

GENEVIÈVE KREIBICH PINHEIRO

**Propriedades dielétricas de compósitos de
PVA:BaTiO₃**

Florianópolis
2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
ELÉTRICA

Propriedades dielétricas de compósitos de
PVA:BaTiO₃

Dissertação submetida à
Universidade Federal de Santa Catarina
como parte dos requisitos para a
obtenção do grau de Mestre em Engenharia Elétrica

Geneviève Kreibich Pinheiro

Florianópolis 2010

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

P654p Pinheiro, Geneviève Kreibich
Propriedades dielétricas de compósitos de PVA:BaTiO₃
[dissertação] / Geneviève Kreibich Pinheiro ; orientador,
Carlo Requião da Cunha. -Florianópolis, SC, 2010.
75 p.: il., gráf., tabs

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Elétrica.

Inclui referências

1. Engenharia elétrica. 2. Titanato. 3. Bário. 4. Materiais
compostos. 5. Nanopartículas. 6. Dielétricos. I. Cunha, Carlo
Requião da. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica. III. Título.

CDU 621.3

Propriedades dielétricas de compósitos de PVA:BaTiO₃

GENEVIEVE KREIBICH PINHEIRO

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Elétrica, Área de concentração em Circuitos Integrados, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Santa Catarina.

Carlo Requião da Cunha, Ph. D.
Orientador

Roberto de Souza Salgado, Dr.
Coord. do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

Banca Examinadora:

Prof. Carlos Renato Rambo

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra

Prof. Valdir Soldi

**Dedico este trabalhaho as pessoas
mais importantes da minha vida e
que dispensam comentários,
Meu noivo e grande amor,
Tiago Jose da Silva
Meus pais,
Paulo Roberto Pinheiro
Heloisa Helena Kreibich
Minha irmã,
Stèphanie Kreibich Pinheiro**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Universidade Federal de Santa Catarina pelo espaço físico, a agência de financiamento Cnpq pelo apoio financeiro.

Gostaria de agradecer a minha mãe, pessoa que sempre me incentivou e a tornar tudo possível, ao meu pai que sempre me faz dar risada nos momentos mais difíceis, ao meu noivo Tiago que está sempre ao meu lado me ajudando e incentivando, a minha irmã Stèphanie, aos meus avós Max e Roswita que sempre me mimaram muito. Ao Professor Carlo Requião da Cunha, pela sua capacidade de orientação e pela confiança em mim depositada. Ao Professor Giuliano Estevam pela sua grande ajuda. Ao professor João Cardoso pela disponibilidade e ajuda nas análises de difração, aos laboratórios de química, ao Departamento de Farmácia, ao Laboratório de Circuitos Integrados pelas análises realizadas, ao INEP em especial ao Tiago, que me auxiliou nas análises ferroelétricas.

Aos amigos do GruDE que sempre tiveram boa vontade para me ajudar quando foi preciso, Luciana, Denize, Souza, Lohman, Souza, muito obrigada.

A todos os meus amigos que me apoiaram e que participaram da minha vida, este trabalho é dedicado a todos.

RESUMO

As partículas de titanato de bário foram preparadas utilizando o método de Sol-precipitação. Estas partículas foram incorporadas em uma matriz polimérica de poli (álcool vinílico) com intuito de obter um filme fino flexível. Foram feitos filmes com titanato de bário comercial e PZT para comparação. O material resultante foi caracterizado por difração de raio-x (XRD), determinação de tamanho de partícula e potencial zeta, espectroscopia de absorção na região do uv-visível, microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Resistividade, constante dielétrica, histerese ferroelétrica foram utilizadas para estudar como as propriedades elétricas do material dependem de vários parâmetros como temperatura, concentração, faixas de frequências entre outras.

Palavras-chaves: Titanato de bário, compostos, nanopartículas, dielétricos.

ABSTRACT

Barium titanate particles were prepared using the sol-precipitation technique. The particulates were embedded in a polyvinyl alcohol matrix in order to obtain a thin flexible film. Films made with commercial barium titanate were compared with films made with PZT. The resulting material was characterized by X-ray diffraction (XRD), particle size and zeta potential, field emission scanning electron microscopy (FEG-SEM) and differential scanning calorimetry (DSC). Resistivity, dielectric constant, ferroelectric hysteresis were used to study how the electrical properties of materials depend on various parameters such as temperature, concentration, frequency bands and others.

Keywords: barium titanate, composites, nanoparticles, dielectrics.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1. OBJETIVOS.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1. DIELÉTRICOS.....	19
2.1.1. <i>Espectroscopia de dielétricos.....</i>	<i>23</i>
2.2. MATERIAIS FERROELÉTRICOS.....	24
2.3. ESTRUTURA CRISTALINA PEROVSKITA.....	29
2.4. CERÂMICAS FERROELÉTRICAS.....	31
2.4.1. <i>Titanato de bário.....</i>	<i>31</i>
2.4.2. <i>Titanato zirconato de chumbo.....</i>	<i>33</i>
2.5. COMPÓSITOS FERROELÉTRICOS.....	35
2.6. CONECTIVIDADE.....	38
2.6.1. <i>Conectividade 0-3.....</i>	<i>38</i>
2.6.2. <i>Conectividade 1-3.....</i>	<i>38</i>
2.7. RESPOSTA FERROELÉTRICA EM COMPÓSITOS.....	39
3. MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1. MATERIAIS.....	42
3.2. MÉTODOS.....	42
3.2.1. <i>Síntese do Titanato de Bário via Sol Precipitação.....</i>	<i>42</i>
3.2.2. <i>Preparação dos filmes compósitos.....</i>	<i>43</i>
4. CARACTERIZAÇÕES.....	46
4.1. CARACTERIZAÇÕES DAS PARTÍCULAS DE BTG, BT E PZT.....	46
4.1.1. <i>Difratometria de raios x (XRD).....</i>	<i>46</i>
4.1.2. <i>Tamanho de partículas e potencial zeta.....</i>	<i>47</i>
4.1.3. <i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....</i>	<i>47</i>
4.1.4. <i>Espectroscopia de absorção na região do uv-visível (UV-vis).....</i>	<i>48</i>
4.1.5. <i>Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG- SEM).....</i>	<i>47</i>

4.2. CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES	
COMPÓSITOS.....	49
4.2.1. <i>Determinação do teor de inorgânico na matriz polimérica.....</i>	<i>49</i>
4.2.2. <i>Determinação da constante dielétrica e tangente de perdas.....</i>	<i>49</i>
4.2.3. <i>Determinação da resistividade através do método de Van der Pauw.....</i>	<i>50</i>
4.2.4. <i>Histerese Ferroelétrica.....</i>	<i>52</i>
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54
6. CONCLUSÕES E TRABALHOS	
FUTUROS.....	68
REFERÊNCIAS.....	70
PUBLICAÇÕES.....	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig.1. Polarização do dielétrico.....	20
Fig.2. Faixa de frequências típicas de relaxação proveniente de diferentes mecanismos de polarização.....	23
Fig.3. Estrutura tetragonal polarizada na direção [100].....	25
Fig.4. Potencial característico de um poço duplo em função da posição do íon na direção da polarização espontânea.....	25
Fig.5. Estrutura romboédrica polarizada na direção [111].....	26
Fig.6. Cristal antipolar.....	27
Fig.7. Polarização de domínios ferroelétricos.....	28
Fig.8. Curva de histerese típica para materiais ferroelétricos.....	28
Fig.9. Estrutura cristalina do BaTiO ₃ em duas fases: (a) cúbica – acima da temperatura de Curie - fase paraelétrica e (b) tetragonal – abaixo da temperatura de Curie - fase ferroelétrica.....	29
Fig.10. Estrutura Perovskita do Tipo ABO ₃	31
Fig.11. Ilustração da estrutura perovskita tipo ABO ₃ para o PZT.....	34
Fig.12. Distorção da cela unitária à temperatura ambiente para o sistema PZT.....	35
Fig.13. Mobilidade dos cátions Zr ⁺⁴ ou Ti ⁺⁴ na cela cristalina. Plano {200} do PT expandido no eixo c.....	35
Fig.14. Possibilidades de conectividade em um sistema difásico.....	37
Fig.15. Conectividade série e paralela.....	37
Fig.16. Representação da curva de histerese ferroelétrica P-E para um material ferroelétrico ideal.....	40
Fig.17. Curvas de histerese típicas de vários tipos de cerâmicas ferroelétricas:(a) capacitor; (b) memória ferroelétrica; (c) relaxor, e (d) material antiferroelétrico.....	41
Fig.18. Fluxograma da Síntese do Titanato de Bário via Sol Precipitação.....	43
Fig.19. Filmes compostos de PVA:BTG em diferentes concentrações: 10, 20, 30, 40 e 50%.....	45

Fig.20. Filmes compósitos de PVA:BT em diferentes concentrações: 10, 20, 30, 40 e 50%.....	45
Fig.21. Filmes compósitos de PVA:PZT em diferentes concentrações: 10, 20, 30, 40 e 50%.....	45
Fig.22. Ponte RLC HP 4284A	50
Fig.23. Amostra utilizada pra medida de resistividade pelo método Van der Pauw. Os contatos são colocados nas bordas das amostras, que pode ter um formato aleatório	51
Fig.24. Osciloscópio Tektronix MSO 4034 e Fonte Agilent 33220A.....	52
Fig.25. Método Sawyer-Tower para medida da histerese ferroelétrica.....	53
Fig.26. Difratoograma de Raio-X das partículas de PZT.....	55
Fig.27. Difratoograma de Raio-X das partículas de BTG e de BT.....	55
Fig.28. Calorimetria exploratória diferencial das cerâmicas: BTG, BT e PZT.....	57
Fig.29. Absorbância em função do comprimento de onda da cerâmica BTG.....	58
Fig.30. Absorbância em função do comprimento de onda da cerâmica BT.....	58
Fig.31. Absorbância em função do comprimento de onda da cerâmica PZT.....	59
Fig.32. Fotomicrografia de: a-b) superfície das partículas de BTG; c-d) superfície das partículas de BT; e-f) superfície das partículas de PZT.....	60
Fig.33. Média da tangente de perdas em função da frequência dos filmes compósitos de BTG.....	63
Fig.34. Média da tangente de perdas em função da frequência dos filmes compósitos de BT.....	64
Fig.35. Média da tangente de perdas em função da frequência dos filmes compósitos de PZT.....	64

Fig.36. Média da polarização remanescente e campo coercitivo em função da concentração dos filmes compósitos de BTG...66

Fig.37. Média da polarização remanescente e campo coercitivo em função da concentração dos filmes compósitos de BT.....67

Fig.38. Média da polarização remanescente e campo coercitivo em função da concentração dos filmes compósitos de PZT....67

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Descrição da composição dos filmes compósitos	44
Tabela 2 - Tamanho de partículas, PDI e Potencial Zeta.....	56
Tabela 3 - Medidas de comprimento de onda e band gap das cerâmicas piezoelétricas.....	57
Tabela 4 - Percentual de incorporação de inorgânico na matriz polimérica.....	61
Tabela 5 - Valores das constantes dielétricas dos filmes compósitos.....	62
Tabela 6 - Resistividade dos filmes compósitos de BTG em diferentes temperaturas.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS

BT -Titanato de bário comercial

BTG -Titanato de bário produzido no laboratório LAMATE

BaTiO₃ -Titanato de bário

BaCO₃ -Carbonato de bário

BaCl₂ -Cloreto de bário

DSC -Calorimetria diferencial de varredura

E -Campo elétrico

E_c -Campo Coercitivo

EtOH -Etanol

FEG-SEM -Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

XRD -Difração de raio-x

NaOH -Hidróxido de sódio

P -Polarização

PDI -Índice de polidispersão

PVA -Poli (álcool vinílico)

PVDF Poli(fluoreto de vinilideno)

Pr -Polarização remanescente

PbTiO₃ -Titanato de chumbo

PbZrO₃ -Zirconato de chumbo

PZT -Titanato zirconato de chumbo

T_c -Temperatura de Curie

Ti -Titânio

TiCl₄ -Tetracloro de titânio

TiO₂ -Dióxido de titânio

UV-vis -Espectroscopia de absorção na região do UV-visível

XRD -Difratometria de raio-x

Zr -Zircônio

λ -Comprimento de onda

Capítulo I

1. INTRODUÇÃO

Ferroeletricidade em cristais é conhecida desde os trabalhos dos irmãos Curie em 1880^[1]. O titanato de bário (BaTiO_3) foi um dos primeiros materiais cerâmicos a apresentar propriedades ferroelétricas^[2]. Embora sejam conhecidos materiais cerâmicos com maiores atividades para a área eletrônica como o titanato zirconato de chumbo (PZT), o BaTiO_3 tem atraído muita atenção por ser um material livre de chumbo. Ademais, BaTiO_3 é um material importante para a indústria eletrônica, uma vez que sua alta constante dielétrica torna o material atrativo para armazenamento de energia.

Por outro lado, a flexibilidade e a resistência mecânica fazem dos polímeros materiais com melhor desempenho mecânico que as cerâmicas. Contudo, polímeros normalmente apresentam menor atividade piezo e piroelétrica e suas altas tangentes de perda e baixas figuras de mérito comprometem seu desempenho como sensores^[3].

Neste contexto dá-se início aos estudos em compósitos constituídos de polímeros e cerâmicas. Este tem como objetivo combinar as melhores propriedades dos dois materiais. É importante ressaltar que o desempenho do compósito não depende apenas das propriedades individuais de cada fase. Por este motivo, Newnham apresenta o conceito de conectividade, que foi utilizado para descrever a relação interfacial entre as fases, que são de grande importância para o controle do padrão

de fluxo elétrico, assim como das propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos^[4].

