



**Universidade de
Aveiro**

Departamento de Física

2014-2015

**Joana Luísa Pereira
dos Santos**

**Compósitos de polímero-cerâmica para
condensadores incorporados**



**Universidade de
Aveiro**

Departamento de Física

2014-2015

**Joana Luísa Pereira
dos Santos**

**Compósitos de polímero-cerâmica para
condensadores incorporados**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para aprovação da dissertação de mestrado do 5º ano no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Física, realizado com orientação científica do Prof. Doutor Manuel Pedro Fernandes Graça, Investigador Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e coorientação do Prof. Doutor Filipe Amaral, Professor Adjunto da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Oliveira do Hospital, Instituto Politécnico de Coimbra.

“The only source of knowledge is experience.”

Albert Einstein

O júri

Presidente

Prof.ª Doutora Florinda Mendes da Costa

Professora Associada, Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Orientadores

Prof. Doutor Manuel Pedro Fernandes Graça

Investigador Auxiliar, Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Arguente

Prof.ª Doutora Maria da Conceição Paiva

Professora Auxiliar, Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho

Agradecimentos

Gostaria de endereçar em primeiro lugar, a minha gratidão aos meus orientadores Prof. Doutor Manuel Graça e Prof. Doutor Filipe Amaral pelo seu contributo na realização desta dissertação. Além da motivação e exímia orientação que recebi, agradeço a confiança que me foi depositada na realização deste trabalho que me permitiu adquirir novas competências quer de conhecimento quer a nível de manuseamento dos equipamentos.

Ao Centro de polímeros da Eslováquia, em especial al Prof. Doutor Zdenko Špitálský e ao Martin Prostedný, no âmbito do acordo entre a Portugal e a República Eslovaca de Cooperação Científica e Tecnológica subordinado ao tema “Compósitos de polímero-cerâmica para condensadores incorporados”, pela extrema hospitalidade que demonstraram para comigo, por todos os ensinamentos que me passaram, por toda a ajuda na preparação das amostras para esta dissertação bem como pela sua total colaboração na execução deste trabalho.

À Prof.^a Doutora Rosário Soares do Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro pelo auxílio e disponibilidade no tratamento dos resultados de difração e raios-X.

Ao Sr. Ivo e ao Sr. Miguel das oficinas do Departamento de Física da Universidade de Aveiro por toda a ajuda que prestaram para a realização deste trabalho.

Quero também salientar que foi com enorme prazer que ao longo destes três anos fiz parte do grupo de trabalho do Laboratório novos materiais e biosistemas. Aos elementos desse grupo, em especial ao Bruno Melo, Pedro Prezas, Sílvia Soreto e Ana Rodrigues agradeço o bom ambiente e ajuda que sempre me disponibilizaram durante este trabalho.

Agradeço também aos brilhantes amigos que tive o prazer de criar ao longo desta minha jornada académica sem esquecer a Carina Carvalho, Carina Ferreira, Patrícia Martins e Carlos Amorim, não só pelos apoios e pelos momentos de lazer, mas também pelas horas de estudo e partilha de ideias que existiram neste percurso.

A todos os meus amigos de Viseu, em especial à Ana Silva e Isabel Dias, que estão presentes “desde sempre” e que também contribuíram para que esta caminhada fosse realizada com boa disposição, incentivo e ambição para chegar ao fim.

Uma palavra de agradecimento muito especial a toda a minha família mais próxima, em especial à minha mãe Isabel Santos, ao meu irmão Luís Santos e ao meu padrinho Rui Loureiro por me proporcionarem a oportunidade de prosseguir a minha formação académica, por acreditarem sempre em mim e acima de tudo por serem excelentes exemplos na minha vida.

Por fim, um enorme agradecimento ao meu Pai António Santos e à minha madrinha Olga Pereira que infelizmente já não podem estar presentes para me verem terminar a jornada que me viram iniciar e que permanecerão eternos na minha mente e serão sempre fonte de inspiração, motivação e exemplos a seguir em todas as jornadas da minha vida, a quem sempre estarei eternamente grata por toda a educação que me transmitiram ao longo da vida e por fazerem de mim a pessoa que sou hoje.

Dedico esta dissertação ao meu pai, António Santos e à
minha madrinha, Olga Pereira. Para mim sempre serão
eternos.

Palavras-chave

Condensadores incorporados; placas de circuito impresso, Compósito; $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$; Copolímero estireno-isopreno-estireno; Sol-gel; Pechini modificado; Reação de Estado Sólido; Filmes; spin-coating; Método de arrastamento; Propriedades estruturais; Propriedades morfológicas; Propriedade dielétricas, Relaxações subvítreas.

Resumo

A necessidade de produção de dispositivos eletrônicos mais eficientes e a sua miniaturização tem sido um dos principais desígnios da indústria eletrônica. Assim surgiu a necessidade de melhorar o desempenho das designadas placas de circuito impresso, tornando-as simultaneamente mais flexíveis, com menos ruído, mais estáveis face a variações bruscas de temperatura e que permitam operar numa vasta gama de frequências e potências. Para tal, uma das estratégias que tem vindo a ser estudada é a possibilidade de incorporar os componentes passivos, nomeadamente condensadores, sob a forma de filme diretamente no interior da placa. Por forma a manter uma elevada constante dielétrica e baixas perdas, mantendo a flexibilidade, associada ao polímero, têm sido desenvolvidos os designados compósitos de matriz polimérica.

Nesta dissertação procedeu-se ao estudo do comportamento dielétrico e elétrico da mistura do cerâmico $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com o copolímero estireno-isopreno-estireno. Foram preparados filmes com diferentes concentrações de CCTO, recorrendo ao método de arrastamento, em conjunto com o Centro de Polímeros da Eslováquia. Foram também preparados filmes por *spin-coating* para as mesmas concentrações. Usaram-se dois métodos distintos para a preparação do pó de CCTO, reação de estado sólido e sol-gel. Foi realizada a caracterização estrutural (difração de raios-X, espectroscopia de Raman), morfológica (microscopia eletrónica de varrimento) e dielétrica aos filmes produzidos. Na caracterização dielétrica determinou-se o valor da constante dielétrica e das perdas para todos os filmes, à temperatura ambiente, bem como na gama de temperatura entre os 200 K e os 400 K, o que permitiu identificar existência de relaxações vítreas e subvítreas, e assim calcular as temperaturas de transição vítrea e energias de ativação, respetivamente. Foram realizados testes de adesão e aplicada a técnica de análise mecânica dinâmica para o cálculo das temperaturas de transição vítrea nos filmes preparados pelo método de arrastamento. Estudou-se ainda qual a lei de mistura que melhor se ajusta ao comportamento dielétrico do nosso compósito. Verificou-se que é a lei de Looyenga generalizada a que melhor se ajusta à resposta dielétrica dos compósitos produzidos.

Keywords

Embedded capacitors; Printed circuit boards, composite; $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$; Styrene-isoprene-styrene copolymer; Sol-gel; Pechini modified; Solid state reaction; Films; spin-coating; Method entrainment; Structural properties; Morphological properties; Dielectric property, Relaxations subvitreous.

Abstract

The need for production of more efficient electrical appliances and their miniaturization has been one of the main purposes of the electronic industry. In this context came the need to improve the performance of designated printed circuit boards, while making them more flexible, less noise, more stable in the face of sudden changes in temperature and in order to operate in a wide range of frequencies and powers. To this end, a strategy which has been studied is the possibility of incorporating passive components, including capacitors in the form of film directly inside the card. In order to maintain a high dielectric constant, low loss, associated characteristics to the ceramic while maintaining the flexibility associated with the polymer composite polymer matrix have been created. In this thesis we studied the dielectric and electrical behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic mixing with the styrene-isoprene-styrene copolymer. Films were prepared with different concentrations of CCTO using the entrainment method prepared in cooperation with the Slovakia polymers center. Films were also prepared by spin-coating in Aveiro for the same concentrations. Two different methods were used for the preparation of CCTO powder, solid state reaction and sol-gel. To the obtained films was made structural characterization (X-ray diffraction. Raman spectroscopy), morphological (scanning electron microscopy) and the dielectric characterization. In the dielectric characterization the value of the dielectric constant and losses for all films prepared at room temperature (300 K) was studied and the study at variable temperature (200K-400K) was used to determine whether or not the existence of relaxations subvitreous and vitreous and thereby calculate the glass transition temperatures and activation energies, respectively. Adhesion tests were made and the dynamic mechanical analysis technique applied to calculate the glass transition temperature in the films prepared in Bratislava. The best law mix that adapts to the behavior of our composite was studied being the generalized Looyenga the one that provides the best fit.

Conteúdo

Lista de tabelas _____	III
Lista de símbolos, abreviaturas e acrónimos _____	IV
Lista de figuras _____	V
Capítulo 1 - Introdução _____	1
1.1 – Motivação e objetivos _____	1
1.2 - Enquadramento teórico _____	2
1.2.1 - Placas de circuito impresso _____	2
1.2.2 - Compósitos de polímero-cerâmica _____	3
1.2.3 - Estrutura $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) _____	4
1.2.4 - Propriedades elétricas e dielétricas do CCTO _____	5
1.2.5 - Atuais modelos físicos explicativos para o comportamento dielétrico do CCTO _____	6
1.2.6 – Polímeros – breve introdução _____	6
1.2.7 - Leis de mistura _____	7
1.2.8 – Comportamento dielétrico em polímeros. _____	9
1.2.9 - Transição Vítea _____	10
1.2.10 - Métodos de preparação de CCTO _____	11
Capítulo 2 – Técnicas experimentais _____	13
2.1 - Preparação das amostras _____	13
2.1.1 - Formação do pó por Reação de estado sólido _____	13
2.1.2 - Formação do pó por Sol-Gel _____	13
2.1.3 - Limpeza dos substratos para deposição do pó dissolvido no polímero. _____	14
2.1.4 - Processo de spin-coating _____	14
2.1.5 - Processo de arrastamento _____	16
2.1.6 - Tratamentos térmicos _____	17
2.1.6.1 - Tratamentos térmicos para os pós por reação de estado sólido _____	17

2.1.6.2 - Tratamentos térmicos para os pós preparados por Sol-Gel _____	17
2.2 - Métodos de análise experimental _____	18
2.2.1 - Análise térmica diferencial (ATD) _____	18
2.2.2 - Difração de raios-X (DRX) _____	19
2.2.3 - Microscopia eletrônica de varrimento (SEM) _____	20
2.2.4 - Espectroscopia de Raman _____	21
2.2.5 - Análise mecânica dinâmica (DMA) _____	22
2.2.6 - Técnica de teste de adesão (Peel-off) _____	24
2.3 - Técnicas de caracterização elétrica _____	24
2.3.1 - Medição das propriedades dielétricas _____	24
2.3.2 - Cálculo da Energia de ativação E_a . _____	27
Capítulo 3 – Resultados e discussão _____	28
3.1 – Análise térmica diferencial (ATD). _____	28
3.2 - Difração de Raio-X _____	28
3.3 - Espetroscopia de Raman _____	29
3.3 - Microscopia eletrônica de varrimento (SEM). _____	31
3.4 - Análise das propriedades dielétricas _____	36
3.4.1 - Amostras preparadas por método de arrastamento (amostras A) _____	36
3.4.2 - Amostras preparadas por spin-coating usando pós obtidos por reação de estado sólido. _____	40
3.4.3 - Amostras preparadas por spin-coating usando pós obtidos por Sol-gel. _____	42
3.5 - Estudo das relaxações _____	44
3.5.2 - Amostras preparadas por spin-coating usando pós obtidos por reação de estado sólido _____	45
3.5.3 – Amostras preparadas por spin-coating usando pós obtidos por Sol-gel. _____	45
3.6 - Estudo das leis de mistura _____	46
Capítulo 4 – Conclusões e trabalhos futuros. _____	47
Referências _____	49

Lista de tabelas

- Tabela 1** - Aplicações e propriedades dos condensadores.
- Tabela 2** – Tabela com os modos de vibração observados em Raman para todos os filmes preparados.
- Tabela 3** – Resultados experimentais e teóricos de CCTO.
- Tabela 4** – Dados de adesão feitos aos filmes crescidos pelo método de arrastamento através da técnica *peel-off*.
- Tabela 5** – Valores de ϵ' (à $T=300$ K e $f=1000$ Hz) para todas as amostras preparadas antes e depois de serem sujeitas ao estudo a temperaturas variáveis.
- Tabela 6** – Valores encontrados para a primeira T_g do SIS através da técnica DMA.

