

Ik05-018

Estudos de Espectroscopia de Impedância em cerâmicas não estequiométricas de CCTO Sinterizadas por meio da técnica de duas etapas controlada.

Uribe, J.O.(1); Gelfuso, M.V.(1); Thomazini, D.(1);

(1) UNIFEI;

Cerâmicas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) apresentam excelentes propriedades dielétricas a partir de metodologias simples de processamento. No entanto, nos últimos anos, têm-se desenvolvido novas técnicas de sinterização, buscando ter controle no tamanho e crescimento dos grãos de CCTO, a fim de produzir cerâmicas com constante dielétrica (?) elevada e baixos valores de dissipação dielétrica ($\tan\delta$). Nesta pesquisa, a partir de pós cerâmicos nanométricos, produzidos por método de coprecipitação, foi estudada a influência de alguns parâmetros de síntese e processamento nas propriedades dielétricas de cerâmicas de $\text{CaCu}_x\text{Ti}_y\text{O}_{12}$ ($x|y = 2,70|3,25$; $2,80|3,50$; $2,90|3,75$; $2,95|3,87$ e $3,0|4,0$). Corpos de prova a verde foram compactados uniaxialmente com a aplicação de uma pressão de 80 MPa em molde de aço. A técnica de sinterização em duas etapas (TS-2E) foi desenvolvida para favorecer o crescimento dos grãos durante a densificação das cerâmicas. A TS-2E consistiu de uma primeira etapa: 1150°C (T1) por 5h (t1), com taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, ao ar; e uma segunda etapa a 1100°C (T2) por 24h (t2), e taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ao ar. Estes parâmetros permitiram a exclusão da fase líquida da microestrutura, favorecendo o crescimento de grãos e a formação de máxima fração quantitativa de fase CCTO. As análises por difração de raios X (DRX) confirmaram a presença majoritária da fase CCTO, e discretos traços das fases secundárias CuO , TiO_2 e CaTiO_3 . Na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) se avaliou a presença da fase CuO e TiO_2 nos contornos dos grãos e a evolução do crescimento dos grãos de CCTO. Medidas de espectroscopia de impedância (EI), na faixa de frequência de 0,01 Hz a 5 MHz, a temperatura ambiente, mostraram que a cerâmica com maior tamanho médio de grão ($x|y[2,95|3,87]$) exibiu os maiores valores de $\tan\delta$ ($4,5 \times 10^{-4}$, a 1 kHz). As cerâmicas com as distribuições de tamanho de grão mais estreitas apresentaram os menores valores de $\tan\delta$ ($0,03$ a 1 kHz). A EI revelou a existência de mecanismos de relaxação, e permitiu associar o comportamento elétrico das cerâmicas simulados em circuitos paralelos R|C (ou R|CPE) conectados em série; podendo se diferenciar as contribuições resistivas do grão, contorno de grão e eletrodo. Foi utilizado um Potenciostato/Galvanostato (Metrohm Autolab), acoplado a um suporte (porta amostras) específico para caracterizações dielétricas. A simulação do comportamento elétrico permitiu analisar e ajustar as curvas de impedância através de diagramas de Nyquist. Diferentes mecanismos de polarização, em especial de Maxwell-Wagner, justificam o comportamento dielétrico desse material, um deles originado nas fronteiras de domínios interna nos grãos semicondutores, e nos contornos de grão (explicado pelo modelo IBLC). De acordo com este modelo, a colossal $\tan\delta$ do CCTO é decorrente da formação de camadas de barreiras capacitivas entre grãos semicondutores e contornos de grão isolantes na microestrutura, produzindo barreiras de potencial do tipo Schottky.