Os recentes desenvolvimentos em nanotecnologia permitiram um ajuste fino da conectividade de materiais compósitos^[5]. Através de ajustes da composição e homogeneidade destes materiais, foi possível, por exemplo, aumentar o campo de ruptura dielétrica de materiais dielétricos, bem como diminuir suas tangentes de perda^[6].

BaTiO₃ é tipicamente produzido por síntese termomecânica, o que resulta em aglomeração de partículas e alto diâmetro de particulado^[7,8]. Algumas rotas químicas^[9] têm sido utilizadas para reduzir o tamanho dessas partículas, tais como combustão^[10], sol-gel^[11], hidrotermais^[12] e o método de Pechini^[13]. Mais recentemente, a técnica de sol-precipitação tem sido usada para sintetizar partículas de tamanho nanométrico de BaTiO₃^[14]. Este método geralmente produz partículas não aglutinantes com um elevado grau de cristalinidade. Variações desta técnica como o uso de dopagem tem sido utilizadas para melhorar as propriedades piezoelétricas^[15].

1.1. OBJETIVOS

O objetivo deste estudo é estender o entendimento da manifestação dielétrica de compósitos flexíveis. Para realização deste estudo, foram fabricados filmes compósitos. Foi escolhida uma matriz de PVA que é um polímero flexível, de fácil manipulação e atóxico e nanoparticulados de BaTiO₃ que é um material ferroelétrico de fácil obtenção e bem explorado na literatura. A fim de obter as caracterizações dos compósitos, foram feitos ensaios de difração de raios-X (XRD), determinação de tamanho de partícula e potencial zeta, microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Ensaios de espectroscopia do dielétrico foram utilizados para

estudar como as propriedades elétricas do material. Neste sentido, este trabalho continua no capítulo 2 discutindo a teoria abordada nessa introdução. O capítulo 3 mostrará com detalhes os materiais e métodos de obtenção do compósito. Já no capítulo 4 serão apresentadas as caracterizações obtidas e finalmente, conclui-se com a discussão final de resultados e apontando perspectivas.

Capítulo II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Dielétricos

Dielétricos são materiais que se polarizam e possuem a capacidade de armazenar energia elétrica devido ao deslocamento de cargas (polarização) na presença de um campo elétrico.

Capacitores^[16] são dispositivos elétricos que utilizam dielétricos entre condutores para armazenamento de energia. A carga armazenada em um capacitor é dada por:

$$Q=C.V, \quad \text{Eq. 2.1}$$

onde C é a capacitância do capacitor e V a tensão aplicada. A quantidade de carga Q para um dado valor de tensão aplicada é a soma dos dois componentes: Q_0 , que é a carga que existiria se as placas do capacitor estivessem separadas apenas pelo vácuo, e Q_d , que é a carga devida à polarização do dielétrico entre os elementos condutores:

$$Q= Q_0+ Q_d, \quad \text{Eq. 2.2}$$

Se um material contém moléculas polares, elas geralmente orientam-se aleatoriamente na ausência de campo elétrico aplicado. A aplicação de um campo elétrico poderá polarizar o material através da orientação dos momentos dipolares das moléculas polares conforme apontado na figura 1.

Quando uma diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos de um capacitor separados por um material dielétrico, as cargas dos átomos, moléculas e íons presentes no material vão sofrer orientação em resposta ao campo aplicado. Esse fenômeno é chamado de polarização dielétrica. A presença do material dielétrico, desta forma, aumenta a carga armazenada nas placas do capacitor. A esta capacidade de polarização atômica ou iônica dá-se o nome de polarizabilidade. A constante dielétrica (**K**), por outro lado é definida pela razão entre o campo elétrico que aparece devido ao deslocamento das cargas no dielétrico (**D**) e o campo elétrico aplicado (**E**). Em 1850, Rudolf Clausius e Ottaviano Mossotti deduziram que a constante dielétrica de um material está intimamente relacionada com a polarizabilidade dele através de uma relação que hoje leva seus nomes: Relação de Clausius-Mossotti^[57].

$$\frac{K - 1}{K + 2} = \frac{n \cdot \alpha}{3 \cdot \epsilon} \quad \text{Eq. 2.3}$$

Nesta expressão, n é a densidade de material polarizável e ϵ é a permissividade dielétrica do vácuo.

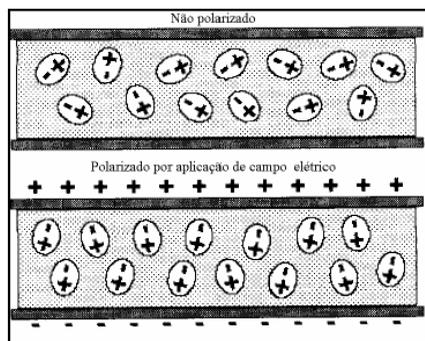


Fig.1. Polarização do dielétrico^[17].

Quando um potencial elétrico é aplicado entre os elementos condutores de um capacitor separados por um polímero, as cargas presentes neste material, na forma de íon ou moléculas, são deslocadas de acordo com a sua polaridade. Este fenômeno de polarização pode ser classificado de acordo com a sua natureza atômica ou molecular, nas seguintes categorias^[17]:

Polarização Eletrônica: Surge quando elétrons são deslocados de suas posições de equilíbrio em relação ao núcleo atômico e um momento de dipolo induzido é produzido.

Polarização Atômica: Outro tipo de polarização induzida, encontrada em moléculas formadas por dois átomos diferentes. A distribuição eletrônica nessas moléculas não é simétrica e desta forma, a aplicação de um campo elétrico externo causa um deslocamento de seus núcleos atômicos.

Enquanto as ressonâncias atômicas e eletrônicas originam-se de dipolos induzidos, existem muitos polímeros que possuem dipolos permanentes. Nestes podem ocorrer:

Polarização Dipolar: Proveniente da orientação de dipolos permanentes moleculares ou seguimentos de moléculas, sob a influência de um campo elétrico.

Polarização iônica: Resulta da migração de portadores de cargas de origem intrínseca ou extrínseca. Cargas migracionais intrínsecas são inerentes à cadeia polimérica e seus grupos funcionais. Estas dão origem a condução protônica e efeitos indutivos e de ressonância. Cargas migracionais extrínsecas são impurezas iônicas remanescentes dos vários processos de síntese dos componentes da formulação do polímero.

Outros dois aspectos devem ser levados em consideração no estudo dielétrico de polímeros. O primeiro é a polarização eletródica, resultante do acúmulo de íons na

interface polímero-eletrodo e o segundo trata da polarização interfacial, proveniente do acúmulo de cargas nas interfaces entre os componentes de sistemas heterogêneos, como os compósitos.

Se o potencial aplicado é alternado, os dipolos polarizados sofrerão uma reorientação para uma nova posição de equilíbrio a cada período de oscilação. No caso de polarização atômica e eletrônica, este processo ocorre de forma rápida, por isso são chamadas de polarizações instantâneas. Já para polarizações dipolares e iônicas, a reorientação molecular ou de segmentos moleculares envolve movimento cooperativo das cadeias poliméricas em um meio viscoso. Isto envolve a interferência da fricção de moléculas circundantes atrasando o processo e fazendo o equilíbrio ser atingido em um tempo relativamente longo.

Este fenômeno de reorientação é chamado de relaxação dielétrica, e o tempo requerido para o novo alinhamento é o tempo de relaxação (τ), e está relacionado com a estrutura molecular. Para um polímero não existe um único tempo de relaxação, mas vários, cada um correspondendo a dinâmica de um modo característico de movimento molecular.

Assim, cada mecanismo de polarização possui uma faixa de frequências onde uma dada relaxação pode ser detectada. De modo geral, polarizações instantâneas possuem tempos de relaxação extremamente curtos e frequências de relaxação características a partir de 10^{12} Hz. Relaxações dipolares permanentes são normalmente detectadas em frequências intermediárias, dependendo da complexidade molecular ou segmento de moléculas, grau de interligação e da viscosidade do meio. Relaxações devido a cargas migracionais predominam na região de baixas frequências típicas de relaxações dos diferentes mecanismos de polarização (Figura2)^[18].

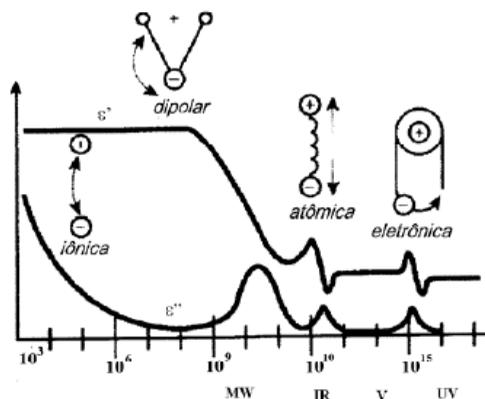


Fig.2. Faixa de frequências típicas de relaxação proveniente de diferentes mecanismos de polarização ^[18].

2.1.1. Espectroscopia do dielétrico

A constante dielétrica K é composta de uma parte real K' adicionada de outra imaginária K'' que representa a relaxação dos dipolos elétricos. Consequentemente, K'' representa perdas. Assim, podemos escrever $K = K' - j.K''$, onde j é a unidade imaginária no domínio complexo.

Considerando um capacitor de placas paralelas, sua capacitância pode ser obtida pela lei de Gauss e é dada por $C = K\epsilon_0 A/L$, onde ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo, A é a área das placas metálicas e L é a separação entre elas. Substituindo para a constante dielétrica, obtemos:

$$C = (K' - jK'') \frac{\epsilon_0 A}{L} \quad \text{Eq. 2.4}$$

Por outro lado, sabemos que a permitância de um capacitor no domínio frequência é dada por $Y = j\omega C$, onde ω é a frequência angular do sinal aplicado. Substituindo a expressão da capacitância obtemos:

$$C = \omega jK' \left(\frac{\epsilon_0 A}{L} \right) + \omega K'' \left(\frac{\epsilon_0 A}{L} \right) \quad \text{Eq. 2.5}$$

Esta, porém, é exatamente a expressão para um capacitor ideal $C_i = K'.\varepsilon A/L$ conectado em paralelo a uma condutância também ideal $G_i = \omega K''.\varepsilon A/L$. A condutância que aparece nesta expressão é dependente de K'' , e assim representa as perdas do dielétrico.

A tangente de perdas $\text{tg}(\delta)$ é definida como a parte imaginária da constante dielétrica K'' dividida pela sua parte real K' . Utilizando os valores deduzidos anteriormente, este valor é dado por:

$$\text{tg}(\delta) = \frac{LG_i}{\omega A \varepsilon_0} / \frac{LC_i}{A \varepsilon_0} = \frac{G_i}{C_i \omega} \quad \text{Eq. 2.6}$$

A tangente de perdas é interpretada sendo a razão da energia necessária para alinhar os dipolos e a corrente que vai sair por condução.

2.2. Materiais Ferroelétricos

Um material ferroelétrico é aquele que possui momento de dipolo permanente^[20]. Esse fenômeno foi descoberto em 1921^[21], quando Joseph Valasek estudava as propriedades dielétricas do Sal de Rochelle ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Valasek relacionou as propriedades dielétricas desse material com as propriedades ferromagnéticas do ferro. Ele observou uma histerese na curva de polarização por campo aplicado e uma temperatura de transição de fase ferro-paraelétrica, também denominada temperatura de Curie. Esse fenômeno foi chamado de ferroeletricidade em analogia ao ferromagnetismo.

O fenômeno da ferroeletricidade pode ser causado por uma assimetria na rede cristalina de um material ferroelétrico. Essa assimetria gera uma polarização espontânea no material cujo vetor polarização, pode ser invertido sob a ação de um campo elétrico externo conforme indicado na figura 3.

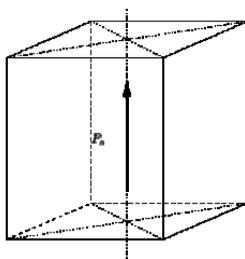


Fig.3. Estrutura tetragonal polarizada na direção [100] ^[21].

Essa assimetria ocorre quando um ferroelétrico, em sua fase não polar, a altas temperaturas, também chamada de fase protótipo, é resfriado e assume uma nova forma distorcida, assimétrica ou polar. Nesta fase, a posição de mínima energia não é mais a posição central da estrutura. Em vez disso, existem duas posições metaestáveis de mínimo e o íon apresenta um potencial de poço duplo conforme indicado na figura 4. Essas duas posições resultam em um dipolo elétrico permanente que pode ser reversível quando se aplica um campo elétrico externo.

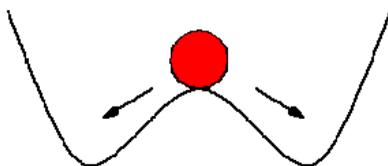


Fig.4. Potencial característico de um poço duplo em função da posição do íon na direção da polarização espontânea ^[21].

A polarização é definida como o momento de dipolo por unidade de volume:

$$\vec{P} = \frac{q}{V} \sum_i \vec{r}_i \quad \text{Eq. 2.7}$$

onde q é a carga do íon deslocado, r o deslocamento do i -ésimo íon e V o volume da célula unitária. A partir da polarização, quando aplicamos um campo elétrico podemos definir o deslocamento elétrico como:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad \text{Eq. 2.8}$$

Alguns materiais ferroelétricos apresentam mais de uma fase ferroelétrica. O BaTiO_3 por exemplo possui uma simetria cúbica a altas temperaturas, porém a temperatura ambiente ele se apresenta tetragonal, e a -80°C ele transita para uma simetria romboédrica, como indicado na figura 5. Essas transições de fase estruturais levam a diferentes direções de polarização espontânea e a diferentes valores de polarização em módulo.