Lista de símbolos, abreviaturas e acrónimos

ϵ^*	Permitividade complexa
ϵ'	Constante dielétrica (parte real da permitividade)
ϵ''	Parte imaginária da permitividade
ϵ_0	Permitividade do vazio
tanδ	Fator de perdas
E_a	Energia de ativação
β	Relaxação subvítrea beta
α	Relaxação vítrea alfa
T_g	Temperatura de transição vítrea
f	Frequência de relaxação
τ	Tempo de relaxação
M*	Módulo dielétrico complexo
SIS	estireno-isopreno-estireno
PCI	Placas de circuito impresso
A.C/ac	Corrente alternada
DRX	Difração de raios-X
RES	Reação de estado sólido
SEM	Microscópio eletrónico de varrimento
Tm	Temperatura de fusão
ATD	Análise térmica diferencial
DMA	Análise Mecânica Dinâmica
ϕ_i	Fração volúmica da inclusão
ϕ_h	Fração da matriz
ϵ_m	Permitividade efetiva
h	Espessura do filme
m_i	Massa da inclusão
m_h	Massa da matriz polimérica
V_i	Volume da inclusão
V_h	Volume da matriz polimérica
E*	Módulo complexo
E'	Módulo de armazenamento (módulo de relaxamento real)
E''	Módulo da perda (parte imaginária do módulo de relaxamento)
σ_0	Amplitude de tensão externa aplicada
ϵ_{0m}	Deformação externa aplicada

Lista de figuras

- Figura 1.1- Esquema de componentes passivos incorporados como filmes em substrato de cobre.
- Figura 1.2- Célula unitária do CCTO.
- Figura 1.3- a) Dependência da parte real de ϵ' e $\tan(\delta)$ do CCTO com a temperatura, para várias frequências (100 Hz – 1MHz); b) variação da ϵ' e da $\tan(\delta)$ com a frequência para vários tempos de sinterização a 1100 °C.
- Figura 1.4- Representação e estrutura química do copolímero SIS.
- Figura 1.5- Modelo de Wiener a) direto e b) Inverso
- Figura 1.6- Representação das partes a) real e imaginária b) da permitividade complexa de acordo com o modelo de Wiener directo (WD) e inverso (WI).
- Figura 1.7- Módulo da elasticidade de um polímero em função da temperatura.
- Figura 1.8- Representação das reações envolvidas no processo de Pechini modificado
- Figura 2.1- Fotografia do gel de CCTO.
- Figura 2.2 – Esquema do processo de Pechini modificado
- Figura 2.3 – Processo de limpeza para os substratos usados.
- Figura 2.4 – Etapas do processo de spin coating
- Figura 2.5 - Dependência da espessura dos filmes com o tempo e velocidade de rotação.
- Figura 2.6- a) Programa 1 spin-coating b) Programa 2 spin-coating
- Figura 2.7- Segunda etapa do método de arrastamento (mistura mecânica).
- Figura 2.8- Deposição do compósito no substrato através do “rolo”.
- Figura 2.9 - Tratamento usado para a cristalização do pó de CCTO obtido por RES
- Figura 2.10- a) Tratamento usado para a secagem e estabilização do gel e transformação em pó. b) Tratamento usado para a cristalização do pó de CCTO.
- Figura 2.11- Esquema de um bloco existente num equipamento de ATD, onde é colocada a amostra e o material de referência
- Figura 2.12 - Esquema da difracção de Bragg.
- Figura 2.13 - Diagrama de energia que mostra os três fenómenos que ocorrem em espectroscopia de Raman
- Figura 2.14- Esquema da Tg no método DMA.
- Figura 2.15- As três maneiras de calcular a Tg (mas $\tan\delta$, $\text{Max}E''$ ou pela intersecção de duas tangentes aplicadas a E' (fig 2.14).
- Figura 2.16 – Esquema da força e ângulo ao retirar a fita no teste de adesão
- Figura 2.17- a) e b) Equipamento usado para a deposição da camada de ouro sobre as amostras
- Figura 3.1- Termograma realizado ao gel obtido através do método Sol-Gel.
- Figura 3.2-. Difractogramas para os pós obtidos através do método de Sol-Gel e RES
- Figura 3.3- Análise de Raman obtida para as amostras: a) preparadas pelo método de arrastamento. b) Preparadas por spin-coating usando RES. c) Preparadas por spin-coating usando Sol-Gel. d) Pós de CCTO obtidos por RES e Sol_Gel
- Figura 3.4- Micrografias aos pós preparados por: a) Reação de estado sólido b) Sol-Gel.

- Figura 3.5- Micrografias de SEM para os filmes preparados em Bratislava. a) 0%. b),c) 15%. d),e) 30%. f) 45%. g),h) 60%.
- Figura 3.6- Micrografias de SEM para os filmes preparados por Spin-coating com Sol-Gel a) 15%. b),c) 30%. d)45%. e),f) 50%. g) 60%.
- Figura 3.7- Micrografias de SEM para os filmes preparados por Spin-coating com RES a) 15%. b),c) 30%. d)45%. e),f) 50%. g) 60%.
- Figura 3.8- Teste de adesão, realizado em Bratislava, para a amostra de 60%.
- Figura 3.9- Análise dielétrica à temperatura ambiente ($T=300$ K) aos filmes preparados pelo método de arrastamento **a)** constante dielétrica em função da frequência. **b)** Parte imaginária de permitividade dielétrica em função da frequência. **c)** Perdas dielétricas em função da frequência. **d)** Condutividade ac em função da frequência
- Figura 3.10- Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência para os filmes preparados pelo método de arrastamento.
- Figura 3.11- Pastilha preparada de 100% de CCTO **a)** Constante dielétrica em função da frequência. **b)** Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência.
- Figura 3.12- Estudo da parte imaginária da permitividade dielétrica em função da frequência para temperatura variável para os filmes preparados pelo método de arrastamento.
- Figura 3.13- Foto representativa da degradação dos filmes preparados pelo método de arrastamento depois do estudo a temperatura variável.
- Figura 3.14- Análise dielétrica à $T=300$ K aos filmes preparados usando RES **a)** Constante dielétrica em função da frequência **b)** Parte imaginária da permitividade dielétrica em função da frequência. **c)** Perdas dielétricas em função da frequência. **d)** Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência.
- Figura 3.15- Representação da degradação dos filmes crescidos por Spin-coating usando RES e Sol-Gel depois do estudo temperaturas variáveis
- Figura 3.16- Análise dielétrica à $T=300$ K aos filmes preparados usando Sol-Gel **a)** Constante dielétrica em função da frequência. **b)** Parte imaginária da permitividade dielétrica em função da frequência. **c)** Perdas dielétricas em função da frequência e **d)** Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência.
- Figura 3.17- Estudo da relaxação para o cálculo da E_a do filme de 45 % de CCTO preparado pelo método de arrastamento.
- Figura 3.18- Estudo da relaxação para o cálculo da E_a do filme de 30 % de CCTO preparado por Spin-coating usando RES.
- Figura 3.19- Estudo da relaxação para o cálculo da E_a do filme de 60 % de CCTO preparado por Spin-coating usando Sol-Gel.
- Figura 3.20- Estudo da relaxação para o cálculo da E_a do filme de 0 %, só contendo SIS.
- Figura 3.21 – Ajuste das diversas leis de mistura estudadas.

Capítulo 1 - Introdução

1.1 – Motivação e objetivos

O desenvolvimento de materiais dielétricos e isoladores, nomeadamente cerâmicos, foi um dos responsáveis pelos progressos verificados na tecnologia de transmissão de sinais na região das radiofrequências e micro-ondas, respondendo assim à necessidade de criar novos dispositivos eletrónicos que permitissem operar numa larga gama de frequências e potências. É contudo com o avanço das tecnologias da computação e comunicação que surge um aumento na procura de novos dispositivos eletrónicos de baixa potência, incorporando materiais dielétricos e isoladores [1]. O aumento da utilização de equipamentos móveis implica um esforço no sentido da miniaturização dos componentes eletrónicos, facilitando o seu transporte, aumentando a sua autonomia e incrementando a sua performance.

A procura de dispositivos eletrónicos mais rápidos, eficientes e pequenos tem aumentado significativamente. Num circuito eletrónico, o número de componentes capacitivos supera, em regra, o número de componentes resistivos e indutivos. Esses componentes capacitivos ocupam normalmente um elevado volume o que levou a comunidade científica, nas últimas décadas, a desenvolver novos materiais com uma elevada constante dielétrica (ϵ') e baixas perdas dielétricas ($\tan\delta$). Isto porque, para dois materiais que possuam a mesma área, irá possuir maior capacidade de armazenamento de carga o que tiver maior ϵ' . Materiais com $\epsilon' > 10^3$ são considerados materiais com uma elevada constante dielétrica. Para além desta característica devem também ser estáveis num largo intervalo de temperaturas e frequências, devendo ainda ter perdas dielétricas pequenas, idealmente $\tan\delta < 1\%$.

Nas últimas décadas presenciámos um importante incremento na aplicação de materiais poliméricos e, em particular, de materiais compósitos de matriz polimérica. A utilização destes compósitos de matriz polimérica veio introduzir novos conceitos na análise do comportamento dos materiais em estudo.

O titanato de cálcio e cobre, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), é um material com estrutura de perovskite, cuja fórmula geral é ABO_3 . É caracterizado pela sua elevada constante dielétrica ($\epsilon' > 10^4$), o que o torna um potencial candidato a várias aplicações a nível tecnológico. Além disto, a variação de ϵ' com a temperatura (100 K – 600 K [2;3]) e frequência (100 Hz – 1 MHz [2;3]) é praticamente constante. Vários têm sido os modelos teóricos (intrínsecos e extrínsecos) que surgiram para tentar explicar estas características do CCTO [4;5; 7], ainda não existindo um consenso geral sobre o modelo que melhor se ajusta a este material.

O CCTO tem sido intensamente preparado e estudado na forma de cerâmico policristalino, sendo que nesta forma regista um valor intrínseco de ϵ' em torno de 100, à temperatura ambiente e na região das radiofrequências [8; 2; 3]. As principais aplicações do CCTO, na forma de cerâmico, têm sido em dielétricos [8]. A preparação deste tipo de material na forma de filmes finos abre potencialidades quer em novas aplicações, quer na maximização de aplicações onde já é aplicado na forma de cerâmico. É sabido que o uso dos filmes finos teve o seu início na microeletrónica mas hoje já estão presentes em diversos sectores tais como: telecomunicações; revestimentos protetores; revestimentos óticos; entre outros. Devido ao surgimento das aplicações em nanotecnologia, os filmes finos adquiriram uma elevada importância para o desenvolvimento de novos dispositivos. alguns filmes de CCTO já preparados apresentam uma reduzida flexibilidade mecânica, além de uma fraca adesão ao substrato [10]. A dispersão deste tipo de materiais em matrizes poliméricas, formando assim compósitos polímero-cerâmica permite ultrapassar a desvantagem da reduzida flexibilidade e adesão. Contudo, é necessário que estes novos compósitos apresentem igualmente uma elevada constante dielétrica e, simultaneamente, valores de perda dielétrica inferior à do cerâmico. A aplicabilidade deste tipo de compósitos em dispositivos eletrónicos revela-se com um elevado potencial tecnológico [10]. O facto de a preparação destes compósitos poder ser realizada de modo simples e a baixo custo torna-os mais atrativos ao nível comercial e com uma vasta gama de aplicabilidade.

Espera-se que num futuro próximo, os componentes passivos, como os condensadores, sejam embutidos num substrato em forma de filme em vez de serem montados na superfície do substrato (placa de circuito impresso). Este tipo de tecnologia é atualmente designada de “componentes integrados ou embutidos” [11].

Considerando a importância da miniaturização dos dispositivos eletrônicos, a redução de ruído e a diminuição do número de pontos de solda em placas de circuito impresso (PCIs), foi objetivo deste trabalho de dissertação a produção de filmes de compósitos polímero-cerâmica visando a sua futura aplicação em PCIs na forma de condensadores incorporados. A preparação destes compósitos resultou da utilização de partículas cerâmicas de CCTO como reforço, obtidas por dois métodos distintos, dispersos numa matriz polimérica. Um copolímero de estireno-isopreno, conhecido comercialmente por *kraton*, foi usado como matriz.

A utilização destes filmes em PCIs, na forma de condensadores incorporados, será viável se forem conseguidas constantes dielétricas próximas de 100 e perdas dielétricas reduzidas (inferiores a 1%), bem como elevadas resistência elétrica e rigidez dielétrica. Além disso, outras características como a adesão dos filmes ao substrato terão de ser considerados.

Fatores como a morfologia dos pós, a sua dispersão na matriz e respetiva interação partícula-matriz deverão ser explorados, de modo a otimizar as propriedades elétricas, dielétricas e mecânicas dos filmes. Também a espessura dos filmes, o tipo de substrato e técnica de deposição utilizados serão alvo de análise.

1.2 - Enquadramento teórico

1.2.1 - Placas de circuito impresso

Um circuito elétrico é constituído por componentes eletrônicos, passivos e ativos, ligados entre si por materiais condutores, sendo todo o conjunto habitualmente montado numa plataforma, designada por placa de circuito impresso (PCI), que sustenta estruturalmente todo o circuito elétrico.

As PCIs integram muitos dos equipamentos tecnológicos que nos rodeiam. Muitos são os equipamentos que usufruem destas placas que estão repletas de diversos componentes eletrônicos, cada um deles com uma funcionalidade distinta.

Estas placas tiveram origem em 1936, através do engenheiro Paul Eisler [11], onde era usual utilizar um chassis metálico sobre o qual se instalavam os componentes. As ligações entre eles eram feitas por fios o que tornava este processo de montagem lento e os circuitos muito volumosos. Com o aparecimento dos transístores, os circuitos diminuíram de peso e de tamanho e “inventou-se” uma nova base para montagem, o circuito impresso.

As PCIs são feitas a partir de uma base não condutora e seguidamente cobertas com uma camada condutora, como por exemplo o cobre, de um lado (mais usual) ou dos dois lados (para montagem em dupla face). Durante o processo de produção destas placas todo o cobre é retirado exceto aquele que será o responsável pela ligação aos diversos componentes eletrônicos que a placa irá ter. Estamos por isso perante um processo subtrativo. Esta forma de montagem é mais rápida, mais leve e ocupa menos volume do que as anteriores. Além disso, permite a montagem e soldadura dos componentes por máquinas automáticas, o que acelera enormemente a montagem de aparelhos nas modernas cadeias de montagem das fábricas, aumentando a fiabilidade dos aparelhos e diminuindo os custos.

Os componentes eletrônicos são a base da estrutura dos circuitos eletrônicos, componentes estes que se encontram interligados entre si. Este tipo de componentes divide-se em dois grupos, os componentes ativos e os componentes passivos. Nesta dissertação trabalhou-se sobre os componentes passivos, mais concretamente os condensadores. Este tipo de componentes não aumentam a intensidade de uma corrente ou tensão. Possuem como principal característica interagir com a energia do circuito, dissipando-a de outras formas como, por exemplo, calor. Ao contrário dos ativos, que são capazes de gerar energia e exercer uma função de controlo sobre uma energia adicional de um outro componente. Fazem parte deste grupo de componentes os díodos, transístores, dispositivos optoeletrônicos, entre outros. Alguns componentes passivos possuem a capacidade de

armazenar energia, como é o caso dos condensadores. Outros exemplos de componentes passivos são as resistências e bobines, entre outros. Como já foi frisado, os componentes passivos não aumentam a intensidade da corrente nem da tensão e apresentam outras vantagens como a diminuição do ruído, maior resposta em frequência e menor interferência eletromagnética.

