XXXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, ID: 1002-2, 2009.
- K. D. A. Sabóia; A. C. Ferreira; J. W. M. Menezes; W. B. Fraga; G. F. Guimarães; H. T. Girão; C. S. Sobrinho e A. S. B. Sombra - Utilização de Filtro Acusto-Óptico Sintonizável como Codificador-Decodificador de Pulsos Ultracurtos - XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, ID: 436-1 2008.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)