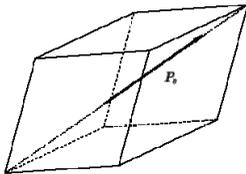
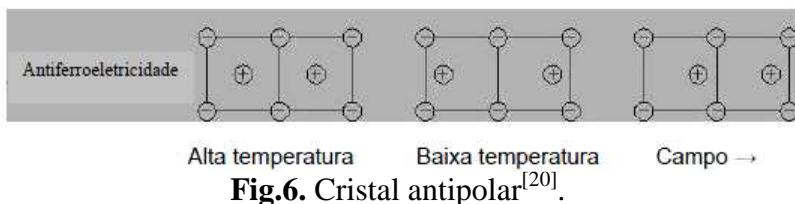


Fig.5. Estrutura romboédrica polarizada na direção $[111]$ [20].

Certos materiais apresentam uma fase muito perto da fase polar. Eles apresentam uma fase anti polar onde íons de celas unitárias adjacentes se polarizam em sentidos contrários, conforme indicado na figura 6. Quando esse material é submetido a um campo elétrico essa fase anti polar é invertida para uma fase ferroelétrica. Este fenômeno foi chamado de antiferroeletricidade e foi previsto primeiramente por Kittel em 1951 [20].



Materiais iônicos, por exemplo, são estáveis por causa das repulsões de curto alcance entre duas nuvens eletrônicas adjacentes. A existência ou não da ferroeletricidade é determinada por um balanço dessas repulsões de curto alcance, que favorecem a estrutura com simetria não ferroelétrica, e interações adicionais que devem estabilizar a fase ferroelétrica^[22].

Cohen e Krakauer^[23] usaram cálculos de primeiros princípios para investigar a ferroeletricidade no BaTiO_3 e no PbTiO_3 . Em ambos os materiais eles constataram que a hibridização, o resultado da interferência construtiva e destrutiva das funções de onda dos orbitais que constituem uma forte ligação com caráter direcional entre orbitais, dos orbitais O 2p e Ti 3d, é essencial para a distorção ferroelétrica. É interessante observar que para esses materiais o cátion B da estrutura perovskita é o Ti^{4+} , o que faz com que o estado d seja o primeiro nível de energia não ocupado, e tende a se hibridizar com os íons do estado 2 Op. Em contraste, a ocupação do orbital d é condição necessária para a existência de momentos magnéticos e conseqüentemente ordenamento magnético.

Se considerarmos um determinado volume de um cristal e não somente a célula unitária de um material ferroelétrico, percebemos que este volume está dividido em diversas regiões cada qual polarizada em uma direção aleatória. Essas regiões são chamadas de domínios ferroelétricos ou domínios de Weiss^[20]. Para polarizar esse volume é necessário aplicar um campo elétrico para forçar os domínios a se alinharem

paralelamente à direção do campo. Após sua remoção, uma polarização remanescente é mantida pelo material, como ilustrado a seguir:

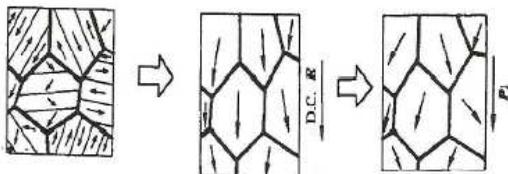


Fig.7. Polarização de domínios ferroelétricos^[20].

A ferroeletricidade é caracterizada principalmente pela curva de histerese da polarização do material em função da aplicação de um campo elétrico externo como mostrado na figura 8. Quando o campo elétrico é removido, uma polarização remanescente, P_r é observada. Para que haja reorientação dos entes responsáveis pelo efeito ferroelétrico, a amostra deve ser submetida a um campo elétrico mínimo capaz de romper a barreira de potencial. Esse campo é indicado na figura 8 como campo coercitivo (E_c). Uma vez que todos os entes estão alinhados com esse campo elétrico aplicado, a polarização de saturação é alcançada^[24].



Fig.8. Curva de histerese típica para materiais ferroelétricos^[24].

A base para a existência de ferroeletricidade reside sobre considerações estruturais de simetria. Um dos exemplo mais explorados de transformação, mostrado na figura 9, é o caso do BaTiO_3 , que possui temperatura de Curie de $-130\text{ }^\circ\text{C}$. Acima desse ponto, o BaTiO_3 perde suas características ferroelétricas tornando-se paraelétrico. Após este ponto a estrutura passa a ser cúbica sem apresentar mais mobilidade nos domínios ferroelétricos. Isto ocorre visto que o titânio na estrutura cúbica só possui uma posição e de baixa energia para movimentar-se. De 130 a $0\text{ }^\circ\text{C}$, a estrutura é tetragonal, onde suas propriedades ferroelétricas passam agir. O mesmo ocorre com o PZT a $T_c \sim 380\text{ }^\circ\text{C}$ [25].

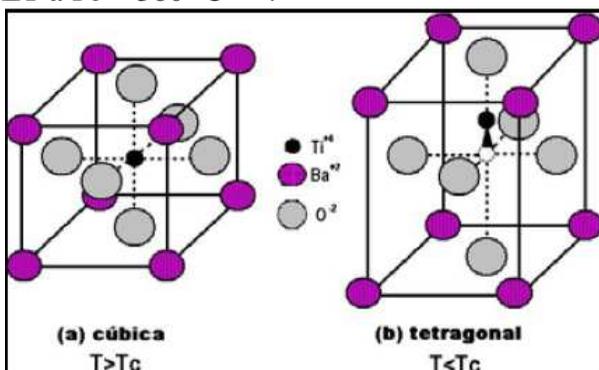


Fig.9. Estrutura cristalina do BaTiO_3 em duas fases: (a) cúbica – acima da temperatura de Curie - fase paraelétrica e (b) tetragonal – abaixo da temperatura de Curie - fase ferroelétrica [25].

2.3. Estrutura Cristalina Perovskita

A estrutura cristalina Perovskita é o nome da família de um grupo de materiais e nome do mineral de titanato de cálcio (CaTiO_3) que possui uma estrutura do tipo ABO_3 [26]. Cerâmicas tais como titanato de bário (BaTiO_3), titanato de chumbo (PbTiO_3), titanato zirconato de chumbo (PZT), titanato zirconato lantanato de chumbo (PLZT), niobato

magnésio de chumbo (PMN), niobato de potássio (KNbO₃), niobato, entre outros materiais apresentam estrutura do tipo ABO₃.

Na estrutura cristalina perovskita, os átomos bivalentes e trivalentes ocupam os sítios de uma rede cúbica simples. Em todos estes compostos o oxigênio se encontra em um estado de valência -2, e o íon trivalente em valência +3, enquanto a proporção do íon bivalente regula a fração relativa.

A distorção da estrutura perovskita está governada pelo fator de Goldsmith “*t*” que mede o grau de desvio da simetria cúbica (*t*=1) e se define como:

$$t = \frac{d_{A-O}}{d_{B-O} \cdot \sqrt{2}} = \frac{\langle r_A \rangle + r_O}{(\langle r_B \rangle + r_O) \cdot \sqrt{2}} \quad \text{Eq. 2.9}$$

Onde d_{A-O} é a distância entre o íon que ocupa o sítio A da estrutura e o oxigênio mais próximo. Estas distâncias são calculadas realizando a soma dos raios iônicos para coordenação 9 ou 12 no caso dos cátions do sítio A e coordenação 6 para o B^[27].

Como é de se esperar, as distâncias interatômicas dependem da temperatura e pressão, mas o link A-O, em geral tem um coeficiente de expansão térmica maior e mais comprimido que o link B-O, o que induz que $dt/dT > 0$ e $dt/dP < 0$.

No caso em que o átomo que ocupa o sítio A seja pequeno, os oxigênios tendem a se mover para o centro da célula, reduzindo d_{A-O} e induzindo uma diminuição do fator de tolerância, $t < 1$, e aumentando o ângulo de tilting. Em geral os valores de *t* são na faixa de $0,8 < t < 1,1$ a estrutura perovskita é estável.

A classe de materiais cerâmicos cujos pertencem à estrutura cristalina perovskita é caracterizada por uma

“riqueza” de fenômenos e propriedades, ao qual estão incluídos, ferroeletricidade, piezeletricidade, piroeletricidade, altas constantes dielétricas, altas permissividades e propriedades ópticas e eletroópticas^[28].

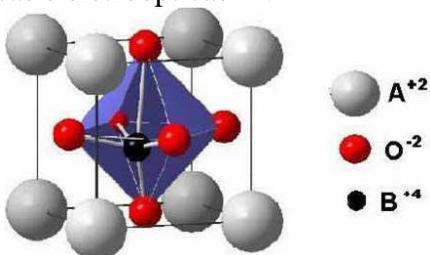


Fig.10. Estrutura Perovskita do Tipo ABO_3 ^[28].

2.4. Cerâmicas Ferroelétricas

2.4.1. Titanato de bário - $BaTiO_3$

O titanato de bário é um material usado na tecnologia de cerâmicas avançadas. Este foi o primeiro material cerâmico descoberto com propriedades ferroelétricas e atualmente tem sido usado como material base em uma série de aplicações, principalmente na área da eletrocerâmica^[29]. Dentre suas aplicações destacam-se termistores^[30], memórias dinâmicas de acesso randômico (DRAM), detectores infravermelhos^[31], transdutores piezoelétricos e piroelétricos^[32] e capacitores multicamadas^[33].

O titanato de bário é tradicionalmente obtido através de sínteses no estado sólido empregando uma calcinação de uma mistura de $BaCO_3$ e TiO_2 . Porém, para ocorrer esta reação é preciso uma mistura homogênea e uma reação de difusão acelerada. Para tal, é necessária que as temperaturas sejam na ordem de 1000 à 1200 °C, resultando em partículas de tamanho médio de 1 μ m^[8].

Para obtenção de partículas mais homogêneas e com maior área superficial é necessário a utilização de alguns métodos de síntese por via química como^[9]:

- Método por Combustão: é uma técnica em que reações exotérmicas processadas por uma fonte externa se tornam auto-sustentável e tem por resultado um produto em um curto período de tempo. É uma técnica fácil e rápida para produzir pós cerâmicos. Como vantagens destacam-se a simplicidade, o baixo custo e a homogeneidade. A formação dos pós é rápida o bastante para permitir a nucleação homogênea sem crescimento de cristal exagerado e aglomerado. Os pós apresentam geralmente certa porosidade e partículas irregulares^[10].
- Método Sol-Gel: é uma metodologia que se inicia com precursores moleculares, no qual as partículas cristalinas são obtidas via reação de polimerização baseada na hidrólise e condensação destes precursores moleculares e em baixas temperaturas. A decomposição do precursor ocorre levando à formação de partículas, geralmente de um sólido intermediário, formando um sol. Em seguida ocorre a formação de uma rede tridimensional destas partículas que aprisionam o solvente em seu interior formando assim o gel. Tipicamente, o gel é seco e decomposto para a formação do pó cerâmico. Com variações do método é possível obter corpos monolíticos, filmes, fibras, e materiais porosos^[11].
- Síntese Hidrotérmica: consiste em soluções aquosas homogêneas ou suspensões de precursores submetidas a tratamento térmico sob pressão, normalmente uma reação de transformação ou dissolução e reprecipitação

onde os pós cristalinos são obtidos no próprio tratamento hidrotérmico^[12].

- *Método de Pechini*: neste método de síntese química há formação de um quelato de cátions misturados (dissolvidos na forma de sais numa solução aquosa) através de um ácido hidroxicarboxílico. Diversos sais de cátions podem ser utilizados tais como cloretos, carbonatos, hidróxidos, isopropóxidos e nitratos^[13].
- *Método Sol-Precipitação*: Recentemente, este método foi desenvolvido para sintetizar nanopartículas de titanato de bário. O grande desafio é sintetizá-lo de forma não aglomerada, elevada pureza e alta cristalinidade. Esta rota não requer tratamento térmico do produto como a calcinação. Esta técnica é bastante semelhante ao processo sol-gel. No entanto, as nanopartículas de BaTiO_3 podem ser obtidas diretamente a baixas temperaturas e em condição alcalina forte^[14].

2.4.2. Titanato Zirconato de Chumbo - PZT

O Titanato Zirconato de Chumbo, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, conhecido como PZT, tem sido intensivamente estudado devido a suas propriedades piezoelétricas, utilizadas na confecção de transdutores ultra-sônicos, ressonadores, filtros, e detectores piroelétricos^[34].

A solução sólida do PZT pode ser obtida através de diversos processos de síntese que diferem pela natureza dos precursores utilizados. No entanto a metodologia de mistura de óxidos é a mais barata e industrialmente utilizada para síntese de pós de PZT. Existem também os processos químicos de síntese de PZT, destacando-se os métodos sol-gel, coprecipitação e Pechini que garantem maior homogeneidade na mistura dos cátions precursores possibilitando uma menor temperatura de síntese da fase cristalina. Estes pós obtidos a

menor temperatura possuem maior área superficial e maior homogeneidade. Os processos químicos diminuem a energia necessária para a formação da fase cristalina do PZT em relação ao processo convencional, já que este requer energia adicional utilizada para romper as estruturas dos óxidos precursores. A estrutura cristalina do PZT é apresentada na figura 11.

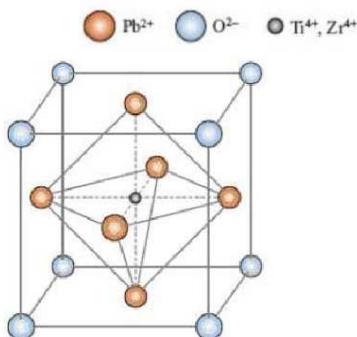


Fig.11. Ilustração da estrutura perovskita tipo ABO₃ para o PZT^[35].