Os componentes passivos têm motivado um grande interesse na medida em que a sua presença na indústria eletrônica está a aumentar, sendo necessário o seu constante desenvolvimento de modo a melhorar a funcionalidade dos dispositivos que incorporam [12]. Os condensadores tem requerido uma especial atenção nos componentes passivos incorporados que já apresentam um papel muito importante em diversas aplicações. Podem ser usados como filtros, para temporizar e alternar a corrente, etc. Outra das suas capacidades é o armazenamento de energia, em particular a microeletrônica requer condensadores de desacoplamento com maior capacidade e menor distância [13].

Muitas pesquisas deste tipo de compósito polímero-cerâmica tem sido realizadas. Por exemplo Jianwen Xu obteve um valor de $\epsilon' = 34,2$ para um compósito polímero-alumínio (Al_2O_3) contendo uma concentração de cerâmico de 45% [14]. Na [figura 1.1](#) está presente um esquema de condensadores incorporados e na [tabela 1](#) alguns exemplos das suas possíveis aplicações.

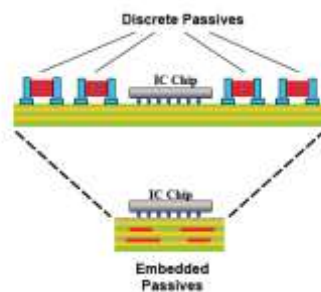


Figura 1.1- Esquema de componentes passivos incorporados como filmes em substrato de cobre. [14]

Tabela 1- Aplicações e propriedades dos condensadores [14].

Application	Value Range	Tolerance Required	Stability Required
Filtering, Timing	1 pF – 100 pF	Moderate	Moderate
A/D Conversion	1 pF – 10nF	Very High	Very High
Termination	50 – 200 pF	Low	Low
Decoupling	1nF – 100 nF	Low	Low
Energy Storage	1 μ F and up	Low	Low

1.2.2 - Compósitos de polímero-cerâmica

Os materiais cerâmicos são materiais inorgânicos, não metálicos, formados por elementos metálicos e não metálicos, ligados quimicamente entre si através de ligações iônicas e/ou covalentes. Estes materiais possuem composições químicas muito variadas, desde compostos simples a misturas de várias fases complexas ligadas entre si. As propriedades dos materiais cerâmicos variam muito devido às diferenças nas ligações químicas, mas, de uma forma geral, os cerâmicos são duros e frágeis. O material cerâmico usado nesta dissertação encaixa no grupo dos cerâmicos técnicos, ou cerâmicos de engenharia. Estes são fundamentalmente compostos de óxidos, carbonatos ou nitratos [15].

Os materiais cerâmicos são normalmente resistentes à oxidação e à deterioração a temperaturas elevadas. No entanto este tipo de materiais também apresentam fraturas mecânicas elevadas. De forma a contornar este problema tem vindo a ser estudada e desenvolvida uma nova geração de compósitos, designados de compósitos com matriz polimérica.

Esta dissertação descreve a preparação e caracterização de um material óxido (CCTO) disperso numa matriz polimérica (SIS). Os compósitos de matriz polimérica consistem numa fase polimérica contínua (com elevado peso molecular), designada matriz, onde se dispersa uma outra fase (ou outras fases), designada reforço. O reforço pode apresentar-se na forma de partículas ou de fibras. Este tipo de compósitos são muito usados em diversas aplicações devido às suas propriedades à temperatura ambiente, facilidade de fabrico e um custo de produção reduzido.

Os cerâmicos apresentam uma ϵ' muito elevada quando comparada com a dos polímeros. No entanto, a sua elevada densidade tem-se revelado um entrave e um desafio ao desenvolvimento das condições de processamento para o seu uso na indústria eletrónica. Os polímeros por outro lado possuem uma elevada flexibilidade e o seu processamento é fácil. A integração de resistências e condensadores na estrutura interna de placas de circuito impresso, ou diretamente em circuitos integrados, requer materiais compatíveis com os polímeros utilizados como suporte dos circuitos eletrónicos. Características como a flexibilidade mecânica e a capacidade de ajustar as suas propriedades torna os compósitos de matriz polimérica bastante atrativos do ponto de vista da indústria eletrónica. Apesar das suas excelentes propriedades físicas, os polímeros apresentam um baixo valor de ϵ' [10]. Portanto, aumentar o valor de ϵ' através da junção de cerâmicos com polímeros, sem perder as suas excelentes características mecânicas é o grande desafio e objetivo.

Muito recentemente, compostos poliméricos com alto valor de ϵ' e baixos valores de $\tan\delta$, e que simultaneamente apresentem uma boa compatibilidade com as placas de circuito impresso estão a ser reconhecidos como promissores candidatos a materiais dielétricos para condensadores incorporados. Isto porque estes compósitos poliméricos são os ideais para combinar as propriedades dielétricas e elétricas de um cerâmico. Além disso, as propriedades adesivas são uma vantagem adicional para a utilização destes compósitos na tecnologia de condensadores incorporados, que os cerâmicos por si só, ou outros materiais dielétricos isolados, não apresentam. No entanto, problemas para o uso destes compósitos de polímero cerâmico estão relacionados com a deterioração das propriedades mecânicas devido à elevada concentração de partículas cerâmicas na matriz polimérica flexível [17;18].

1.2.3 - Estrutura $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)

Os materiais com estrutura da perovskite, de fórmula geral ABO_3 , são materiais normalmente caracterizados por uma elevada constante dielétrica (ϵ). Este tipo de materiais podem apresentar os seguintes estados de oxidação para os catiões: $\text{A}^+ \text{B}^{5+} \text{O}_3$, $\text{A}^{2+} \text{B}^{4+} \text{O}_3$ ou $\text{A}^{3+} \text{B}^{3+} \text{O}_3$, e possuem uma estrutura cristalina cúbica com números de coordenação iguais a 12, para o catião A e 6, para o catião B. [19]

A rede de octaedros BO_6 , ligada através da partilha de um dos vértices é caracterizada, numa estrutura ideal, por apresentar um ângulo de 180° nas ligações B-O-B. Uma das características deste tipo de materiais decorre de quando sujeitos a uma variação da temperatura a sua estrutura pode sofrer alterações. No entanto, a rede de octaedros permanece comum a todas as perovskite. [5; 19].

As perovskite mais comuns apresentam características ferroelétricas (ex.: BaTiO_3 , LiNbO_3 , etc [5]). Esta propriedade caracteriza-se pelo facto de estes materiais possuírem uma polarização espontânea em determinada gama de temperatura e pelo facto dessa polarização poder ser revertida com a aplicação de um campo elétrico externo. Esta propriedade ocorre nas perovskite que contêm titânio, devido à assimetria do ião titânio em relação ao octaedro formado pelos oxigénios, proporcionando assim o surgimento de dipolos polarizáveis e conferindo assim a alta constante dielétrica que lhes é característica. [5] Assim, o principal requisito para que um material seja ferroelétrico é o de possuir um centro assimétrico e nesse requisito o CCTO não se enquadra, pois o grupo espacial $\text{Im}\bar{3}$ não possui qualquer tipo de operação de simetria que caracterize um centro dessa natureza e para além disso a distorção dos octaedros, presente na figura 1.2, anula a possibilidade de ocorrerem mudanças de fase com a temperatura [19].

A célula unitária do CCTO pode ser descrita como sendo uma estrutura cúbica de corpo centrado formado por átomos de cálcio contendo átomos de cobre ocupando as faces e arestas desta

célula e octaedros de oxigénio inclinados que possuem um átomo de titânio em cada centro do octaedro. O parâmetro de rede é de 0.7391 nm (a 25 °C). É um composto com estrutura centro simétrica e com grupo espacial cúbico Im3. [19] A [figura 1.2](#) apresenta um esquema da célula unitária do CCTO.

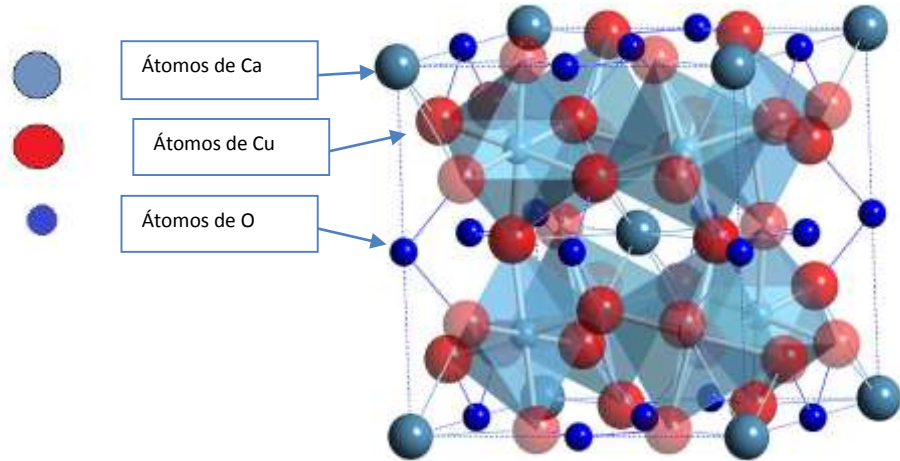


Figura 1.2 – Célula unitária do CCTO. [20]

1.2.4 - Propriedades elétricas e dielétricas do CCTO

Como referido anteriormente o CCTO é um material que não possui dipolos elétricos espontâneos intrínsecos, mas apresenta um elevado valor de ϵ' (> 1000 – fig.1.3) [5]. É com esta propriedade que o CCTO se destaca em relação a outros materiais da mesma família. Além deste elevado valor, verifica-se que este se mantém constante numa gama muito grande de frequências e temperaturas. [2;4]. Ramirez verificou este fenómeno entre os 100 K e os 380 K. Para temperaturas inferiores a 100 K observa-se um decréscimo abrupto de ϵ' , para valores próximos dos 100, acompanhado por um máximo na perda dielétrica. Este valor de ϵ' em torno de 100 é o valor considerado intrínseco do CCTO o qual também é detetado em pós (corpo verde) antes de serem sinterizados. Após sinterização os mecanismos extrínsecos de polarização dielétrica tornam-se mais relevantes. Como esperado, verifica-se em todos esses estudos que um aumento da frequência provoca uma diminuição de ϵ' . No entanto, existe um patamar entre 100 Hz e 1 MHz em que os valores de ϵ' são constantes [3].

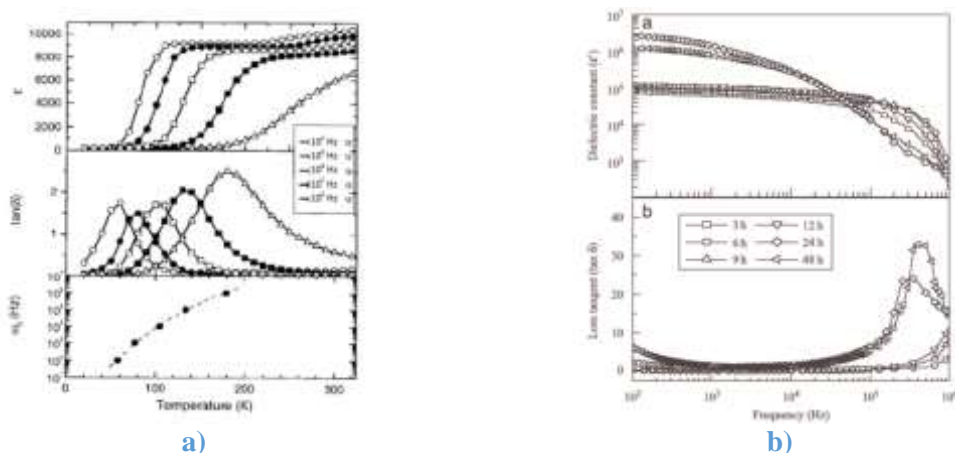


Figura 1.3 – a) Dependência da parte real da constante dielétrica e das perdas dielétricas do CCTO com a temperatura, para várias frequências (100 Hz – 1MHz) [4]; b) variação da constante dielétrica e das perdas dielétricas com a frequência para vários tempos de sinterização a 1100 °C. [21]

Apesar das vantagens que o CCTO apresenta comparativamente a outros materiais com elevada ϵ' , também apresenta uma perda dielétrica elevada ($\tan\delta \approx 0,1$ a 1 kHz). Este facto faz com que este material não seja ainda competitivo em aplicações como, por exemplo, condensadores ou outros dispositivos capacitivos.

1.2.5 - Atuais modelos físicos explicativos para o comportamento dielétrico do CCTO

Contrariamente à maioria das perovskite com elevado valor de ϵ' , o CCTO não é um material ferroelétrico, o que tem motivado uma grande busca de explicações que justifiquem o comportamento dielétrico deste composto. Podemos dividir em dois grandes grupos os modelos explicativos que têm sido apresentados para a elevada constante dielétrica do CCTO: os extrínsecos e os intrínsecos.