Quando a estrutura perovskita apresenta Zr⁺⁴ no sítio (B), têm-se a fase ortorrômbica de PbZrO₃ (PZ). Já quando Ti⁺⁴ ocupa o referido sítio, têm-se a presença da fase tetragonal de PbTiO₃ (PT). No processo de formação da fase cristalina do PZT, quando a solubilidade da fase ortorrômbica na fase tetragonal atinge uma dada concentração, há uma redução na distorção tetragonal gerando uma fase romboédrica ferroelétrica^[36]. Na figura 12 é apresentado um diagrama de fases para misturas de PT e PZ.

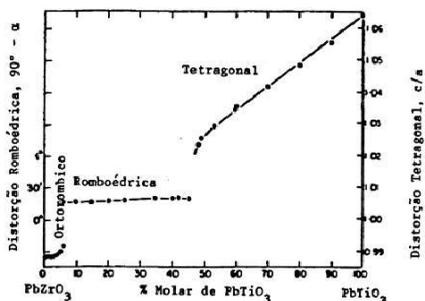


Fig.12. Distorção da célula unitária à temperatura ambiente para o sistema PZT^[35].

A piezoelectricidade do PZT pode ser explicada observando um esquema do plano (200) da estrutura tetragonal. Nesta estrutura, indicada na figura 13, nota-se que os cátions Zr^{+4} ou Ti^{+4} podem ocupar uma das duas posições no centro da célula.

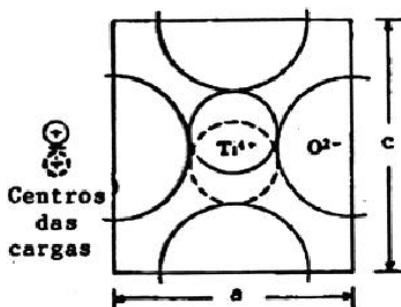


Fig.13. Mobilidade dos cátions Zr^{+4} ou Ti^{+4} na cela cristalina. Plano {200} do PT expandido no eixo c ^[35].

2.5. Compósitos ferroelétricos

Materiais compósitos são constituídos de uma fase predominante denominada matriz, que pode ser um polímero, metal ou vidro e uma fase secundária distinta. A utilização de

materiais compósitos vem sendo empregada há alguns anos, principalmente na área militar, espacial e aeronáutica.

A existência de piezoelectricidade em certos polímeros é conhecida há muito tempo^[36], porém a atividade piezoeétrica nesses polímeros é baixa, limitando sua utilização a interesses científicos.

Os polímeros ganharam espaço comercial a partir do trabalho publicado por Kawai em 1969^[37]. Neste trabalho, foi demonstrada a existência de polímeros sintéticos apresentando atividade piezo e piroelétrica quando submetidos a campos elétricos de alta intensidade. Devido a sua flexibilidade e maleabilidade os polímeros abriram uma grande possibilidade de aplicações até então limitadas às cerâmicas piezoeletricas.

Por apresentar maior flexibilidade e resistência mecânica, os polímeros piezoeletricos apresentam melhor desempenho que as cerâmicas, mesmo tendo menor atividade piezo e piroelétrica. Sua alta perda dielétrica e baixa figura de mérito, contudo, comprometem seu desempenho como sensor. O desempenho do compósito não depende das características individuais de cada fase. Por isto, foi desenvolvido o conceito de conectividade. Ele é utilizado para descrever a relação interfacial entre as fases que desempenha papel central para o controle do padrão de fluxo elétrico. Ademais, a conectividade também está relacionada com as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos^[38].

Nos compósitos de particulados cerâmicos em matriz polimérica, cada fase pode ser conectada em zero, uma, duas ou três dimensões^[39].

Em um sistema de duas fases podem-se ter dez diferentes combinações usualmente representadas por dois dígitos. Neste padrão, o primeiro dígito representa a conectividade do material disperso e o segundo, o da matriz. Desta forma temos: 0-0, 0-1, 0-2, 0-3, 1-1, 1-2, 1-3, 2-2, 2-3, e

3-3 que estão representadas na figura 14. Por exemplo, em um compósito 0-3 cerâmico/polimérico tem-se as partículas da fase cerâmica dispersas em uma matriz polimérica com conexão nas três dimensões. Outro importante exemplo é o do compósito 1-3. Esta conexão em geral apresenta elevado desempenho das propriedades elétricas, mas sua manufatura está normalmente associada a custos elevados^[38].

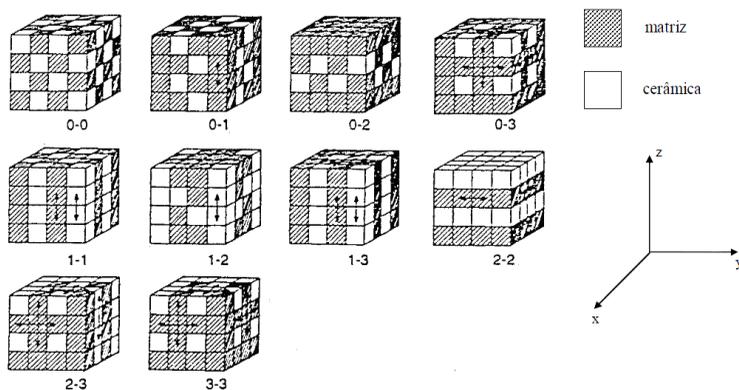


Fig.14. Possibilidades de conectividade em um sistema bifásico^[38].

A classificação de conectividade apresentada por Newnham não especifica a direção nem lugar onde ocorre a conectividade. Para compósitos bifásicos emprega-se o conceito de conectividade série e paralelo, conforme apresentado na figura 15^[40].

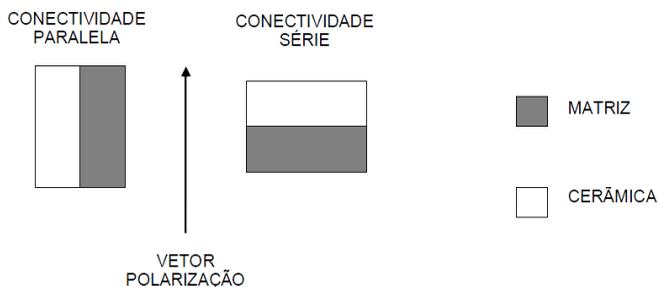


Fig.15. Conectividade série e paralela^[40].

2.6. Conectividade

2.6.1. Conectividade 0-3

As conectividades 0-3 e 1-3 são as mais comumente estudadas, embora por diferentes motivos. Das duas, a conectividade 0-3 é mais popularmente utilizada, pois sua fabricação é simples e de baixo custo. Por isto, compósitos com conectividade 0-3 foram os primeiros a serem produzidos^[41] e foi essa conectividade feita nesse estudo.

Compósitos piezoelétricos cerâmico/polimérico com conectividade 0-3 são constituídos de um material cerâmico imerso em uma matriz polimérica auto conectada nas três dimensões. O compósito 0-3 pode ser preparado através do agrupamento do material cerâmico a um polímero termoplástico aquecido até sua temperatura de fusão^[42]. Outro método utilizado é a adição do pó cerâmico ao polímero dissolvido em solvente adequado. Após a mistura o solvente é

evaporado e o compósito pode ser moldado em forma de filme por prensagem a quente.

Durante o processo de mistura podem ocorrer alguns problemas relacionados com a distribuição do pó cerâmico na matriz polimérica e a geração de bolhas de ar aprisionadas. Estes problemas podem interferir na polarização e nas propriedades elétricas do compósito.

2.6.2. Conectividade 1-3

Compósitos com conectividade 1-3 apresentam em geral alto desempenho em termos de propriedades piezoelétricas mas alto custo de fabricação^[43].

Compósitos 1-3 podem consistir de estruturas cerâmicas alongadas regularmente espaçadas com uma matriz polimérica orientada ao longo do eixo perpendicular a superfície do filme. Nestes compósitos os grãos cerâmicos devem ser grandes e alinhados paralelamente a matriz polimérica, pois devem tocar os eletrodos nas duas faces do compósito. Segundo Auld^[44] estes compósitos apresentam problemas de heterogeneidade devido a distribuição irregular dos pilares. Isto pode ocasionar ressonância e degradar a performance do compósito na utilização como transdutor ultra-sônico, por exemplo^[45].

A conectividade 1-3 é obtida a partir da organização de fios cerâmicos num molde que é preenchido pela matriz polimérica. O bloco pode ser seccionado de forma a se obter filme de espessura adequada. Este tipo de conectividade favorece a polarização do compósito, pois a fase cerâmica está em contato com os eletrodos nas duas faces do material^[46]. Outro método empregado é a injeção de material cerâmico em pasta dentro de um molde de plástico. O molde é levado ao forno obtendo-se um molde de cerâmica densificada. Este molde é então preenchido pela matriz polimérica, obtendo-se dessa forma compósitos com conectividade 1-3 a um custo reduzido.

2.7. Resposta ferroelétrica

A histerese ferroelétrica é uma curva de Polarização×Campo Elétrico (P - E) conforme mostrada na figura 16. P_r e E_c , na figura são denominados de polarização remanescente e campo coercitivo. A polarização remanescente é a quantidade de polarização que permanece quando o campo é removido e campo coercitivo é o campo elétrico necessário para causar a reversão da polarização remanescente previamente induzida^[47].

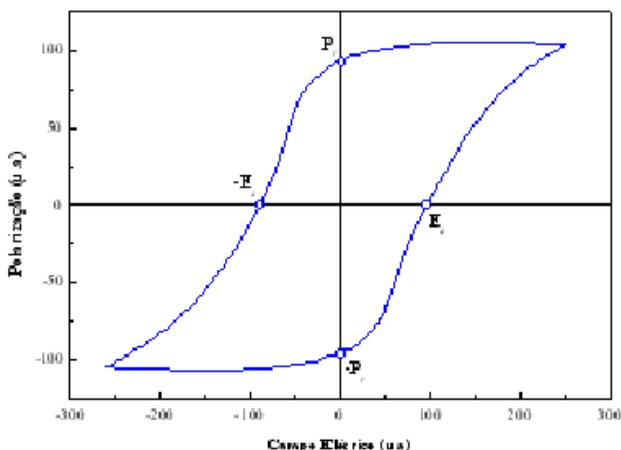


Fig.16. Representação da curva de histerese ferroelétrica P - E para um material ferroelétrico ideal^[47].

As curvas de histerese podem ser de vários tipos e formas e, semelhante a uma impressão digital, podem identificar o material de uma forma específica. A figura 17 apresenta algumas formas típicas para os ciclos de histerese. A curva em (a) representa um material dielétrico paraelétrico típico de um capacitor, a curva em (b) representa um ciclo

altamente não linear de baixo campo coercitivo típico de um material ferroelétrico, a curva em **(c)** representa um ciclo estreito não linear, característico de um material do tipo relaxor e a curva em **(d)** representa um ciclo duplo típico de não memória, obtido para um material antiferroelétrico.

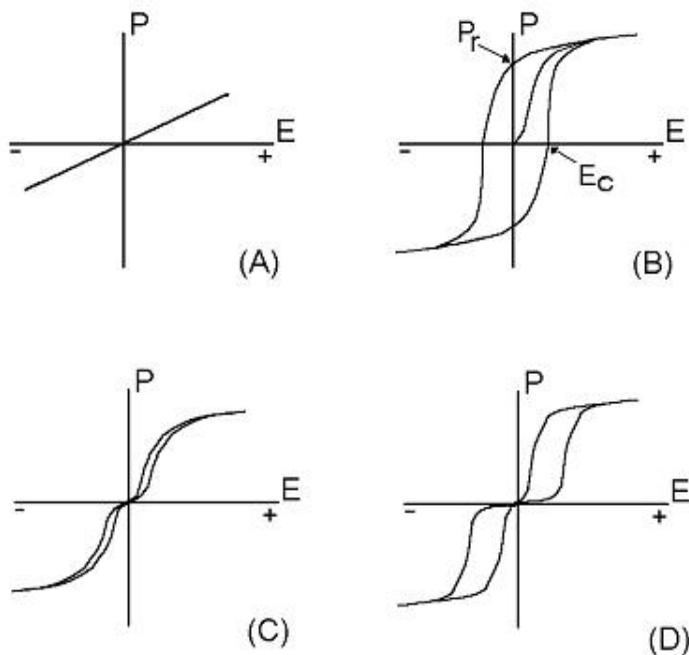


Fig.17. Curvas de histerese típicas de vários tipos de cerâmicas ferroelétricas:(a) capacitor; (b) memória ferroelétrica; (c) relaxor, e (d) material antiferroelétrico^[48].

Capítulo III

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Tetracloroeto de titânio (TiCl_4 – 99%) foi adquirido da Merck, etanol anidro (EtOH – 99,5%) e o cloreto de bário (BaCl_2 – 98%) foram adquiridos da Nuclear, hidróxido de sódio (NaOH – 97%) e poli (álcool vinílico) (PVA - 88% grau de hidrólise, 85,3 g / mol) foram adquiridos da Vetec. Titanato de bário (BaTiO_3) em pó foi adquirido da FJ Brodmann (Miami, E.U.A.). O Titanato zirconato de chumbo (PZT) foi adquirido da Bringer Corporation (Miami, E.U.A.). Todos os reagentes utilizados foram de grau pro-análise (PA-ACS) e não sofreram purificação adicional.

3.2. Métodos

3.2.1. Síntese do Titanato de Bário via Sol Precipitação

A técnica de sol-precipitação foi usada para sintetizar nanopartículas BaTiO_3 ^[14]. Em um procedimento típico, 10 mL de TiCl_4 foram adicionados a 20 mL de etanol absoluto sob agitação magnética à temperatura ambiente para formar uma solução gomosa amarelada (tetraetoxi de titânio). 10 mL de água deionizada (18 M Ω -cm) foram adicionados gota a gota a solução e essa mistura foi aquecida lentamente produzindo

uma solução transparente. A solução hidrolisada foi misturada com 70 mL de uma solução aquosa $0,385 \text{ mol.L}^{-1}$ de BaCl_2 mantendo a proporção de íons de titânio de bário em 1.005:1. A fim de parar a reação e precipitar as partículas, 220 mL de solução aquosa de NaOH 6 mol.L^{-1} foi adicionada lentamente à solução.

Logo depois deste procedimento, o produto obtido foi filtrado e lavado várias vezes com água deionizada e EtOH.

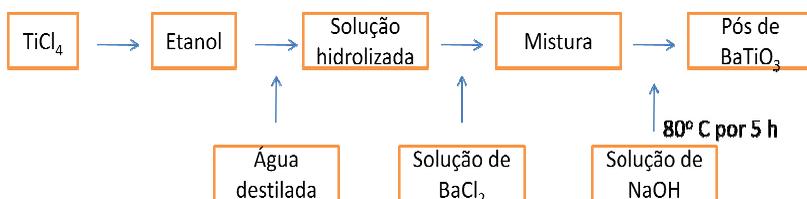


Fig.18. Fluxograma da Síntese do Titanato de Bário via Sol Precipitação.

3.2.2. Preparação dos filmes compósitos

Na elaboração de filmes compósitos, 6 g de PVA foram solubilizado em 100 mL de água deionizada sob agitação magnética a $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$. As amostras foram preparadas com diferentes concentrações de cerâmicas ferroelétricas (10 – 50 % em massa) e homogeneizadas na solução de PVA por 4 horas sob agitação magnética e banho ultrasônico. As suspensões obtidas foram vertidas em placas de Petri e secas por 48 h a temperatura ambiente. Os filmes compósitos obtidos são apresentados na tabela 1 e figuras 19-21.

Tabela 1. Descrição da composição dos filmes compósitos.

<i>Amostras</i>	<i>PVA</i>	<i>BTG</i>	<i>BT</i>	<i>PZT</i>
BTG 10%	6%	10%	-	-
BTG 20%	6%	20%	-	-
BTG30%	6%	30%	-	-
BTG 40%	6%	40%	-	-
BTG 50%	6%	50%	-	-
BT 10%	6%	-	10%	-
BT 20%	6%	-	20%	-
BT 30%	6%	-	30%	-
BT 40%	6%	-	40%	-
BT 50%	6%	-	50%	-
PZT 10%	6%	-	-	10%
PZT 20%	6%	-	-	20%
PZT 30%	6%	-	-	30%
PZT 40%	6%	-	-	40%
PZT 50%	6%	-	-	50%

Onde BTG é o titanato de bário sintetizado no LAMATE, o BT é titanato de bário comercial e o PZT é o titanato zirconato de chumbo comercial.



Fig.19. Filmes compósitos de PVA:BTG em diferentes concentrações: 10, 20, 30, 40 e 50%.



Fig.20. Filmes compósitos de PVA:BT em diferentes concentrações: 10, 20, 30, 40 e 50%.



Fig.21. Filmes compósitos de PVA:PZT em diferentes concentrações: 10, 20, 30, 40 e 50%.

Capítulo IV

4. CARACTERIZAÇÕES

4.1. CARACTERIZAÇÕES DA PARTÍCULAS DE BTG, BT E PZT

4.1.1. Difractometria de Raios X (XRD)

A análise de XRD foi realizada no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais, no Departamento de Física da UFSC. Utilizou-se um difratômetro de raios-X da marca *Rigaku Mini-Flex* com geometria $\theta - 2\theta$, Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,54056$ Å. A atribuição dos picos observados foi feita utilizando a base de dados JCPDS (cartões de identificação do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

Identificou-se a estrutura cristalográfica do material formado e o tamanho do cristalito. Utilizou-se o pó das partículas de BTG e BT assim como PZT.

Para estimar o tamanho médio do cristalito, utilizou-se da fórmula de Debye-Scherrer:

$$t = \frac{K\lambda}{B\cos(\theta)} \quad \text{Eq. 4.1}$$

onde t é o tamanho das particular em nanômetros, K é uma constante de ajuste entre 0.89 e 1.39, λ é o comprimento de onda utilizado pelo equipamento (1,54056 Å), B é a largura de

linha a meia altura do pico de difração de maior intensidade em radianos e θ é o ângulo de incidência do feixe de raios-X no pico mais intenso do difratograma.

4.1.2. Tamanho de partículas e Potencial Zeta

A análise foi realizada no Laboratório de Bioenergética e Bioquímica de Macromoléculas, no Centro de Ciências da Saúde da UFSC. O tamanho das nanopartículas foi determinado pelo Zeta Sizer (Nano ZS, Malvern Instruments, Malvern, UK) com base na técnica de espalhamento dinâmico de luz. O potencial zeta é um indicador de carga de superfície. Assim, esta técnica também estima a estabilidade das partículas na dispersão. As medidas foram realizadas com o princípio da mobilidade eletroforética em um campo elétrico. O índice de polidispersão (PDI), que é um número adimensional que indica a largura da distribuição de tamanho, com um valor entre 0 e 1 (sendo 0 para as partículas monodispersas) também foi obtida.

4.1.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise foi realizada no Laboratório de Controle de Qualidade, no Centro de Ciências da Saúde da UFSC. Foi utilizado um equipamento do modelo *DSC-50 Shimadzu*.

Foram feitas análises das partículas de BTG, BT e PZT para avaliar a estabilidade térmica das partículas. Aproximadamente 6 mg de amostra foram inicialmente aquecidos a $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em fluxo de nitrogênio de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ até próximo da temperatura de decomposição. Após a primeira corrida as amostras foram resfriadas com nitrogênio líquido e então uma segunda varredura foi realizada na velocidade de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A temperatura de transição foi calculada no ponto de

inflexão na linha base causada pela variação do calor específico da amostra.

4.1.4. Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível (UV-vis)

Os espectros eletrônicos nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda-19, no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia-UFSC.

As análises foram feitas por reflectância difusa em pastilhas de KBr (brometo de potássio).

Através desta técnica podemos avaliar o comportamento das partículas, calcular o bandgap e determinar o tamanho do cristalito das partículas..

Para a realização desta análise, foram preparadas as pastilhas contendo o KBr e o material em estudo (BTG, BT, PZT). Mediu-se a absorbância na faixa do espectro 200-500 nm. A energia de bandgap foi diretamente obtida através de $E = \hbar\omega$, onde \hbar é a constante de Planck e ω é a frequência da radiação dada por $2\pi c/\lambda$, onde c é a velocidade da luz e λ é o comprimento de onda. Em todas as medidas, foi considerado que os particulados continham suficientes células unitárias de tal maneira que pudéssemos tratá-los como *bulk*. Assim, o comprimento de onda utilizado foi o do início do pico de absorção.

4.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FEG-SEM)

A análise de FEG-SEM foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC. Foi utilizado um

microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo marca JEOL modelo JSM-6701F.

Para esta análise foram preparadas amostras a partir de partículas de BTG, BT e PZT em pó. As partículas foram solubilizadas em álcool isopropílico e dispersas em banho ultrasônico por 15 minutos. Logo em seguida as amostras foram gotejadas em um *stub* (suporte para análise) previamente limpo e aquecido a 100 °C. As amostras nos *stubs* foram recobertas com ouro para posterior análise.

4.2. CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES COMPÓSITOS

4.2.1. Determinação do teor de inorgânico na matriz polimérica

A determinação do teor de inorgânico na matriz polimérica foi realizada no Laboratório de materiais elétricos – LAMATE, no Departamento de Engenharia Elétrica da UFSC. Os filmes obtidos sem teor algum de umidade foram pesados e foram então levados a mufla (Formitec 1300) a 750 °C por 3 horas. O material inorgânico que restou da queima foi pesado e assim determinou-se o percentual de inorgânico no filme.

4.2.2. Determinação da Constante Dielétrica e Tangente de perdas

A determinação da constante dielétrica e tangente de perdas foi realizada no Laboratório de materiais elétricos – LAMATE, no departamento de Engenharia Elétrica da UFSC. Os filmes compósitos foram preparados em amostras de 1cm×1cm e metalizados em ambas as faces com cola prata. As capacitâncias dos filmes foram então medidas com uma ponte RLC HP4284 a 20 Hz. A constante dielétrica dos filmes foi

estimada considerando a expressão para um capacitor de placas paralelas:

$$K = \frac{C_p d}{\epsilon_0 A}, \quad \text{Eq. 4.2}$$

onde C_p é a capacitância paralela do filme, d é a espessura do filme, A é a área da seção metálica e ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo.

Juntamente com esta medida foi levantada a tangente de perdas dos filmes a diversas frequências, conforme figura 22.



Fig.22. Ponte RLC HP 4284^a

4.2.3. Determinação da resistividade através do método de Van der Pauw

A fim de verificar o comportamento eletrônico dos filmes, foram realizados ensaios de resistividade x temperatura. Estes ensaios foram feitos com a técnica de Van der Pauw para as quatro amostras em temperaturas variando de 23 °C até 80 °C. Em todos os casos, o micro ohmímetro HP modelo HEWLETT PACKARD 34420 A foi utilizado na configuração de quatro sondas. A determinação da resistividade foi realizada no Laboratório de materiais elétricos – LAMATE, no departamento de Engenharia Elétrica da UFSC.

Van der Pauw publicou um teorema que se aplica em medidas de resistividade de amostras com espessura uniforme

W e que tenham quatro contatos posicionados nas bordas, podendo ter uma forma arbitrária. Segundo o teorema:

$$R_{ABCD} = \frac{V_{AB}}{I_{CD}} \quad \text{Eq. 4.3}$$

Onde uma corrente elétrica I_{CD} é passada entre os contatos C e D e V_{AB} é a diferença de tensão medida nos contatos A e B (Figura 23). Van der Pauw também mostrou que a resistividade ρ do material de uma amostra pode ser calculada com a expressão:

$$\rho = \frac{\pi W}{\ln 2} \left(\frac{R_{ABCD} + R_{BCDA}}{2} \right) f(Q) \quad \text{Eq. 4.4}$$

Onde $Q = R_{ABCD}/R_{BCDA}$ e a função f assume os valores relacionados à simetria da amostra. Na prática, se mede as quatro combinações de resistência (R_{ABCD} , R_{BCDA} , R_{CDBA} , R_{DABC}), se calcula a resistividade para todas as combinações e se faz a média. Apesar da expressão acima ser válida para amostras com qualquer formato, é mais favorável se utilizar amostras simétricas. Neste caso, as quatro resistências devem ser iguais. Se as resistências diferirem por um fator entre 1 e 2, provavelmente é devido a algum problema nos contatos ou na uniformidade da amostra ^[56].

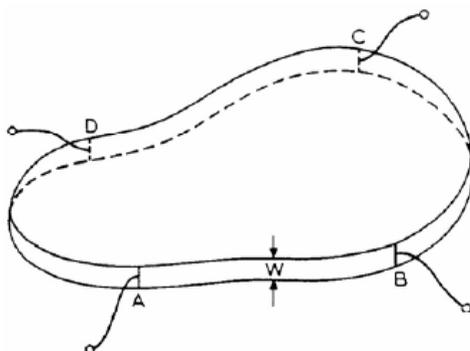


Fig.23. Amostra utilizada pra medida de resistividade pelo método Van der Pauw. Os contatos são colocados nas bordas das amostras, que pode ter um formato aleatório^[56].

A resistividade foi obtida através da medida de resistencia nos quatro pontos onde:

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad \text{Eq. 4.5}$$

Onde R é a resistência, ρ é a resistividade, l é a largura e A é a área da seção transversal.

4.2.4. Histerese ferroelétrica

A determinação do laço de histerese foi realizada no Laboratório Instituto nacional de eletrônica e potência – INEP, na Engenharia Elétrica da UFSC, as medidas de histerese ferroelétrica foram obtidas pelo método Sawyer-Tower^[49], cujo diagrama esquemático é representado na fig. 25.

As análises foram obtidas com a fonte de alta tensão, osciloscópio e o circuito de Tawer-Sayer onde se aplica tensão elétrica e mede-se a corrente através da amostra. As curvas de histerese foram obtidas à temperatura ambiente.



Fig.24. Osciloscópio Tektronix MSO 4034 e Fonte Agilent 33220A.

As amostras foram montadas como mostrado na figura 25. A polarização foi medida em função do campo elétrico quasi estático de 0,1 Hz a 10 V de tensão de pico na temperatura ambiente.

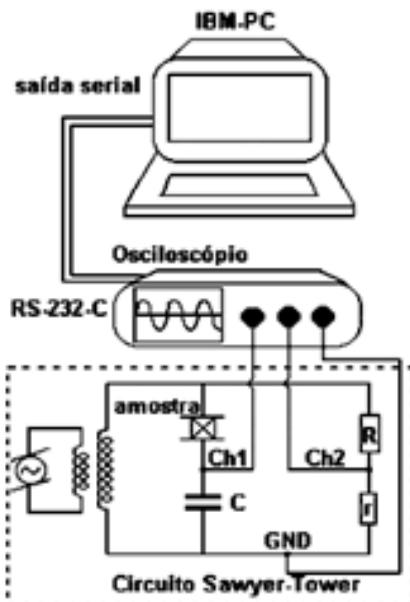


Fig.25. Método Sawyer-Tower para medida da histerese ferroelétrica^[49].