Os modelos intrínsecos defendem que a elevada constante dielétrica do CCTO deverá surgir num cristal de CCTO perfeito. Isto é, quando se está perante condições perfeitas de estequiometria, ausência de defeitos na estrutura cristalina e em cristais com um só domínio (monocristais). Os efeitos intrínsecos como o deslocamento do Ti do centro do octaedro, comum em materiais que possuem octaedros de TiO_6 , o deslocamento dos átomos de Ca e distorções do próprio octaedro de TiO_6 são apontadas como possíveis causas para o elevado ϵ' que o CCTO apresenta. Subramanian, Ramirez e colaboradores [5] defenderam estes modelos intrínsecos, sugerindo assim que o deslocamento do Ti^{4+} era responsável pelo momento dipolar local devido ao alinhamento dos octaedros de TiO_6 , que possuem elevado grau de polarização, desta forma os grãos podem exibir uma resposta dielétrica elevada. No entanto esta explicação obteve algumas refutações uma vez que outros compostos semelhantes ao CCTO, do tipo perovskite, não apresentam uma ϵ' semelhante. Um outro mecanismo apontado como hipótese por Subramanian e colaboradores [6] passava pela existência de fronteiras tipo “*twinn*”. Estas resultariam de inclinações diferentes nas ligações entre octaedros TiO_6 nessas zonas de fronteira.

As dificuldades de entender a elevada constante dielétrica a nível intrínseco levaram a que investigadores procurassem também uma resposta ao nível dos mecanismos extrínsecos. Os modelos extrínsecos defendem a existência de defeitos e heterogeneidades na microestrutura do CCTO, seja ele monocristalino ou policristalino. Estas heterogeneidades e defeitos podem surgir de diferenças da condutividade elétrica entre o interior dos grãos e as fronteiras de grão. Num estudo apresentado por Sinclair e colaboradores [7], mostrou-se, a partir de medida de espectroscopia de impedância, que a explicação para os elevados valores de ϵ' do CCTO reside na heterogeneidade da microestrutura deste.

1.2.6 – Polímeros – breve introdução

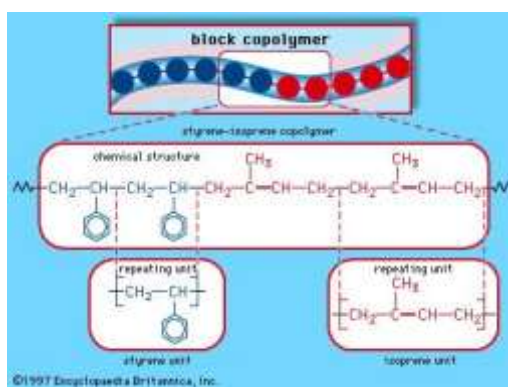
Os materiais poliméricos consistem em macromoléculas formadas pela união de unidades fundamentais (monómeros), repetidamente, dando assim origem a longas cadeias. Os átomos destas cadeias estão ligados de forma covalente e as próprias cadeias são ligadas entre si por forças secundárias fracas, como Van-Der-Waals ou pontes de hidrogénio. O tipo de ligações intermoleculares estabelecidas confere a este grupo de materiais uma série de características, tais como, baixa densidade, pequena resistência à temperatura, baixas condutividades elétricas e térmicas, etc. Os polímeros são sintetizados a partir de reações de polimerização. As reações de polimerização são diversas não sendo possível nesta dissertação, por limitação de espaço, a descrição de todas elas.

Os polímeros existem naturalmente, derivados de plantas e animais. No entanto, as modernas ferramentas disponíveis na pesquisa científica tornaram possível a determinação das estruturas moleculares desse grupo de materiais e o desenvolvimento de inúmeros polímeros que são sintetizados a partir de pequenas moléculas orgânicas. Os materiais sintéticos sofreram um grande aumento de produção revelando-se vantajosos para a ciência e quotidiano, uma vez que podem ser produzidos a baixo custo e as suas propriedades podem ser moldadas. Um exemplo desta possibilidade de alteração das propriedades intrínsecas é o facto de muitas peças metálicas e de

madeira terem vindo a ser substituídas por plásticos que apresentam propriedade satisfatórias e podem ser produzidos a custos muito inferiores [16].

Os materiais poliméricos encontram uma ampla aplicação na forma de filmes finos. Características importantes dos materiais que são produzidos e usados como filmes incluem baixa massa molar, alto grau de flexibilidade, elevada resistência à tração, resistência na presença de humidade e outros produtos químicos e baixa permeabilidade a alguns gases, em especial o vapor de água [16].

Os copolímeros surgiram da busca incessante da comunidade científica de materiais que possam ser mais facilmente sintetizados e fabricados em larga escala, com melhores propriedades ou melhor combinação de propriedades do que as verificadas nos homopolímeros. Um copolímero, contrariamente aos homopolímeros é constituído por dois ou mais tipos de monómeros. Dependendo do processo de polimerização e das massas molares dos dois (ou mais) tipos de unidades repetidas no copolímero, são possíveis diferentes sequências de arranjos das respetivas unidades ao longo da cadeia polimérica. Consoante o arranjo das unidades podemos ter copolímeros aleatórios, copolímeros alternados e copolímeros em bloco [16].



Figural.4- Representação e estrutura química do copolímero SIS.

O copolímero usado nesta dissertação trata-se do estireno-isopreno-estireno (SIS), conhecido comercialmente como kraton, tratando-se de um copolímero em bloco. Neste tipo de copolímeros as unidades de repetição ficam aglomeradas, em blocos, ao longo da cadeia [16]. Na figura 1.4 encontra-se o esquema da cadeia principal do SIS.

1.2.7 - Leis de mistura

Os compósitos poliméricos que usam como reforço materiais com uma elevada constante dielétrica (no caso deste trabalho o CCTO) assumem uma elevada importância, já que podem ser produzidos de modo a obter materiais com elevada capacidade de armazenamento de energia elétrica, aplicáveis no fabrico de condensadores. O SIS, polímero escolhido para este trabalho experimental como matriz, ainda que sendo caracterizado por uma baixa constante dielétrica, tem perdas dielétricas muito baixas e é facilmente moldável à forma desejada. Estas vantagens constituem aspetos que viabilizam a sua utilização como matriz neste tipo de compósitos.

A produção e caracterização de materiais compósitos obriga a uma discussão sobre a teoria das misturas. Dois tipos de leis serão usadas para análise de resultados, as leis de mistura para os casos limite, Wiener direta e inversa [22], e a lei de mistura mais generalizável e aplicável quando não é conhecido o tipo de morfologia da amostra, Looyenga generalizada [23].

- **Modelo de Wiener direto e inverso**

Wiener mostrou que a permissividade efetiva (ϵ_m) de uma mistura binária, constituída por partículas dispersas numa matriz homogénea é limitada por dois valores. Este limite surge das

situações limite em que as camadas de cada fase estão dispostas paralela ou perpendicularmente ao campo elétrico aplicado na nossa amostra.

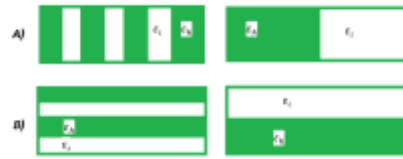


Figura 1.5- Modelo de Wiener: a) direto; b) Inverso.

Caso as diversas camadas estejam dispostas paralelamente ao campo elétrico pode-se estimar a capacidade equivalente do sistema como se um conjunto de N condensadores estivessem associados em paralelo. Neste caso, a capacidade equivalente do circuito irá corresponder à soma das capacidades individuais. Num sistema binário apenas se revela necessário considerar dois valores de permitividade, a da fase que constitui o reforço (ϵ_i) e matriz (ϵ_h). Sendo assim o sistema equivalente pode resumir-se à associação em paralelo de dois condensadores, um que representa toda a fase de reforço e outro representativo de toda a matriz. Neste caso a permitividade do sistema será dada por:

$$\epsilon_m = \varphi_i \epsilon_i + \varphi_h \epsilon_h \quad (Eq. 1.1)$$

Considerando apenas a mistura binária (matriz + reforço), em que a fração volúmica da matriz é indicada por φ_h , e do reforço φ_i . Neste caso o sistema estará sempre percolado, já que existindo uma fase condutora disposta paralelamente ao campo (perpendicular à armadura do condensador) existirá sempre um caminho de condução entre as amostras. O valor indicado pela equação 1.1, um representa o valor máximo que a permitividade efetiva de uma mistura binária daquele tipo pode atingir, sendo conhecido como o limite de Wiener direto.

Caso as camadas estejam dispostas perpendicularmente ao campo elétrico aplicado, os N condensadores poderão considerar-se associados em série. Deste modo a permitividade efetiva (ϵ_m) deste sistema corresponderá ao valor mínimo possível para um sistema binário constituído por aqueles materiais e com frações volúmicas estabelecidas, sendo o seu valor dado por:

$$\epsilon_m = \frac{1}{\frac{\varphi_i}{\epsilon_i} + \frac{\varphi_h}{\epsilon_h}} \quad (Eq. 1.2)$$

O valor indicado pela equação 1.2 é conhecido como limite Wiener inverso. Um sistema com esta configuração não poderá percolar em circunstância alguma.

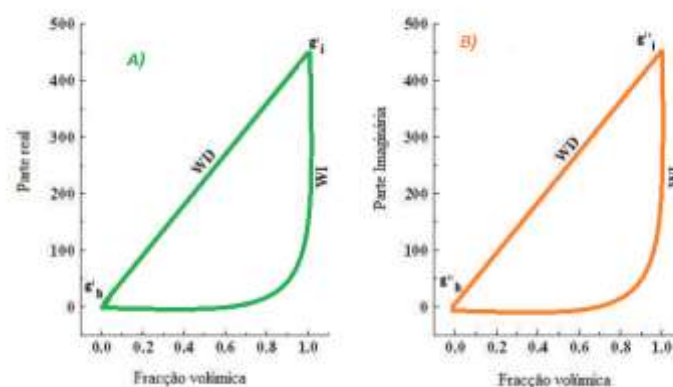


Figura 1.6- Representação das partes a) real e imaginária b) da permitividade complexa de acordo com o modelo de Wiener directo (WD) e inverso (WI).

- **Lei de Looyenga generalizada**

Quando a morfologia da mistura é desconhecido habitualmente é usada a lei de Looyenga generalizada. Esta lei permite estimar a forma das partículas da fase de reforço e é dada por:

$$\varepsilon^{1/t} = \varphi_i \varepsilon_i^{1/t} + \varphi_h \varepsilon_h^{1/t} \quad (\text{Eq. 1.3})$$

Através do parâmetro t podemos ter uma noção acerca da morfologia macroestrutural das partículas. Por exemplo, se $t = 3$ podemos afirmar que a morfologia das partículas é esférica. Esta lei é a mais usada quando é desconhecida a morfologia das partículas inseridas na matriz e o resultado da sua mistura e pode ser apoiada com imagem de microscopia eletrónica de varrimento realizada às amostras em estudo.

1.2.8 – Comportamento dielétrico em polímeros.

Vários autores tem-se dedicado ao estudo dielétrico em polímeros e também em compósitos cerâmico-polímero. G. K. Pinheiro [24], no seu trabalho sobre BaTiO₃:PVA refere que quando uma diferença de potencial é aplicada entre as placas de um condensador, separadas por um polímero, as cargas presentes neste material, na forma de iões ou moléculas são deslocadas de acordo com o seu sinal, em direção a essas placas que constituem o elétrodo positivo e negativo. Este fenómeno de polarização pode ser classificado de acordo com a sua natureza atómica ou molecular, nas seguintes categorias [25;26]:

- 1) Polarização eletrónica: Surge quando os eletrões são deslocados das suas posições de equilíbrio em relação ao núcleo atómico e um momento de dipolo induzido é produzido.
- 2) Polarização atómica: Outro tipo de polarização induzida, encontrada em moléculas formadas por dois átomos diferentes. A distribuição eletrónica nestas moléculas não é simétrica e desta forma, a aplicação de um campo elétrico externo causa um deslocamento dos núcleos atómicos.

Enquanto as ressonâncias atómicas e eletrónicas são originadas por dipolos induzidos. Há muitos polímeros que possuem dipolos permanentes resultando em:

- 3) Polarização dipolar: Proveniente da orientação dos dipolos permanentes moleculares, sob a influência de um campo elétrico.
- 4) Polarização iónica: Resulta da migração de portadores de carga, de origem intrínseca e extrínseca [27]. Cargas migratórias intrínsecas são inerentes à cadeia polimérica e aos seus grupos funcionais, incluem condução devido aos prótons, efeitos indutivos e de ressonância. Cargas migratórias extrínsecas são impurezas iónicas remanescentes dos vários processos de síntese dos componentes da formulação do polímero.

Outros dois aspetos devem ser levados em consideração no estudo dielétrico de polímeros. O primeiro é a polarização que resulta da acumulação de iões na interface polímero – elétrodo. O segundo trata-se da polarização interfacial, proveniente da acumulação de cargas nas interfaces entre os componentes de sistemas heterogéneos, por exemplo, compósitos.

Se a diferença de potencial aplicado é alternada (ac), os dipolos polarizados vão sofrer uma reorientação para uma nova posição de equilíbrio. No caso da polarização eletrónica, este processo é rápido, por isso estamos perante as chamadas polarizações instantâneas. Já para polarizações dipolares e iónicas, a reorientação molecular ou de segmentos moleculares envolve um movimento cooperativo das cadeiras poliméricas num meio viscoso, com a interferência da fricção das moléculas circundantes, o que atrasa o processo, sendo atingido o equilíbrio num tempo mais longo [28].