Capítulo V

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Analisando o difratograma de raios-X apresentado na figura 26, nota-se que o PZT é uma solução sólida das fases tetragonal e romboédrica. Devido à intensidade do pico de 100% da fase tetragonal, em $2\theta = 31,5^\circ$ ser mais intenso que o pico de 100 % da fase romboédrica pode-se afirmar que existe maior concentração da fase tetragonal. A coexistência dessas fases pode influenciar as características elétricas dos filmes compósitos elaborados com PZT. Esta estrutura formada é favorável a um bom desempenho piezoelétrico, já que as fases tetragonal e romboédrica são ferroelétricas^[50]. Essa amostra não tem agentes contaminantes como o óxido de chumbo (PbO).

Embora BaTiO_3 possa ser encontrado em várias formas cristalográficas^[51], o difratograma na figura 27 indica a formação de fase tetragonal. A ausência dos picos de difração em (111) e (210) pode sugerir que as partículas não foram totalmente cristalizadas. Estes resultados não indicam a presença de carbonato de bário, rutilo ou quaisquer outras impurezas que são comuns nas sínteses de BaTiO_3 ^[52].

Os tamanhos de cristalito ficaram em 34,22 , 29,88 e 23,90nm para as partículas de BTG, BT e PZT respectivamente.

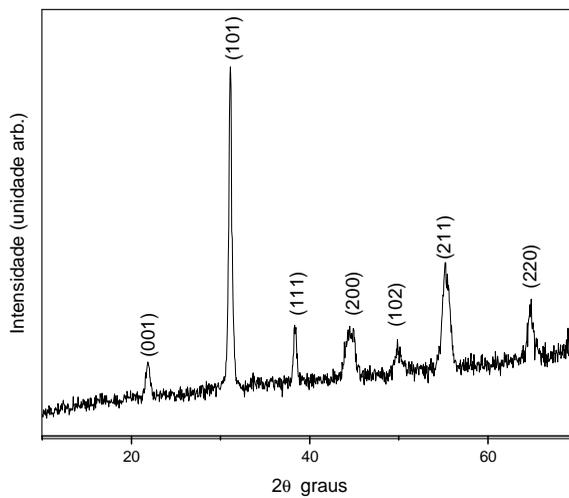


Fig.26. Difratoograma de Raio-X das partículas de PZT.

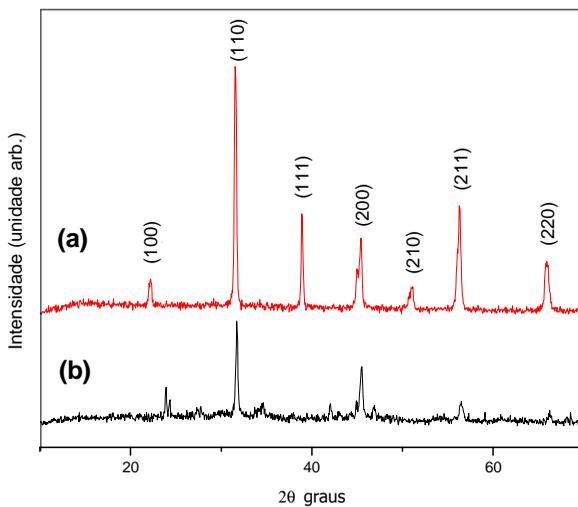


Fig.27. Difratoograma de Raio-X das partículas de BTG (b) e de BT (a).

A tabela 2 apresenta os valores medidos para os parâmetros descritos no tópico 4.1.2 para as suspensões de BTG, BT e PZT em água.

As medidas de potencial zeta para BTG e BT indicam partículas monodispersas ($PDI = 0,1$) com um tamanho médio de 1 μm . No entanto, o potencial zeta encontrado foi na faixa de 5,3 mV, o que indica que as partículas medidas são agregados de partículas menores. Já as medidas em PZT indicam também partículas monodispersas, porém não tanto quanto as partículas de BaTiO_3 . O tamanho médio ficou em 843 nm e o potencial zeta encontrado foi de -12,1 mV. Isto indica que as partículas de PZT em solução apresentam-se de maneira instável.

O potencial do zeta indica o grau de repulsão entre partículas adjacentes similarmente carregadas em uma dispersão. Partículas que são pequenas o bastante, de baixa densidade e com adição de um estabilizante produz potencial zeta elevado, indicando estabilidade. Quando o potencial zeta é baixo, a atração excede a repulsão e a dispersão quebra, gerando incipientes agregados e instáveis. Portanto, o BaTiO_3 encontra-se agregado na solução, mostrando que deve ser feito um tratamento nestas partículas com estabilizantes para evitar instabilidade. O PZT com seu potencial zeta um pouco maior mostrou ser um incipiente instável, mas não ao ponto de formar agregados como o BaTiO_3 .

Tabela 2. Tamanho de partículas, PDI e Potencial Zeta.

<i>Partículas</i>	<i>Tamanho das partículas (nm)</i>	<i>Índice de polidispersão (PDI)</i>	<i>Potencial zeta (mV)</i>
BTG	1182,0	0,091	5,62
BT	962,2	0,104	5,34
PZT	843,0	0,273	-12,1

O termograma apresentado na figura 28 mostra estágios de decomposição para as partículas de BaTiO₃ e PZT. A transição tetragonal-cúbica em titanato de bário é vista nos picos endotérmicos em 501 K (BTG) e em 488 K (BT).

Para a amostra de PZT há um pico endotérmico em 522K indicando o valor da temperatura de Curie (temperatura de transição de fase).

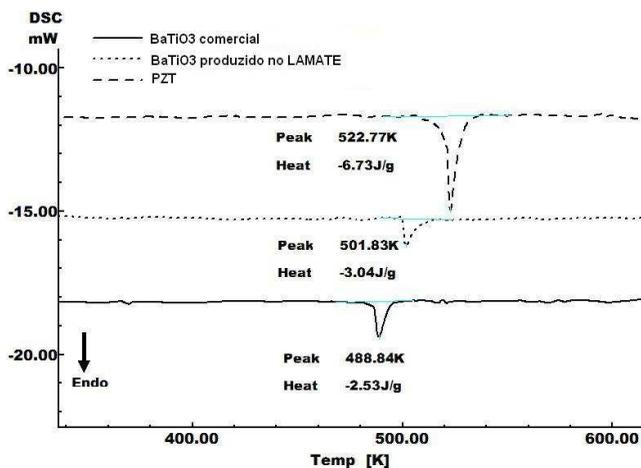


Fig.28. Calorimetria exploratória diferencial das cerâmicas: BTG, BT e PZT.

Os band gaps são apresentados na tabela abaixo, os resultados obtidos mostram que as partículas apresentam uma certa condutividade o que corrobora com o grau de percolação que aparece nos gráficos de tangente de perdas.

Tabela 3. Medidas de comprimento de onda e band gap das cerâmicas piezoelétricas.

<i>Partículas</i>	<i>λ (nm)</i>	<i>Band Gap(ev)</i>
BTG	405	3,06
BT	390	3,18
PZT	480	2,58

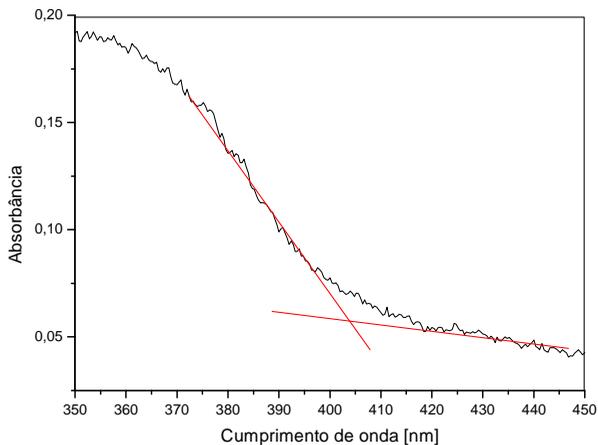


Fig.29. Absorbância em função do comprimento de onda da cerâmica BTG.

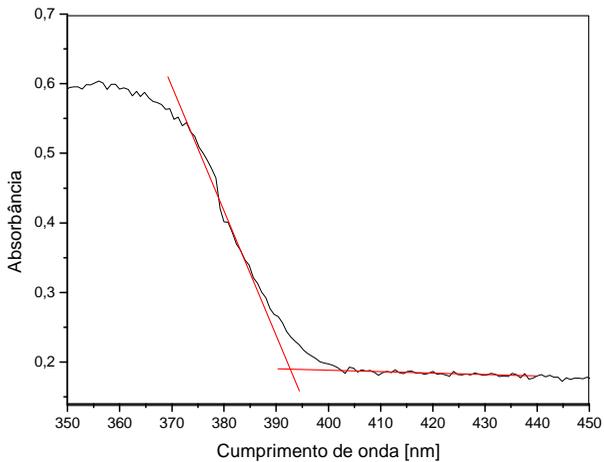


Fig.30. Absorbância em função do comprimento de onda da cerâmica BT.

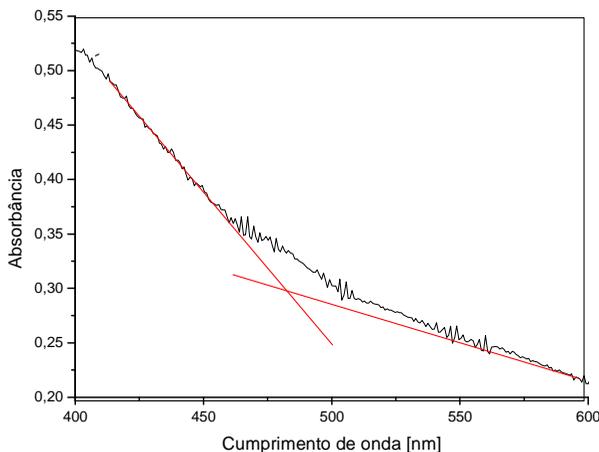


Fig.31. Absorbância em função do comprimento de onda da cerâmica PZT.

As micrografias apresentadas revelam as estruturas que vão desde a escala nanométrica até a escala sub-milimétrica, conforme ilustrado na figura 32. Embora estes resultados indiquem a presença de partículas nanométricas de titanato de bário, observamos que a técnica não é adequada para a produção de partículas de tamanho bem controlado atribuído na literatura^[14].

As figuras 32 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) revelam as morfologias da superfície do BaTiO₃ e PZT. De maneira geral as partículas ficaram entre 400 nm e 1µm. As imagens mostram que as partículas têm uma tendência natural de aglomeração, pelo fato de não possuírem na sua superfície dispersantes.

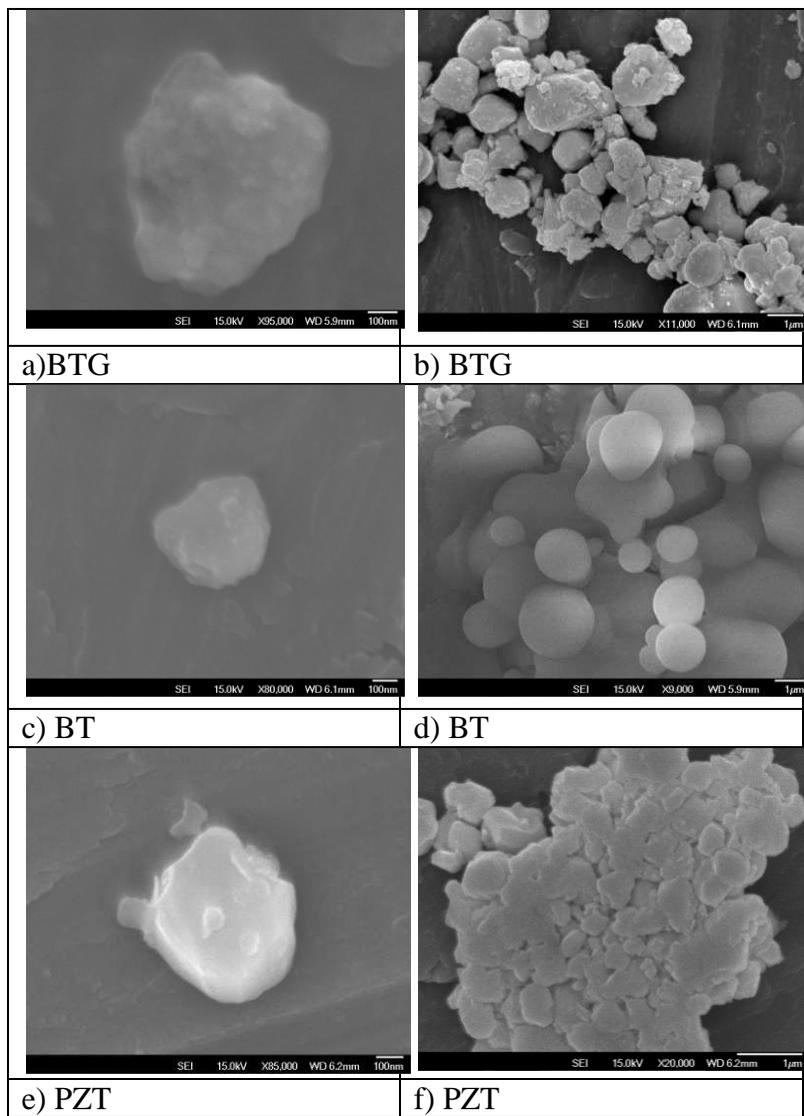


Fig.32. Eletromicrografia de: a-b) superfície das partículas de BTG; c-d) superfície das partículas de BT; e-f) superfície das partículas de PZT.

Foram preparados filmes compósitos de BTG, BT e PZT, com uma concentração de 10, 20, 30, 40 e 50%. Porém, estas são concentrações de partida, uma vez que nem todo material cerâmico é incorporado na matriz polimérica. Para determinar o percentual do material inorgânico incorporado foi feita queima da matriz polimérica.

A concentração de partida e a concentração real tiveram forte correlação ($>0,9$).

A tabela 4 mostra o conteúdo de partículas de BT, BTG e PZT real dos filmes compósitos.

Tabela 4. Percentual de incorporação de inorgânico na matriz polimérica.

<i>Compósito</i>	<i>% Incorporado</i>
BTG10	6,79±1,87
BTG20	15,93±2,14
BTG30	17,37±1,50
BTG40	24,19±3,00
BTG50	24,88±2,32
BT10	10,31±1,17
BT20	13,91±1,55
BT30	21,74±1,99
BT40	25,22±2,26
BT50	28,78±3,02
PZT10	8,82±1,97
PZT20	16,52±1,11
PZT30	19,67±2,47
PZT40	28,74±1,46
PZT50	31,82±2,89

*Técnica feita em triplicata.

A constante dielétrica dos filmes segue o conteúdo de partículas inorgânicas de forma quase linear, indicando que o mecanismo mais forte para a polarização dos compostos iônicos é causada pela adição dos particulados na matriz polimérica (PVA).

Com a relação de Clausius-Mossotti determinou-se qualitativamente a quantidade de material inorgânico polarizável e assim pôde-se afirmar que a relação entre quantidade de material polarizado e a concentração real dos filmes tem forte correlação ($r > 0,8$).

Tabela 5. Valores das constantes dielétricas dos filmes compósitos.

<i>Filmes compósitos</i>	<i>Constante dielétrica</i>	<i>n.x (quantidade de material polarizável/qualitativamente)</i>
BTG10	27,38±11,26	2,69
BTG20	60,42±19,77	2,85
BTG30	149,60±34,01	2,94
BTG40	197,00±36,58	2,95
BTG50	252,30±25,04	2,96
BT10	8,84±3,00	2,17
BT20	6,94±1,46	1,99
BT30	10,94±1,58	2,30
BT40	13,52±5,72	2,42
BT50	18,24±2,30	2,55
PZT10	8,36±2,93	2,13
PZT20	8,03±2,89	2,10
PZT30	6,32±0,54	1,92
PZT40	6,01±1,00	1,88
PZT50	6,35±0,34	1,92

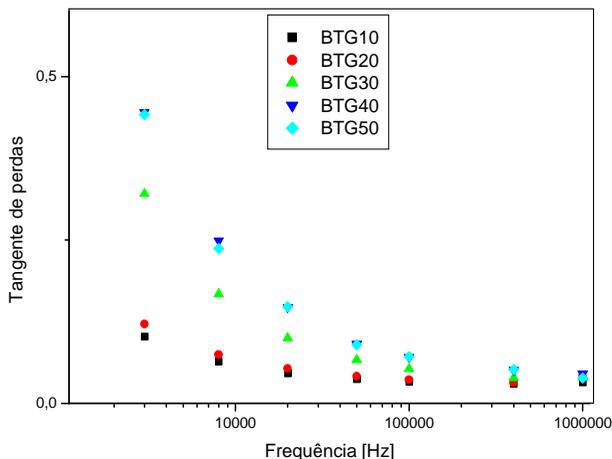
*Técnica feita em triplicata.

A tangente de perdas é a razão entre a energia necessária para alinhar os dipolos e a corrente que vai embora por condução. Nas figuras 33 – 35 é possível observar que houve uma grande perda dielétrica para diferentes concentrações de cerâmica, em especial o compósito com maior concentração. Com o aumento da concentração de BTG, BT e PZT, a tangente de perdas em baixas frequências também aumenta a

medida que as partículas começam a transportar corrente elétrica (aumenta a chance de percolação).

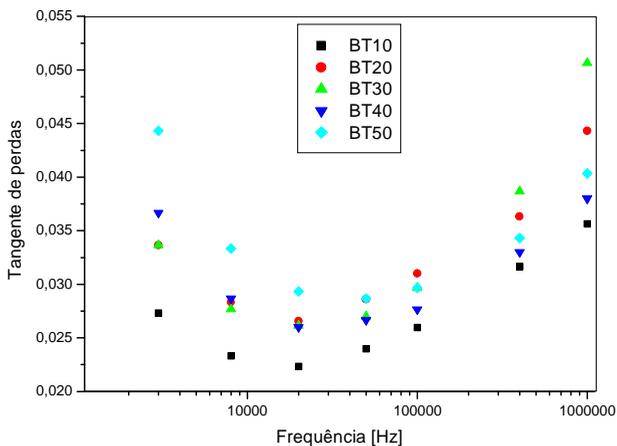
A matriz polimérica parece funcionar apenas como um suporte para as partículas de BTG, BT e PZT. O PVA não faz um papel forte no composto em relação as caracterizações eletrônicas.

Em todas as curvas há decaimento da tangente de perdas com o aumento da frequência. Isto é justificado pelo modelo de uma associação paralela da capacitância dielétrica e uma resistência indicando uma corrente de fuga. Porém em frequências mais elevadas, há um aumento na tangente de perdas dos filmes compostos de BT e PZT, esse fenômeno é denominado de Polarização de Maxwell-Wagner-Sillars, e acontece comumente em matérias como compostos, isso devido ao acúmulo de cargas na interface do material.



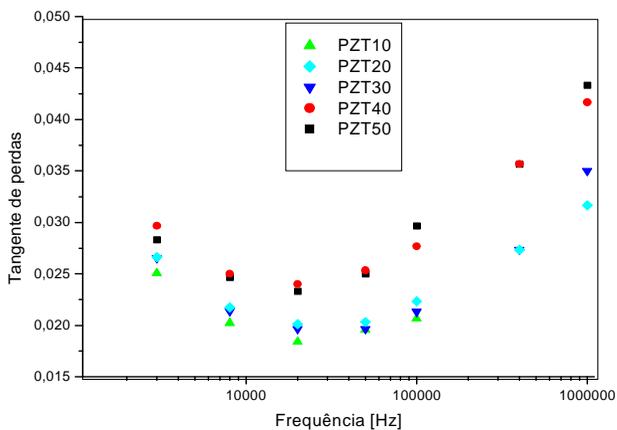
*Técnica feita em triplicata.

Fig.33. Média da tangente de perdas em função da frequência dos filmes compostos de BTG.



*Técnica feita em triplicata.

Fig.34. Média da tangente de perdas em função da frequência dos filmes compósitos de BT.



*Técnica feita em triplicata.

Fig.35. Média da tangente de perdas em função da frequência dos filmes compósitos de PZT.

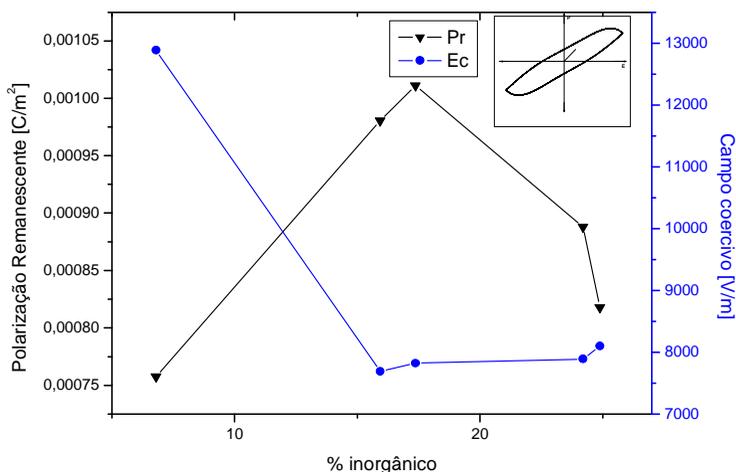
A fim de verificar o comportamento eletrônico dos filmes, foram realizados ensaios de resistividade x temperatura. Estes ensaios foram feitos com a técnica de Van der Pauw para as quatro amostras em temperaturas variando de 23 °C até 80 °C. Em todos os casos, o micro ohmímetro HP modelo HEWLETT PACKARD 34420A foi utilizado na configuração de quatro sondas. Os dados obtidos e mostrados na tabela 6 indicam primeiramente uma medida fora de escala a temperatura ambiente. Isto naturalmente se deve a uma resistividade elevada. Contudo, quando a temperatura é elevada há mais facilidade de alinhamento de dipolos com a tensão aplicada e observamos um ligeiro decréscimo de resistividade suficiente para ser detectado no ohmímetro. Como a variância de resistividade de cada amostra com a temperatura não passa de 0,55%, concluímos este acréscimo de temperatura é insuficiente para popular a banda de condução dos particulados ou o LUMO da matriz polimérica. Assim, os filmes apresentam caráter isolante a temperatura ambiente.

Tabela 6. Resistividade dos filmes compósitos de BTG em diferentes temperaturas.

<i>Filmes</i>	<i>Resistividade 23 °C/Ω.cm</i>	<i>Resistividade 40 °C/Ω.cm</i>	<i>Resistividade 60 °C/Ω.cm</i>	<i>Resistividade 80 °C/Ω.cm</i>
BTG10	Overload	3,41x10 ⁴	2,69 x10 ⁴	2,84 x10 ⁴
BTG30	Overload	2,67 x10 ⁴	2,83 x10 ⁴	2,67 x10 ⁴
BTG40	Overload	4,74 x10 ⁴	4,87 x10 ⁴	4,07 x10 ⁴
BTG50	Overload	3,67 x10 ⁴	3,27 x10 ⁴	4,18 x10 ⁴

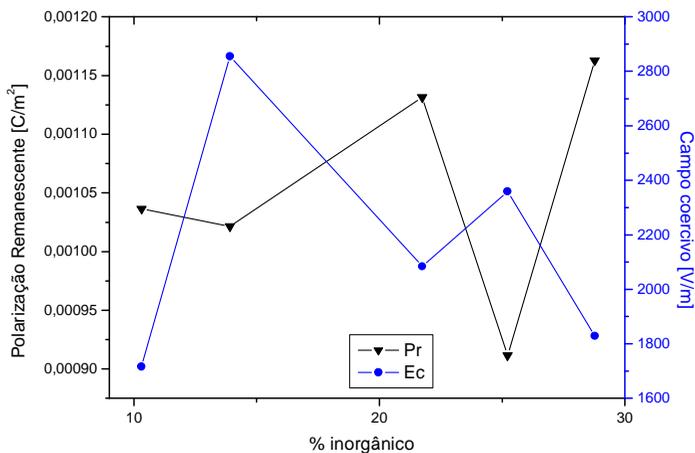
Curvas de histerese foram obtidas para os filmes com uma tensão máxima de 10 V, 0,1 Hz e a polarização remanescente e o campo coercitivo são mostrados nas figuras 36 - 38. Primeiramente no gráfico de %BT vx. Pr e Ec, verificou-se que houve fraquíssima correlação da concentração real com a Pr e o Ec, atribuímos isso ao polímero que não permitiu que o material inorgânico se polarizasse.

Já nos gráficos de BTG houve um aumento da Pr com o aumento da concentração, isso devido a tabela apresentada da constante dielétrica, que mostra que quanto maior a concentração de inorgânico no filme maior a polarização do mesmo, e o inverso ocorre em PZT, o que corrobora com a tabela da constante dielétrica apresentada.



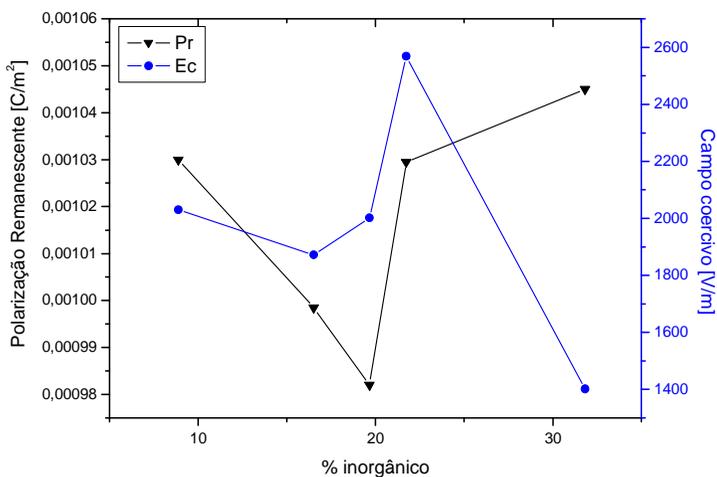
*Técnica feita em triplicata.

Fig.36. Média da polarização remanescente e campo coercitivo em função da concentração dos filmes compostos de BTG.



*Técnica feita em triplicata.

Fig.37. Média da polarização remanescente e campo coercitivo em função da concentração dos filmes compostos de BT.



*Técnica feita em triplicata.

Fig.38. Média da polarização remanescente e campo coercitivo em função da concentração dos filmes compostos de PZT.

Capítulo VI

6. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Com o difratograma de raios-X verificamos que o BTG tem formação de fase cristalina tetragonal, sem presença de impurezas. Porém, devido a ausência de alguns picos de difração atribui-se que as partículas não foram totalmente cristalizadas. Já o PZT é uma solução sólida da fase predominante tetragonal sem formação de agentes contaminantes.