Este fenómeno de reorientação é chamado de relaxação dielétrica e ao tempo requerido para o novo alinhamento é o tempo de relaxação (τ), que será novamente referido no ponto 2.3.2 (para o cálculo das energias de ativação das relaxações observadas), e está relacionado com a estrutura molecular. Para um polímero não existe um único tempo de relaxação, mas vários, cada um correspondendo à dinâmica de um modo característico de movimento molecular. Assim, cada mecanismo de polarização não possui apenas um, mas vários tempos de relaxação e, do mesmo

modo, uma baixa frequência onde dada relaxação pode ser detetada, já que, $\tau = \frac{1}{2\pi f}$, em função de uma dinâmica molecular específica. De modo geral, polarizações intrínsecas (eletrônicas e atômicas) possuem tempos de relaxação extremamente curtos e frequências de relaxação altas, a partir de 10^{12} Hz. Relaxações dipolares permanentes, são normalmente detetadas em frequências intermédias, dependendo da complexidade molecular, grau de interligação e viscosidade do meio. Relaxações devido a cargas migratórias predominam na região de baixas frequências, 10^4 Hz ou menores [29]. Importa salientar que os fenômenos que mais contribuem para a resposta dielétrica de polímeros, quando submetidos a um campo elétrico externo, são as polarizações dipolares e iônicas. Estes tipos de polarização ocorrem em simultâneo frequentemente [25;26;28]. Esta resposta dielétrica continuará a ser discutida mais à frente (no ponto 2.3.1 - medição das propriedades dielétricas).

Existem dois tipos de relaxações associadas aos polímeros, as associadas a mecanismos de relaxação primária, transições vítreas (ponto 1.2.9), às quais se dá o nome de relaxações alfa (α) e as relaxações associadas a mecanismos de relaxação secundários, as designadas de relaxações beta (β). As relaxações β estão associadas ao movimento dos grupos laterais, com pequenos movimentos da cadeia principal. No caso do SIS, este apresenta dois monómeros (isopreno e estireno) contendo ramificações com diferentes comprimentos sendo expectável a existência de duas relaxações β . A relaxação α requer a existência de movimentos de translação da cadeia principal, ou seja, trata-se de um tipo de relaxação que está associado a uma cooperação total de toda a cadeia.

Entre outras diferenças, estes dois mecanismos de relaxação apresentam dependências distintas com a temperatura. No caso do mecanismo β , a dependência do tempo de relaxação (τ) com a temperatura obedece à lei de Arrhenius, o que significa que na representação $-\log\tau$ vs $1/T$ se verifica uma dependência linear e dessa forma será possível calcular a energia de ativação associada a esse mecanismo de relaxação (ponto 2.3.2). No caso do mecanismo α a dependência de τ com a temperatura obedece à lei de Vogel-Fulcher-Tamman, o que significa que na representação $-\log\tau$ vs $1/T$ se deverá verificar uma dependência não linear.

1.2.9 - Transição Vítreas

Um polímero que se encontre no estado líquido viscoso ao ser arrefecido pode apresentar a formação de regiões cristalinas que correspondem a estados de equilíbrio. Nestas regiões as cadeias dispõem-se de forma ordenada e cristalina. Em outras regiões, o líquido não transita de fase e solidifica, mantendo a desordem da cadeia original. Este estado é designado por estado vítreo e trata-se de um estado de não equilíbrio.

As frações volúmicas do polímero, no estado vítreo e cristalino, dependem do tipo de polímero, da sua massa molecular bem como da dinâmica de arrefecimento. Na verdade, a formação do estado vítreo torna-se mais provável se o arrefecimento for rápido e não existir tempo suficiente para as moléculas se organizarem, no sentido de formarem estruturas cristalinas. De um modo geral, o módulo da elasticidade de um polímero em função da temperatura é o representado na [figura 1.7](#).

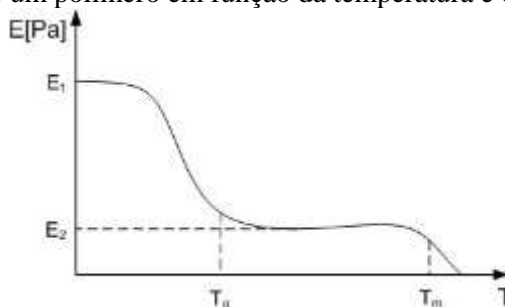


Figura 1.7-Módulo da elasticidade de um polímero em função da temperatura.

Enquanto a transição do estado líquido para o sólido, e vice-versa, ocorre a uma temperatura bem definida, denominada de temperatura de fusão (T_m), correspondendo à primeira ordem no

sentido termodinâmico, a passagem ao estado vítreo ocorre num intervalo de temperatura, sendo este um fenómeno cinético. Para a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) podem ser usadas diversas técnicas. Nesta dissertação foi usada a técnica de DMA, sendo o procedimento adotado explicado no capítulo seguinte (ponto 2.2.5).

Pode-se definir de uma forma empírica que a T_g corresponde à temperatura na qual um material apresenta uma viscosidade na ordem dos 10^{13} poise. Este valor corresponde a um tempo de relaxação da ordem dos 100 segundos [30]. O estado vítreo é um estado de não equilíbrio pelo que o material permanece abaixo, mas próximo da T_g sofre um processo de relaxação estrutural, tendo como objetivo alcançar o equilíbrio termodinâmico [31].

1.2.10 - Métodos de preparação de CCTO

i) - Reação no estado sólido

O processo convencional de reação de estado sólido é o método mais utilizado para a preparação do CCTO. Neste processo são usualmente usados como reagentes os seguintes precursores: CaCO_3 , CuO e TiO_2 .

Numa fase inicial os vários óxidos são misturados por acção mecânica seguindo-se a calcinação dos precursores a temperaturas entre os $850\text{ }^\circ\text{C}$ e os $1100\text{ }^\circ\text{C}$ [8;9].

As condições de calcinação reportadas na literatura para a obtenção de CCTO são diversas quer no que diz respeito ao tempo de calcinação, quer quanto à temperatura patamar. Sendo assim, após um estudo da literatura procedeu-se a um processo de calcinação com temperatura de patamar de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e com duração de 10 h [9; 32; 5;3]. Terminada esta operação de calcinação deverá ser possível a obtenção da fase CCTO na forma de agregados que deverão ser reduzidos a pó com recurso a uma moagem mecânica.

Este processo tem a vantagem de recorrer a um número reduzido de etapas processuais, o que o torna de simples execução, no entanto apresenta diversas desvantagens [33], como abaixo se descreve:

- a) Devido ao processo de mistura mecânica, nem sempre o grau de homogeneização tem a eficácia desejada, podendo-se registar o aparecimento de fases secundárias como por exemplo TiO_2 , CuO ou CaTiO_3 ;
- b) Um tempo de moagem muito longo pode introduzir impurezas no material, devido ao desgaste das bolas e vaso;
- c) O recurso a temperaturas elevadas de calcinação pode dar origem a alterações na composição, essencialmente devido à probabilidade da volatilização de alguns componentes.

ii) - Sol-gel

Um outro método usado para a preparação de pós de CCTO é o método de sol-gel. Este método permite a produção de pós cerâmicos com um grau de pureza e homogeneidade mais elevado que o de reação no estado sólido. Os pós produzidos por sol-gel possuem uma estequiometria muito precisa, requerendo tempos de reação mais curtos, bem como menores temperaturas de calcinação para obtenção da fase pretendida. [34]

O processamento por sol-gel deste tipo de materiais é particularmente atrativo para a obtenção de filmes finos devido à baixa temperatura de preparação que lhe estão associadas [35]. Este processo apresenta diversas vantagens, tais como: elevado controlo da estequiometria em soluções aquosas; trata-se de um processo de baixa temperatura; permite a fabricação de filmes finos em grandes superfícies. O facto de consistir numa síntese a baixas temperaturas reduz os riscos de contaminação e a perda de componentes mais voláteis.

Este processo consiste na preparação de um sol (suspensão coloidal de partículas sólidas num meio líquido) de precursores metálicos cercados de vários ligantes que após as reações de hidrólise e condensação vão gerar o gel, estes ligantes não contêm átomos metálicos. Os precursores podem

ser inorgânicos, como nitratos ou óxidos, ou orgânicos. O método de sol-gel gera a incorporação de moléculas orgânicas e de baixa massa molecular em material inorgânico a temperatura suficientemente baixa para evitar deposição dos precursores orgânicos. Além disso, este processo gera um grande número de possíveis composições, rotas de síntese e potenciais aplicações tornando-o assim o mais atrativo processo para este tipo de material. Uma desvantagem associada ao processo sol-gel é o cuidado necessário com o conteúdo orgânico no produto final [36].

Durante as reações de condensação, em que ocorre uma reação química em que duas moléculas se combinam para formar uma única molécula descartando outra molécula menor do processo, a solução (sol) sofre transformações que vão criar uma rede molecular no meio líquido. Este sistema binário é designado de gel. Após a formação do gel o processo passa por mais duas etapas. Uma é o envelhecimento, na qual o gel tem a estrutura e as propriedades alteradas. Durante esta etapa o gel sofre um encolhimento espontâneo devido á contração da rede e da expulsão do líquido pelos poros formados. A segunda etapa é a secagem, que ocorre através da evaporação da fase líquida do gel [28].

O processo de Pechini, um dos processos do método de sol-gel, também conhecido como método de precursores poliméricos foi descoberto por Magio Pechini em 1967. Este consiste na preparação de complexos entre iões metálicos e um ácido orgânico polifuncional, que tenha pelo menos um grupo hidroxilo e um carbonilo, como por exemplo o ácido cítrico. É um método cada vez mais utilizado na investigação de novos materiais devido às vantagens que apresenta. A maior desvantagem deste método é, no caso da existência de uma grande percentagem de carbonos, a contração de volume durante as etapas de secagem e pirólise (os carbonatos de metais de transição decompõe-se em óxidos metálicos e CO₂), o que provoca o aparecimento de poros e fendas nos filmes. No entanto é um problema que pode ser minimizado pela redução de carbono nos precursores, com a preparação de soluções mais concentradas ou com a alteração das condições térmicas (taxa de aquecimento/arrefecimento, temperatura de patamar e tempo de patamar). [37].

O método de Pechini modificado (PM), implementado neste trabalho assemelha-se ao método de Pechini tradicional, contudo usou-se como agente complexante o EDTA em vez do ácido cítrico. O álcool utilizado foi o etilenoglicol (diálcool – com dois grupos OH por molécula). A sua adição permite a reação de esterificação entre o complexo metal-EDTA e o etilenoglicol, seguida de uma polimerização, o que torna o produto final mais estável e com menor viscosidade.

O método de EDTA-gel tem a vantagem de recorrer a um agente complexante (EDTA) de baixo custo, vulgarmente utilizado na indústria química, o que o torna competitivo face aos outros métodos da química industrial. Este método exige um controlo do pH e da temperatura do meio, de modo a evitar possíveis precipitações indesejáveis [2]. A [figura 1.8](#) apresenta, de forma esquemática, as reações que ocorrem neste processo.

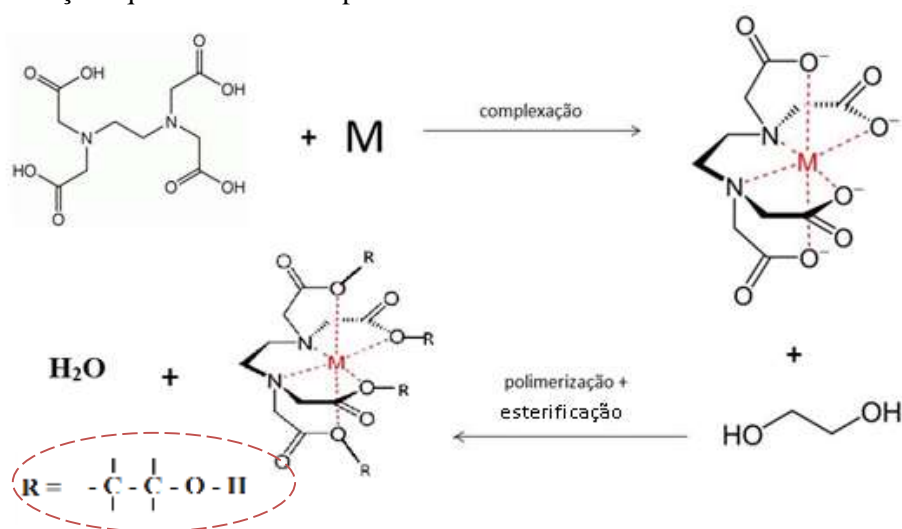


Figura 1.8 - Representação das reações envolvidas no processo de Pechini modificado.

Capítulo 2 – Técnicas experimentais

2.1 - Preparação das amostras

2.1.1 - Formação do pó por Reação de estado sólido

Após a pesagem dos diversos componentes base, procedeu-se à junção do carbonato de cálcio (CaCO_3), óxido de cobre (CuO) e do óxido de titânio (TiO_2) num vaso de ágata o qual foi colocado num moinho planetário, com 5 esferas de ágata de 10 mm de diâmetro, a fim de homogeneizar a mistura. Nesta etapa a mistura permaneceu durante uma hora a 300 rpm. Após esta etapa passou-se para a calcinação dos óxidos até obtenção da fase desejada. Recorre-se posteriormente à moagem dos pós cerâmicos usando novamente o moinho planetário contendo 20 esferas de ágata de 2,5 mm de diâmetro que nos permite uma redução da granulometria dos pós e uma mistura final do pó muito mais homogênea.

2.1.2 - Formação do pó por Sol-Gel

A preparação do gel de CCTO teve como ponto de partida o processo sol gel já descrito anteriormente.

A preparação dos precursores foi realizada usando os seguintes reagentes iniciais: nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ($\geq 99,0\%$, *Aldrich*, Alemanha), nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ($\geq 98,0\%$ - 103% , *Fluka*, Alemanha), n-butóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) ($\geq 97,0\%$, *Aldrich*, Alemanha), EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$) ($\geq 99,0\%$, *Fluka*, Alemanha), solução de amoníaco (NH_3) a 24% (*Fluka*, Alemanha) e o etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$) (*Aldrich*, Alemanha).

Numa primeira fase o EDTA foi dissolvido numa porção de amoníaco para facilitar a dissolução total do EDTA. Depois de completamente homogeneizada foi adicionada gradualmente a esta solução n-butóxido de titânio e etilenoglicol. Recorrendo ao agitador magnético misturam-se estes componentes a 80°C . Deste modo foi possível facilitar a dissolução completa do n-butóxido de titânio, que facilmente precipita. Foram ainda adicionadas algumas gotas de HNO_3 de modo a ajustar o pH da solução para 4. Ao fim de uma hora em agitação obtém-se uma solução translúcida e amarela.

Num outro gobelé foi dissolvido EDTA recorrendo novamente ao amoníaco, sendo posteriormente adicionados $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ garantindo assim uma quantidade equimolar de iões metálicos (Cu^{2+} e Ca^{2+}) relativamente ao EDTA. A fim de se evitar precipitação do Cu manteve-se o pH desta solução a 6.5 com a adição do amoníaco.

Misturando as duas soluções descritas anteriormente obtém-se a solução final. Esta solução foi vigorosamente homogeneizada, recorrendo ao agitador magnético que permanece em funcionamento durante uma hora à temperatura de 80°C .

Por fim, transferiu-se a solução final (Figura.2.1) para uma estufa, previamente aquecida a 80°C , onde permaneceu durante cerca de dois dias sem se verificar qualquer precipitação. Tal facto assegura a estabilidade dos complexos formados, apresentando no final uma coloração azul translúcida. A figura 2.2 descreve esquematicamente todo este processo.



Figura 2.1 – Fotografia do gel de CCTO.

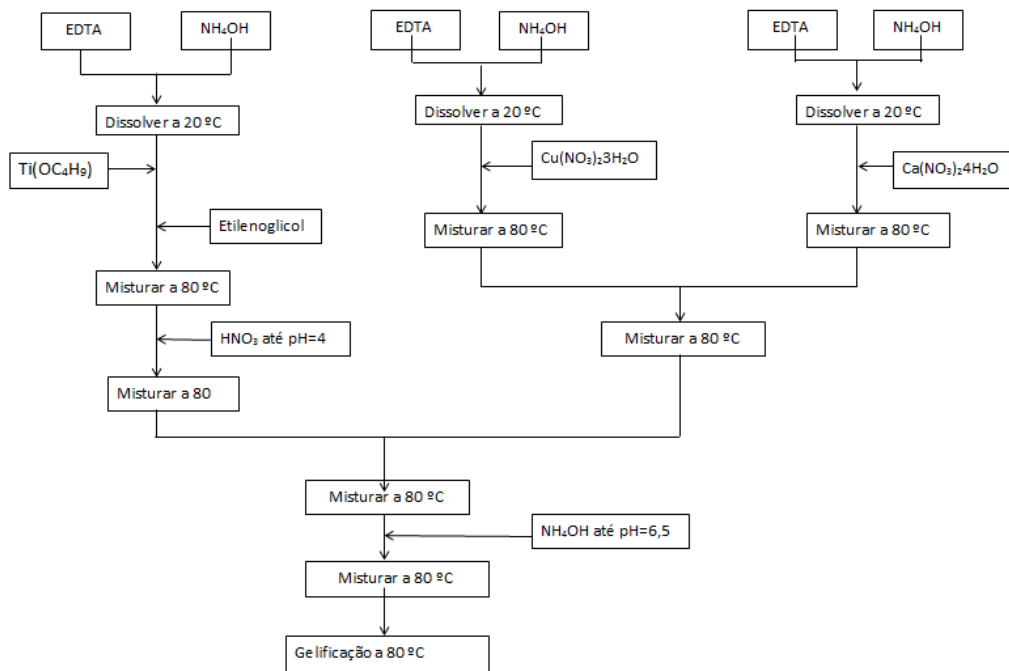


Figura 2.2 – Esquema do processo de Pechini modificado usado.

2.1.3 - Limpeza dos substratos para deposição do pó dissolvido no polímero.

Na preparação dos filmes a primeira etapa foi a limpeza dos substratos de modo a eliminar todo e qualquer tipo de impurezas existentes na sua superfície.

Todos os substratos foram limpos usando o seguinte procedimento:

1) inicialmente os substratos foram colocados em água com detergente, num banho de ultrassons durante cerca de 10 minutos.

2) em seguida foram passados por água desionizada e posteriormente por etanol.

3) numa terceira fase os substratos permaneceram imersos, durante 2 minutos, numa solução piranha. Esta solução é uma mistura de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e peróxido de hidrogénio (H_2O_2), numa razão volúmica de 3 para 1 e que é normalmente usada primeiro para limpar resíduos orgânicos dos substratos e em segundo lugar vai tornar a superfície do substrato hidrofílica, isto é, vai criar grupos OH^- tornando-a mais ativa. [38].

4) para finalizar este processo lavaram-se os substratos por etanol.

Na figura 2.3 encontra-se todo o processo de limpeza realizado aos substratos de cobre.

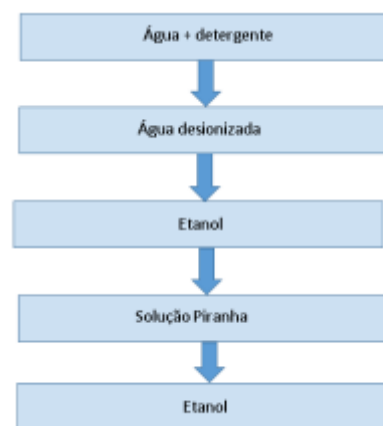


Figura 2.3 – Processo de limpeza para os substratos usados.

2.1.4 - Processo de spin-coating

A técnica de spin-coating tem sido muito usada para a preparação de filmes finos ao longo das últimas décadas. Este processo consiste em depositar uma pequena quantidade de líquido, com maior ou menor viscosidade, num substrato que vai ser posto em rotação, em torno do seu próprio

eixo, atingindo velocidades angulares. A força centrífuga é o agente físico responsável pelo espalhamento da solução sobre a superfície do substrato, tendo como objetivo final que esse espalhamento seja o mais homogêneo possível.

O processo de spin-coating consiste nos seguintes passos: 1 - verter o fluido, depositando-o na superfície do substrato; 2 - iniciar a rotação do mesmo a alta velocidade para afinar e espalhar o fluido; 3 - secar o substrato + deposição, a alta temperatura, de modo a eliminar os excessos de solvente do filme resultante.

Existem dois métodos de proceder à deposição do material (solução) no substrato: método estático e dinâmico. O método estático (Fig.9) consiste em depositar o material e em seguida iniciar o processo de rotação, no método dinâmico a solução é depositada enquanto o substrato gira a uma baixa velocidade (ex.: < 1000 rpm). Este segundo método, usado neste trabalho, é especialmente vantajoso em relação ao estático uma vez que pode prevenir a formação de vazios no filme e não requer o uso da mesma quantidade de solução para cobrir inicialmente todo o substrato como o método estático requer.

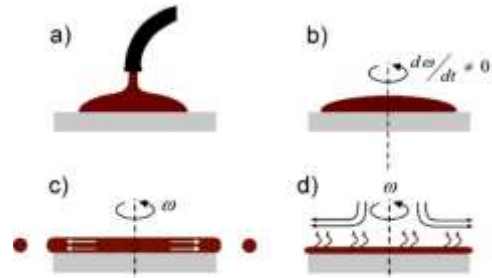


Figura 2.4 – Etapas do processo de spin-coating. [38]

A espessura do filme, entre outras propriedades, dependem de características intrínsecas à solução, como a viscosidade, a taxa de secagem, a tensão superficial, assim como também dos parâmetros escolhidos para o processo de rotação (aceleração, rotação máxima, tempo de rotação, etc). Para a maioria dos materiais a espessura final dos filmes vai ser inversamente proporcional à velocidade de rotação e ao tempo de rotação (Figura 2.5).

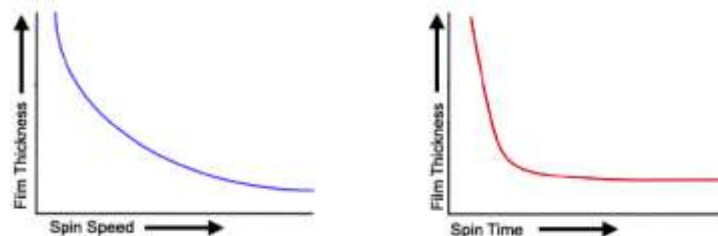


Figura 2.5 - Dependência da espessura dos filmes com o tempo e velocidade de rotação [39]

Ignorando a fase da evaporação (Figura 2.4 d), pode-se encontrar uma expressão para a espessura do filme que depende dos fatores enumerados (Eq.2.1) [41]:

$$h = K_1 \omega^\alpha \quad (Eq.2.1)$$

em que h é a espessura do filme, ω a velocidade angular, K_1 e α são constantes. Como a viscosidade inicial do fluido, η_0 , entre outros parâmetros, incorporam a constante K_1 , a expressão para a espessura do filme pode ser expandida (Eq.2.2) [41]:

$$h = K_2 \eta_0^\beta \omega^\alpha \quad (Eq.2.2)$$

sendo β uma constante.

Neste trabalho os parâmetros usados para a deposição dos filmes foram: um programa inicial (Figura 2.6 a) de secagem do substrato depois da limpeza feita ao mesmo e um segundo programa (Figura 2.6 b) onde é feita a deposição recorrendo ao método dinâmico. Preparam-se filmes com cinco concentrações diferentes de CCTO (15%,30%,45%,50%,60%) em substratos de cobre através

da mistura do polímero com o pó obtido por reação de estado sólido. Foram ainda preparados igualmente 5 filmes com diferentes concentrações de CCTO usando unicamente substrato de cobre e o pó obtido por Sol-Gel.

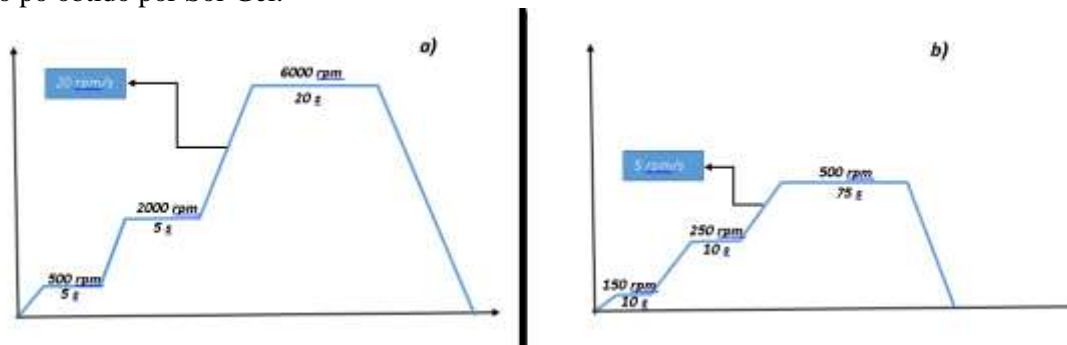


Figura 2.6- a) Programa1 spin-coating b) Programa2 spin-coating.

As amostras depois de preparadas usando este método de deposição de filmes finos são colocadas no exsiccador onde permanecem em ambiente de vácuo durante um dia a fim de eliminar todo o tolueno usado para a preparação do SIS.

2.1.5 - Processo de arrastamento

Este processo foi realizado no Centro de polímeros da Eslováquia. Este Centro cooperou diretamente na realização desta dissertação. É um processo simples, em que numa primeira fase ocorre a mistura do cerâmico CCTO na matriz polimérica do SIS, esta mistura é feita através de um processo mecânico. Depois de realizada a mistura e obtido o compósito passou-se para uma segunda parte de deposição do mesmo num, substrato de cobre, por forma a obter os filmes. Esta deposição é feita através do arrastamento no substrato com recurso a um “rolo”, com diferentes espessuras de deposição numa mesa devidamente calibrada. A última etapa compreende a secagem do filme após a deposição, secagem essa que é feita durante um dia em vácuo e à temperatura ambiente.



Figura 2.7- Segunda etapa do método de arrastamento (mistura mecânica).

A preparação da matriz polimérica consiste em dissolver 0,4 g de SIS em 3 ml de tolueno e deixar a misturar em agitador magnético por uma hora para posteriormente se adicionar a quantidade pó de cerâmico de CCTO por forma a obter as diferentes percentagens deste na matriz que se pretende estudar e analisar.



Figura 2.8- Deposição do compósito no substrato através do “rolo”.

O cálculo da percentagens volúmica de cerâmico foi realizada através do estudo das equações:

$$\begin{aligned}
 m_h &= \rho_h \cdot V_h \\
 m_i &= \rho_i \cdot V_i
 \end{aligned}
 \quad \longrightarrow \quad
 \begin{aligned}
 \%V &= \frac{V_i}{V_{total}} = \frac{V_i}{V_i + V_h} \\
 m_i &= m_h \cdot \frac{\rho_i}{\rho_h} \left(\frac{\varphi_i}{1 - \varphi_i} \right)
 \end{aligned}
 \quad Eq. (2.3)$$

onde V_i representa o volume da inclusão (cerâmico de CCTO) e V_h o volume da matriz.

2.1.6 - Tratamentos térmicos

Tanto nos pós preparados por reação de estado sólido (RES) como nos pós preparados por Sol-Gel vão ser usados tratamentos térmicos para a cristalização do pó de CCTO, o qual será posteriormente usado como reforço na preparação dos compósitos com percentagem volúmica crescente deste reforço. A opção por distintos processos de preparação de pós visa fundamentalmente a obtenção de diferentes morfologias e granulometrias para os pós de CCTO, de modo a poder estudar a influência destes parâmetros no comportamento dielétrico e elétrico dos compósitos poliméricos preparados.

2.1.6.1 - Tratamentos térmicos para os pós por reação de estado sólido

O tratamento térmico aos pós obtidos por RES consiste em colocar a mistura resultante do primeiro moinho usado num cadinho onde se irá proceder à cristalização do pó. Para tal, no forno aumenta-se a temperatura com uma rampa de subida de 5 °C/min até 1000 °C. Atingida esta temperatura irá permanecer estável durante 10 horas, findas as quais o pó arrefece lentamente em função da inércia térmica do forno. Na [figura 2.9](#) encontra-se o tratamento térmico aplicado aos pós obtidos por RES.