As micrografias apresentadas no FEG-SEM revelam estruturas que vão desde a escala nanométrica até a escala sub-milimétrica. De maneira geral as partículas ficaram entre 400nm a 1 μ m. As imagens mostram que as partículas têm uma tendência natural de aglomeração. Isto é explicado pela ausência de dispersantes nas partículas. Corroborando o potencial Zeta mostra características de materiais instáveis e aglutinados. O tamanho das partículas ficou na faixa de 900 nm, comprovando que a técnica sol-precipitação não é adequada para síntese controlada de nanoparticulados de titanato de bário.

A análise de DSC mostrou picos endotérmicos que são referentes as transições de fase cristalinas, corroborando com a análise de XDR.

As partículas de BaTiO₃ produzidas por sol-precipitação têm um bandgap de 3,06 eV. Este número é um pouco mais alto que o valor da literatura. Este valor é atribuído a presença de partículas nanométricas.

A constante dielétrica dos filmes segue o conteúdo de partículas inorgânicas de forma quase linear, indicando que o mecanismo mais forte polarização dos compostos iônicos é causada pela adição dos cerâmicos ferroelétricos na matriz polimérica.

Através dos dados de resistividade, foi comprovado que os filmes apresentam caráter isolante, devido a sua alta resistividade, sendo que a mesma diminui com o aumento da temperatura devido a maior facilidade de alinhamento dos dipolos.

Nas curvas de tangente de perdas, há um decaimento da tangente de perdas com o aumento da frequência. No entanto, como a concentração de cerâmicos ferroelétricos é aumentada, a tangente de perdas em baixas frequências também aumenta a medida que as partículas começam a transportar corrente elétrica.

Na histerese ferroelétrica, observou-se que o gráfico de BT teve fraquíssima correlação como a Pr e o Ec. Já os gráficos de PZT e BTG corroboraram a análise de constante dielétrica.

Trabalhos Futuros

No desenvolvimento de nanopartículas de BaTiO₃ segundo o método sol-precipitação não foi possível de se obter partículas homogêneas, cristalinas e de tamanhos regulares. Assim, como trabalho futuro sugere-se o uso da técnica de microemulsão.

As propriedades piezoelétricas não foram fortemente detectadas nos materiais sintetizados. Assim, sugere-se a troca do polímero ou a incorporação de um polímero piezoelétrico como poli(flúoreto de vinilideno) (PVDF).

REFERÊNCIAS

- [1] CURIE, J.; CURIE, P. Développement, par pression, de l'électricité polaire dans les cristaux hémihèdres à faces inclinées. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, v.91, p.294-5, 1880.
- [2] MOULSON, A. J.; HEBERT, J. M.; *Electroceramics Materials – Properties Applications*. Chapman & Hall Ltd. p. 182-369, 1990.
- [3] WADA, Y. *Piezoelectricity and pyroelectricity in: electronic properties of polymers*. New York: J. Mort and G. Pfister, Wiley – New York, p. 109, 1982.
- [4] KAWAI, H. The piezoelectricity of poly (vinylidene fluoride). *Jpn. J. Appl. Phys*, v.8, n.2, p.975-976, 1969.
- [5] TUNCER, E.; SAUERS, I.; JAMES, D. R.; ELLIS, A. R.; DUCKWORTH, R. C. Nanodielectric System for Cryogenic Applications: Barium Titanate filled Polyvinyl Alcohol. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. v. 15, p. 236-242. 2008.
- [6] TUNCER, E.; DUCKWORTH, R. C.; SAUERS, I.; JAMES, D. R.; ELLIS, A. R., Dielectric Properties of Polyvinyl Alcohol Filled With Nanometer Size Barium Titanate Particles, *Conference on Electric Insulation and Dielectric Phenomena*, p. 225-7, 2007.
- [7] BEAUGER, A.; MUTIN, J. C.; NIEPCE, J. C.; Synthesis Reaction of Metatitanate BaTiO₃. *Journal Materials Science*, v.18, p. 3041-3046, 1983.
- [8] CASTRO, M. S.; BRZOZOWSKI, E.; Synthesis of barium titanate improved by modifications in the kinetics of the solid state reaction. *Journal of the European ceramic Society*, v.20, p.2347-2351, 2000.
- [9] WU, L.; CHURE, M.; WU, K.; CHANG, W.; YANG, M.; LIU, W.; WU, M., Dielectric Properties of Barium Titanate

Ceramics with Different Materials Powder Size, *Ceramics International*, v.35, p.957-960, 2009.

[10] ANURADHA, T. V.; RANGANATHAN, S.; MIMANI, T.; PATIL, K. C.; Combustion Synthesis of nanostructured barium titanate. *Scripta Materials*, v.44, p.2237-2241, 2001.

[11] KAVIAN, R.; SAIDI, A.; Sol-gel Derived BaTiO₃ nanopowders. *Journal of alloy and Compounds*, v. 468, p. 528-532, 2008.

[12] ZHOU, X.; ZHOU, J.; ZHOU, S.; LIU, Z.; MING, N.; HESSE, P.; BaTiO₃ Nanocrystals hidrothermal synthesis and Structural Characterization. *Journal or crystals growth*, v.283, p.553-562, 2005.

[13] PECHINI, M., Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same from a capacitor. U.S. Patent N^o. 3330697, 1967.

[14] GUANGNENG, F.; LIXIA, H.; XUEGUANG, H.; Synthesis of single-crystal BaTiO₃ nanoparticles via a one-step sol-precipitation route. *Journal of Crystal Growth*, v.279, p. 489–493, 2005.

[15] KUNDU, T. K.; JANA, A.; BARIK, P.; Doped Barium Titanate Nanoparticles, *Bulletin of Materials Science*, v. 31, n. 3, p. 501-5, 2008.

[16] OWEN, J., in *Comprehensive Polymer Science*, G. Allen and J.C. Benington, Editors, ch.21, Pergamon Press, Oxford, v. 2, 1988.

[17] MIJOVIC, J.; BELLUCI, F.; MONETTA, T.; NICODEMO, L.; MAIO, V., Impedance spectroscopy of reactive polymers. 4. An improved experimental procedure for measurement of effective resistivity, *Journal of Polymer Sciece*, v. 34, p. 1277-1280, 1996.

[18] <http://www.psrc.usm.edu/mauritz/dilect.html> `Dielectric Spectroscopy`.

[19] COLE, K. S.; COLE, R.H.; 1941, Dispersion and Absorption in Dielectrics, *J. Chem. Phys.*, v.9, p. 341, 1941.

[20] LINES, M. E.; GLASS, A. M., Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials Clarendon Press Oxford, 1977.

[21] VALASEK, J., Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt, Phys. Rev. v. 17, p. 475, 1921.

[22] HILL, N., J., Why are there so few magnetic ferroelectrics, Phys. Chem. B., v. 104, p. 6694-6709, 2000.

[23] COHEN, R. E.; KRAKAUER, H., Large calculated electron-phonon interactions in $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ Phys. Rev., v. 47, p. 1002-1015, 1993.

[24] SAFARI, A.; PANDA, R. K.; JANAS, V. F., Ferroelectric Ceramics: Processing, Properties & Applications, p. 1- 49, Rutgers University, Piscataway NJ 08855, USA, 2001.

[25] VANV LACK, L. H., Propriedades Elétricas e Magnéticas e suas Aplicações. Propriedades dos Materiais Cerâmicos, cap 10, USP – SP, Edgar Blücher LTDA, 1973.

[26] KISTLER, “The Piezoelectric Effect, Theory, Design and Usage”:http://www.globalspec.com/kistler/ref/tech_theory_text.htm

[27] SHANNON, R.D., Diffraction, Theoretical and General Crystallography Acta Cryst, v. 32, p. 751, 1976.

[28] KINGON I. .A.; DAVIS, F. R., Engineering Properties of Multicomponents and Mutiphase Oxides , in : Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses, v.4, p.758-74, 1991.

[29] MOULSON, A. J.; HEBERT, J. M.; Electroceramics: Materials – Properties – Applications. Chapman & Hall Ltd. p.182-369, 1990.

[30] BRZOZOWSKI, E.; CASTRO, M.S.; Conduction Mechanism of Barium Titanate ceramics. Ceramics International, v.26, p.265-269, 2000.

[31] SETTER, N.; WASER, R.; Electroceramic Materials. Acta materialia, v. 48, p.151-178, 2000.

- [32] BELL, A. J.; *Ferroelectrics: The role of ceramic Science and Engineering*. Journal of the European Ceramic Society, v.2, p.1307-1317, 2008.
- [33] SAKABE, Y.; *Multilayer Ceramic Capacitor*, Solid State and Materials Science, v.2, p.584-587, 1997.
- [34] GRAY R. B. U. S. Patent. 1949. 486.
- [35] JONA, F.; SHIRANE, G., *Ferroelectric Crystal*, New York, Pergamon Press, 1962, cap 4-5.
- [36] WADA, Y. *Piezoelectricity and pyroelectricity in: electronic properties of polymers*. New York: J. Mort and G. Pfister, Wiley – New York, 1982. 109p.
- [37] KAWAI, H. The piezoelectricity of poly (vinylidene fluoride). *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.8, n.2, p.975-976, 1969.
- [38] NEWNHAM, R. E.; SKINNER, D. P.; CROSS, L. E. Connectivity and piezoelectric/pyroelectric composites. *Materials Research Bulletin*, v.13, n.5, p.525- 536, 1978.
- [39] DAS-GUPTA, D. K. *Ferroelectric composites sensor materials*. *Materials Engineering*, v.10, n.1, p.97-125, 1999.
- [40] DIAS, C. J. M. M., *Ferroelectric composites for pyro- and piezoelectric applications*. 1994. 235f. Thesis (PhD) - School of Electronic Engineering and Computer Systems, University of Wales. Bangor. 1994.
- [41] FURUKAWA, T.; FUJINO, K.; FUKADA, E. *Electromechanical properties in the composites of epoxy resin and PZT ceramics*. *Jap. J. Appl. Phys.*, Japan, v.15, n.2, p.2119-2129, 1976.
- [42] DIAS, C. J. M. M. *Ferroelectric composites for pyro- and piezoelectric applications*. 1994. 235f. Thesis (PhD) - School of Electronic Engineering and Computer Systems, University of Wales. Bangor. 1994.
- [43] SAVAKUS, H. P.; KLICKER, K. A.; NEWNHAM, R. E. *PZT-epoxy Piezoelectric transducers: a simplified fabrication process*. *Mater. Res. Bull.*, v.16, n.3, p.677-680, 1980.

- [44] AULD, B.A.; WAND, Y.; Acoustic wave vibrations in periodic composites plates. IEEE Ultras. Symp., Texas, v.2, p.528-532, 1984.
- [45] AULD, B. A.; WANG, Y. Acoustic wave vibrations in periodic composites plates. IEEE Ultras. Symp., Texas, v. 2, p.528-532, 1984.
- [46] SMITH, W. A. The role of piezocomposites in ultrasonic transducers. IEEE Ultras. Symp, New York, v.12, n.5, p.755-766, 1989.
- [47] ZANETTI, S. M., Preparação e Caracterização de Filmes Finos Ferroelétricos de $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ e $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Obtidos por Método Químico. Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia –Universidade Federal de São Carlos, Fev. 2001.
- [48] HAERTLING, G. H., Ferroelectric ceramics: History and technology. J. Am. Ceram. Soc. v.82, p.797, 1999.
- [49] SAWYER, C. B.; TOWER, C. H. Rochelle salt as a dielectric. Phys. Rev., v.35, n.3, p.269-275, 1930.
- [50] SHIRANE, G.; HOSHINO, S., Crystal Structure of the Ferroelectric Phase in PbZrO_3 Containing Ba or Ti, Phys. Rev., v. 86, p. 248-249, 1952.
- [51] XU, Y. H.; Ferroelectric Materials and their Applications. Elsevier Science Publisher, The Netherlands, p. 152, 1991.
- [52] KUNDU, T. K.; JANA, A.; BARIK, P.; Doped Barium Titanate Nanoparticles, Bulletin of Materials Science, v. 31, n.3, p. 501-5, 2008.
- [53] ASARE, T.A., Fabrication and damping behavior of particulate BaTiO_3 ceramic reinforced copper matrix composites, Virginia, 2004.
- [54] YACOBI, B. G., Semiconductor materials: an introduction to basic principles. Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [55] KEIGO, S.; KAZUNORI, K., Optical Band Gap of Barium Titanate Nanoparticles Prepared by RF-plasma

Chemical Vapor Deposition. Jpn. J. Appl. Phys. v. 44, p. 2081-2082, 2005.

[56] van der PAUW, L. J. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. Philips Research Reports, Eindhoven, v. 13, p. 1-9, 1958.

[57] Introduction to Solid State Physics/Charles Kittel. - 7th ed. (ISBN 0-471-11181-3) Chapter 13.

PUBLICAÇÕES DURANTE O MESTRADO

Participações em eventos:

SBPMat. On the Electronic Properties of PVA: BaTiO₃ Nanostructured Composites. 2010 (Congresso)

SBQ. Partículas de Sulfeto de Zinco. 2009. (Congresso).

SBQ. Compósitos de PVA-ZnO com propriedades piezoelétricas. 2009. (Congresso).

SBQ-SUL. Preparação de Compósitos (PVA-ZnO) Piezoelétricos. 2008. (Congresso).

SBQ-SUL. Microscopia Eletrônica de Varredura de filmes de Quitosana/PVA e Nanopartículas de ZnO preparados em diferentes soluções ácidas. 2008. (Congresso).

SBQ-SUL. Síntese rápida de partículas de ZnS. 2008. (Congresso).

Artigo encaminhado:

PINHEIRO, G.K.; ESTEVAM, G.P., CUNHA, C.R., On the dielectric properties of PVA:BaTiO₃ composites. Química Nova.