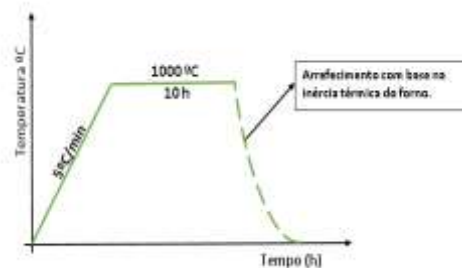


Figura 2.9 – Esquema de tratamento usado para a cristalização do pó de CCTO obtido por Reação de Estado Sólido.

2.1.6.2 - Tratamentos térmicos para os pós preparados por Sol-Gel

O modelo de tratamento térmico usado neste trabalho apresenta duas etapas. Uma primeira que tem por objetivo a secagem e estabilização do gel e posterior transformação em pó (Fig. 12a), a subida da temperatura é sempre feita com uma rampa constante de 2.5 °C por minuto. Nesta etapa tem-se um primeiro patamar em que a temperatura se mantém nos 120 °C durante uma hora, o mesmo acontece para as temperaturas de 250 °C e 500 °C. Na segunda etapa, a cristalização dos pós é promovida (Fig.12b). Nesta etapa a rampa de aquecimento é a mesma e a temperatura de patamar (T_x) representa a temperatura usada para promover a cristalização.

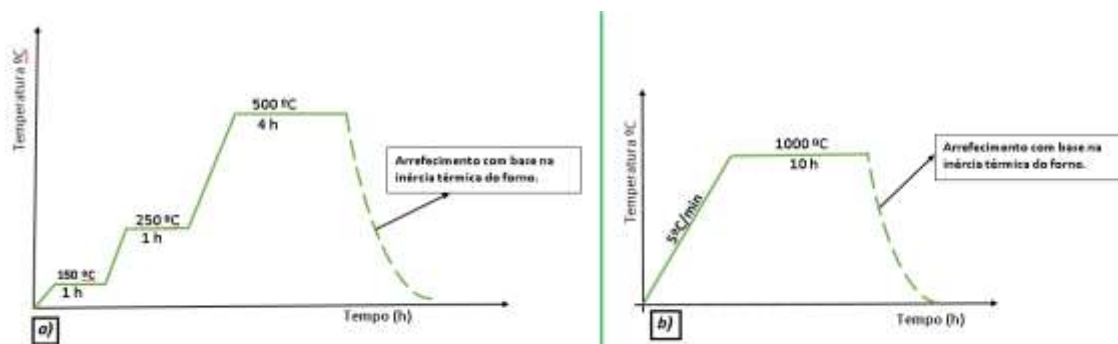


Figura 2.10 - a) Esquema de tratamento usado para a secagem e estabilização do gel e transformação em pó. b) Esquema de tratamento usado para a cristalização do pó de CCTO.

2.2 - Métodos de análise experimental

2.2.1 - Análise térmica diferencial (ATD)

A análise térmica diferencial consiste em medir a diferença de temperatura que pode existir entre uma substância (amostra) e outra substância de referência (sendo esta inerte), quando são ambas submetidas, simultaneamente, ao mesmo ciclo térmico controlado [42]. A diferença de temperatura entre a amostra e a referência é medida por um termopar diferencial, que consiste em dois termopares convencionais, interligados com polaridades opostas (Figura 2.11) [43]. Uma das junções do termopar diferencial encontra-se com a parte inferior do cadinho do material referência. A temperatura da amostra e da referência é medida através da diferença de potencial verificada entre os respetivos terminais dos braços de suporte dos cadinhos, normalmente apenas uma das temperaturas é medida [44].

No equipamento clássico de ATD tem-se uma haste interligada a duas cavidades simétricas, onde são colocadas a amostra e a referência que irão ser aquecidas no forno a uma taxa de aquecimento constante [44]. Na figura 2.11 encontra-se um esquema para a Análise Térmica Diferencial.

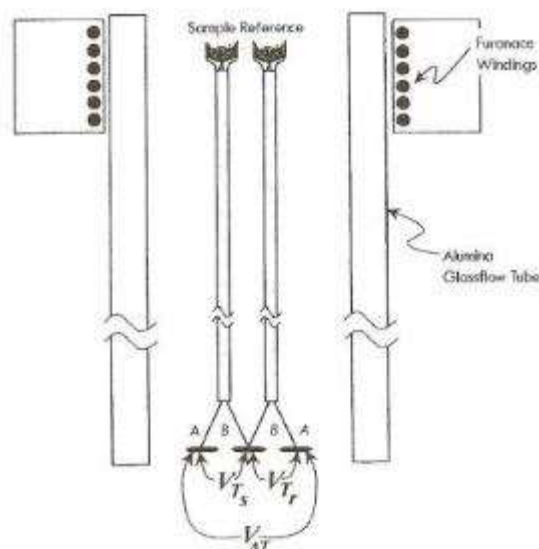


Figura 2.11- Esquema de um sistema de ATD genérico [73].

Quando a amostra sofre uma transformação, esta irá absorver (endotérmica) ou libertar (exotérmica) calor. Na ausência duma variação de temperatura entre a amostra e a referência (ΔT), a d.d.p aos terminais do termopar diferencial ($V_{\Delta T}$) é zero. Quando por sua vez, a amostra sofre um evento térmico como calor libertado durante o processo de cristalização, variação do calor específico

na região de transição vítrea ou a absorção de calor durante transformações de fase, a temperatura da amostra difere da temperatura do material de referência, assinalando uma transformação na amostra. [42]

Todas as características mencionadas são influenciadas por diversos fatores, tais como o próprio equipamento de medida, a natureza e preparação das amostras, a velocidade de aquecimento, a atmosfera que rodeia a amostra, etc., que devem ser controlados para poderem obter resultados fiáveis. [42]

Foram efetuadas análises térmicas para determinar através dos máximos exotérmicos da curva DTA as possíveis temperaturas a que ocorrerá cristalização do CCTO. Foi analisado o gel obtido através do processo sol-gel usando um equipamento *DTA-Linseis*, usando Al_2O_3 como referência e aplicando uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ desde a temperatura ambiente até os $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

2.2.2 - Difração de raios-X (DRX)

O fenómeno de difração de raios-X foi observado pela primeira vez em 1912 por Laue, este observou um padrão de interferência o que permitiu comprovar a natureza ondulatória dos raios-X e também demonstrar que o seu comprimento de onda ($0,5\text{-}2,5\text{ \AA}$) é da ordem de grandeza do espaçamento entre planos cristalográficos num cristal [45;46].

A difração de raios-X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, que conta ainda com o facto de se tratar de uma técnica não destrutiva. Para um posterior desenvolvimento desta técnica foram fundamentais os trabalhos de W.H.Bragg e W.L.Bragg. Estes visualizaram cristais como arranjos periódicos de planos de átomos, capazes de refletir os ditos raios-X quando o comprimento de onda dos fotões incidente é aproximadamente equivalente à distância entre estes planos [45;46].

Esta técnica baseia-se na presença de uma rede cristalina ou na periodicidade de um arranjo de átomos. Em materiais amorfos não conseguimos observar picos de difração, quanto muito observam-se bandas de difração.

O DRX apresenta diversas vantagens, tais como a simplicidade e rapidez do método, a fiabilidade dos resultados obtidos, possibilidade de análise de materiais compostos por mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases.

Quando um feixe de raios-X monocromático incide sobre um material cristalino ocorre o fenómeno da difração. Os electrões dos átomos ficam excitados e vibram com a mesma frequência do feixe incidente. Estes electrões emitem raios-X em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente. O átomo pode ser visto como uma fonte de emissão esférica de radiação (princípio de Huyghens). [47]

Ao incidir um feixe de raios-X sobre um cristal, onde os átomos estão regularmente espaçados (periodicidade do arranjo cristalino), cada átomo será uma fonte de emissão esférica de radiação. Nestas condições poderá haver interferências construtivas ou destrutivas entre as ondas eletromagnéticas se estiverem em fase entre si ou defasadas, respectivamente. O comprimento de onda da radiação incidente deve ser da mesma ordem de grandeza da distância interplanar da partícula a ser analisada.

A [figura 2.12](#) representa um plano cristalino formado por átomos ordenados.

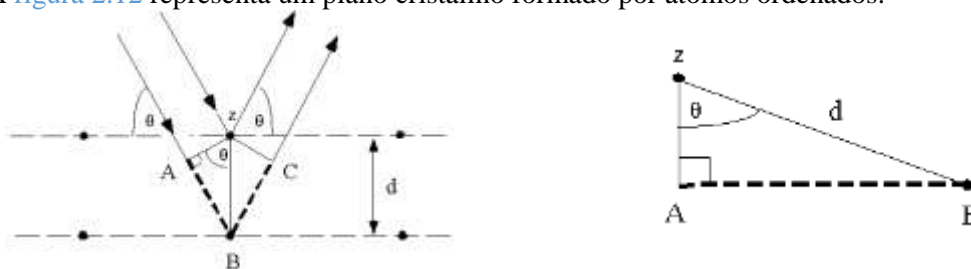


Figura 2.12 - Esquema da difração de Bragg.

A sobreposição construtiva e destrutiva de ondas pode duplicar, interferir e anular a intensidade das mesmas. É esta situação que vai definir o espectro de raios-X de uma estrutura cristalina. Esta técnica pode ser tratada de acordo com a lei de Bragg (Eq. 2.4) [46] que estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que originam:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad (Eq.2.4)$$

Nesta equação, λ representa o comprimento de onda da radiação incidente, n é um número inteiro associado à ordem da difração, d é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl da estrutura cristalina e θ o ângulo de incidência, que é medido entre os planos cristalinos e o feixe incidente.

A difração de raios-X foi uma das técnicas usadas na identificação das fases cristalinas, tendo sido usado um sistema X'pert da Philips, o qual utiliza radiação monocromática $CuK\alpha$, com um comprimento de onda $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$, obtida através de uma ampola de cobre e de um monocromador de grafite. O varrimento contínuo foi realizado no intervalo $10,0170^\circ$ a $59,9770^\circ$, com uma velocidade de $1,5^\circ/\text{minuto}$ em degraus de $0,02^\circ$. A identificação das fases de CCTO foi possível através da comparação com a base de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

2.2.3 - Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

O microscópio eletrónico de varrimento (SEM) é um tipo de microscópio capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido à forma como as imagens são criadas, as imagens de MEV têm uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra. As amostras devem ter três características essenciais: suportar o vácuo, suportar o feixe de eletrões incidentes e a superfície da amostra ser condutora. Se as amostras não forem condutoras, deve-se realizar uma deposição de uma camada de material condutor como ouro, platina, crómio, índio ou (mais frequente) carbono [48]. Este procedimento, evita a acumulação de cargas à superfície, e conseqüentemente, evita a formação de uma imagem distorcida [48;49]. Através desta análise, pode-se observar a presença de partículas, bem como o seu tamanho, forma e orientação do crescimento cristalino [48;49].

A imagiologia por SEM permite obter imagens com uma resolução elevada ($10\text{-}10^5 \times$), apresenta outras vantagens como elevada profundidade de campo e resolução espectral, associada a uma preparação de amostras relativamente simples [48]. A resolução espacial de um microscópio (tanto ótico como eletrónico) depende da distância mínima (δ_{min}) a partir da qual dos pontos focados pelo microscópio são resolúveis, indicado este fenómeno pelo critério de Rayleigh [50]:

$$\delta_{min} = 0,61 \frac{\lambda}{n \times \sin\alpha} \quad (Eq. 2.5)$$

onde n representa o índice de refração, e α o ângulo de abertura. É perceptível através desta equação, que em princípio o microscópio eletrónico possui uma resolução espacial muito superior ao microscópio ótico, uma vez que os eletrões utilizados em SEM possuem um comprimento de onda (λ) muito inferior ao da luz visível. Da interação do feixe eletrónico com a amostra, resulta a emissão de diversos tipos de radiação: eletrões primários; eletrões secundários; eletrões de Auger e raios-X [49]. Na técnica de SEM a radiação mais importante para a construção da imagem são os eletrões primários e secundários.

Os eletrões primários são eletrões retrodispersos, sendo que a sua retrodispersão se revela aproximadamente elástica, os eletrões perdem menos de 1 eV durante a colisão com a amostra. Este tipo de eletrões é ideal para realçar as zonas da amostra, em função da sua diferente composição, visto que o rendimento de emissão aumenta com o número atómico, permitindo assim distinguir dois elementos com números atómicos diferentes [49].

Os eletrões secundários contrariamente, possuem valores de energia reduzidos (normalmente bastante inferiores a 50 eV) e devido a este facto, apenas os que são emitidos em zonas próximas da

superfície da amostra conseguem ser captados pelos detetores [49]. Estes eletrões são portanto utilizados para a construção topográfica da imagem, uma vez que possuem uma energia reduzida, são fortemente atenuados quando presentes relevos acentuados, sendo úteis na visualização do contraste topográfico [49].

Um feixe de eletrões é obtido através da passagem de uma corrente elétrica muito baixa num filamento de tungsténio dando origem à libertação destes, este fenómeno é designado por efeito térmico. Por outro lado é exercida uma diferença de potencial muito elevada entre esse mesmo filamento e um anel colocado por baixo, o que vai gerar um campo eletromagnético. Este campo vai exercer uma força sobre o filamento o que vai levar os eletrões a dirigirem-se para a zona central do anel de um modo ordenado, obtendo-se assim um feixe de eletrões. Se este feixe incidir sobre um objeto colocado na sua trajetória vão-se dar vários fenómenos resultantes da interação dos eletrões com os átomos que compõem esse mesmo objeto. Na constituição do equipamento de SEM estão presentes um conjunto de lentes eletromagnéticas responsáveis por colimar e focar o feixe, e detetores para coletar os eletrões emitidos ou dispersos pela amostra [48;49]. Desta interação resulta principalmente o aparecimento de eletrões com energia igual ou inferior à energia dos eletrões incidentes, resultam ainda fotões de alta energia (raios X) e fotões na banda do visível [49;51]. Na técnica de SEM a radiação mais importante para a construção da imagem são os eletrões primários e secundários.

Foi usado um microscópio eletrónico *VEGA3-TESCAN*.

2.2.4 - Espectroscopia de Raman

A energia total de uma molécula consiste na soma das contribuições de energia translacional, rotacional, vibracional e eletrónica. A forma mais simples de modelar as vibrações moleculares é aproximar os átomos da molécula de um sistema de esferas interligadas por molas.

Os estados vibracionais possuem assim valores de energia discretos e a melhor aproximação para o cálculo da sua energia potencial é dada pelo potencial de Morse do oscilador anarmónico [52]. Contrariamente ao modelo do oscilador harmónico este, além de contemplar a possibilidade de dissociação dos átomos, também permite considerar que a diferença de energia entre dois estados vibracionais seguidos não possui um valor constante [52]. Sabemos que uma molécula com N átomos possui $3N$ graus de liberdade. Destes, 3 são relativos a movimentos de translação, 3 de rotação (ou 2 no caso de estarmos perante uma molécula linear) e os restantes $3N-6$ graus de liberdade correspondem a vibrações da molécula ($3N-5$ para moléculas lineares) [52].

A espectroscopia de Raman tem este nome porque é baseada no efeito de Raman é um fenómeno inelástico de dispersão da luz que permite assim o estudo de rotações e vibrações moleculares. Sendo sensível à estrutura local serve para o estudo da composição estrutural e permite a avaliação das propriedades óticas das amostras [53].

O princípio de funcionamento da espectroscopia de Raman baseia-se na excitação das moléculas através de uma radiação monocromática (laser) que irá distorcer (polarizar) a nuvem eletrónica que é circundante ao núcleo do átomo. Esta polarização excita a molécula para um estado energético que para além de possuir um tempo médio de vida curto, não coincide com nenhum dos seus estados eletrónicos associados, logo designa-se por estado virtual [54].

Nesta espectroscopia, podem surgir três diferentes processos de Raman. O primeiro trata-se da dispersão de Rayleigh que acontece quando a polarização induz apenas uma distorção da nuvem eletrónica. Como os eletrões são partículas com massa pequena, este processo é considerado elástico e os fotões são dispersos aproximadamente com a mesma frequência. No segundo, a polarização permite deslocar o núcleo, ocorrendo uma troca de energia entre a molécula e o fotão incidente, a dispersão torna-se inelástica (dispersão de Raman), se a molécula após ser excitada para o estado virtual decair para um estado vibracional de maior energia. Estamos perante a transição de Stokes [54;55]. Quando a transição tem origem num estado vibracional excitado e a molécula fica no estado de menor energia vibracional, a transição tem o nome de Anti-Stokes [54;55], o que corresponde ao terceiro processo de Raman.

Dos 3 processos descritos, a dispersão de Rayleigh é o processo dominante (apenas 1 em cada 10^6-10^8 fotões é disperso inelasticamente), no entanto, entre a dispersão de Raman, para baixas

temperaturas (como a temperatura ambiente) o estado de vibração fundamental encontra-se muito mais povoado do que o primeiro estado excitado, o que implica que a ocorrência da dispersão de Stokes tenha maior probabilidade, e conseqüentemente uma intensidade de sinal superior à da dispersão Anti-Stokes [54;55]. Na [figura 2.13](#) encontra-se um diagrama de energia que mostra os três fenômenos que ocorrem na espectroscopia de Raman.

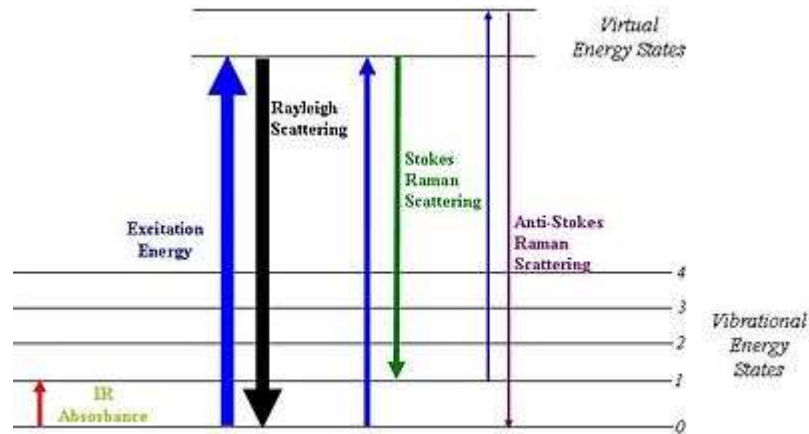


Figura 2.13 – Diagrama de energia que mostra os três fenômenos que ocorrem em espectroscopia de Raman [74].

Deve-se ainda salientar que a espectroscopia de Raman é uma técnica não destrutiva com uma preparação de amostras de grande simplicidade em que as amostras examinadas podem ser sólidos, líquidos ou gases, a altas ou baixas temperaturas, com partículas micro ou macroscópicas [54]. Estiramentos de ligações covalentes ou vibrações simétricas dão origem a sinais de Raman intensos, ao passo que estiramentos de ligações iônicas e vibrações anti-simétricas estão associados a sinais de IR intensos.

Foi realizada a análise UV-Raman de todos os filmes crescidos em substrato de Si, à temperatura ambiente, recorrendo ao microscópio *Jobin Yvon (Horiba) HR800* que usa um feixe de excitação de 532 nm, disponível no departamento de física da UA, fazendo varrimentos entre os 100 cm^{-1} e os 1500 cm^{-1} .

2.2.5 - Análise mecânica dinâmica (DMA)

Os materiais estão sujeitos a uma grande variedade adversidades mecânicas no seu uso diário. Os fatores principais são a abrasão, várias tensões e variações de temperatura. Assim sendo, conhecer o comportamento viscoelástico de um material que seja sujeito a um amplo espectro de frequências e temperaturas permite obter informações cruciais sobre as propriedades mecânicas que são relevantes para a sua aplicação, e ainda sobre o seu rearranjo molecular e estrutural. A análise mecânica dinâmica (DMA) é uma técnica de caracterização usada no estudo da resposta viscoelástica de um provete submetido a uma tensão sinusoidal ($\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t)$), de baixa amplitude, ficando assim o corpo de prova em movimento de oscilação forçado. Da aplicação desta técnica resulta a medição da deformação ($\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta)$) sofrida pelo corpo de prova, a partir da qual se pode calcular o módulo complexo (E^*). A resposta do material ensaiado pode ser obtida em função da frequência da força excitadora ou da temperatura do material. [56;57].

Em função da resposta do material ensaiado, este pode ser classificado como elástico, viscoso ou viscoelástico. No caso de uma resposta perfeitamente elástica a deformação é proporcional à tensão aplicada, estando estas duas funções em fase. O que significa que o ângulo de atraso (δ) neste caso é nulo.

Já na resposta de um material viscoso ideal (newtoniano), a tensão é proporcional à derivada temporal da deformação ($\frac{d\varepsilon}{dt}$), ou seja, $\sigma(t) = K \frac{d\varepsilon}{dt}$. Tal implica um desfasamento entre tensão aplicada e deformação correspondente a $\frac{1}{4}$ de período, ou seja, $\delta = \pi/2$.

Finalmente, na situação intermédia teremos os materiais viscoelásticos, em que o desfasamento (δ) entre tensão e deformação está compreendido entre 0 e $\pi/2$.

Como referido acima, é a partir da medição da deformação, e da sua relação com a tensão aplicada, que é possível obter o módulo complexo ($E^* = E' + iE''$) associado ao material em estudo. A parte real desta função, conhecida por módulo de armazenamento (E'), fornece o valor da energia por unidade de volume armazenada em cada ciclo, estando associada ao comportamento elástico do material. O módulo de armazenamento é calculado através da seguinte expressão:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_{0m}} \cos\delta \quad (\text{Eq. 2.6})$$

onde σ_0 e ε_{0m} são as amplitudes da tensão externa aplicada e deformação, respetivamente.

A parte imaginária da função módulo, conhecida por módulo de perda (E''), fornece a energia por unidade de volume que é dissipada a cada ciclo, representando a componente associada ao comportamento viscoso do material. O módulo de perda é dado pela seguinte expressão:

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_{0m}} \sin\delta \quad (\text{Eq. 2.7})$$

A partir de E'' e E' , pode ainda obter-se o fator de perda ($\tan\delta$), definido pela razão E''/E' .

Esta técnica foi usada no centro de polímeros da Eslováquia para o estudo da T_g dos diferentes filmes preparados. É através desta técnica que se torna possível obter transições termodinâmicas de primeira ordem, como a fusão e cristalização, ou segunda ordem como transições vítrias ($T_g(\alpha)$) e relaxações secundárias ($\beta, \delta, \gamma, \text{etc.}$) [56;57].

Existem três métodos para se obter a T_g através da técnica de DMA. Na figura 2.14 está esquematizado um desses métodos que representa o prolongamento da interceção das duas retas tangentes aplicadas ao módulo de relaxamento real (E') em função da temperatura. Um segundo método, provavelmente o mais comum, é através do máximo da parte imaginária do módulo de relaxamento (E''). O terceiro método, e o que foi usado neste trabalho para o cálculo da T_g , trata-se de calcular o máximo do gráfico da $\tan\delta$ em função da temperatura [58].

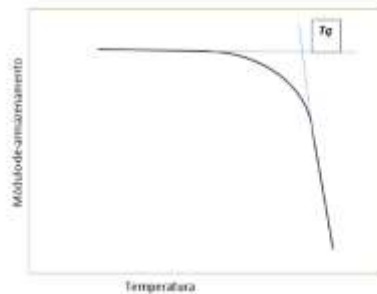


Figura 2.14- Método DMA, módulo de armazenamento versus temperatura.

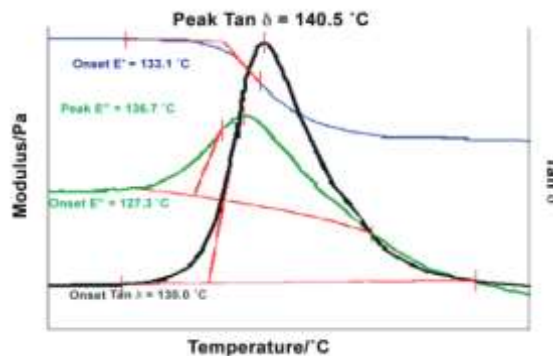


Figura 2.15- Três métodos de calcular a Temperatura de Transição Vítria (máximo $\tan\delta$; máximo de E'' ; interceção das duas tangentes aplicadas a E'). [58]

2.2.6 - Técnica de teste de adesão (Peel-off)

A amostra à qual vai ser sujeita o ensaio é suportada por uma placa que vai fixar essa mesma amostra. É colocada uma fita adesiva sobre a parte que contém o compósito que irá ser retirada aplicando uma força e um ângulo de 90°, usando o designado “teste da casca” (peel tester), *Modelo MV-220*. Este aparelho foi usado para medir a resistência à abrasão dos componentes incorporados, a fim de caracterizar a adesão do nosso compósito ao substrato de cobre. O “teste da casca” (peel tester) foi equipado com um medidor de força digital que fornece uma leitura rápida e precisa da força que se está a aplicar. A figura mostra o esquema do mecanismo adotado por este tipo de teste e que foi usado no centro de polímeros da Eslováquia para medir a adesão das amostras lá preparadas [14].

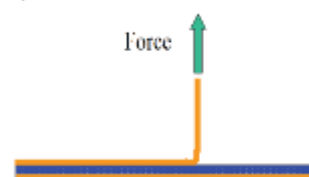


Figura 2.16 – Esquema da força e ângulo ao retirar a fita no teste de adesão [14].

2.3 - Técnicas de caracterização elétrica

As amostras foram preparadas de modo a que o modelo do condensador de placas paralelas pudesse ser aplicado, facilitando assim a determinação de grandezas intensivas como a constante dielétrica (ϵ').

Para proceder a uma caracterização elétrica dos filmes finos obtidos procedeu-se à deposição de uma camada de átomos de ouro sobre uma pequena parte dos mesmos, de modo a assegurar a sua condutividade elétrica. Esta camada só foi colocada sobre a face onde se encontra o filme uma vez que o substrato já apresenta as propriedades condutoras necessárias. Para tal usou-se a técnica de sputtering (Figura 2.17).



a)



b)

Figura 2.17 – a) e b) Equipamento usado para a deposição do eletrodo de ouro sobre as amostras.

Depois desta deposição os filmes eram colocados num porta amostras com eletrodos já embutidos nas duas faces. As propriedades dielétricas dos filmes baseados em CCTO e SIS foram analisadas através da condutividade ac (σ_{ac})

Para se conseguir realizar o estudo das propriedades elétricas e dielétricas foi ainda necessário determinar a espessura dos filmes crescidos. Para tal foi usado um micrómetro, que tem a ele associado um erro da menor divisão da escala. Foram realizadas diversas medidas e calculada a média das mesmas.

2.3.1 - Medição das propriedades dielétricas

Dielétricos são materiais que oferecem resistência à passagem de corrente elétrica, mas possuem capacidade de armazenar energia elétrica, devido ao deslocamento de cargas (polarização), sob o efeito de um campo elétrico. Um condensador é um componente que consiste em duas superfícies condutoras separadas por um material dielétrico. Como tal são dispositivos que podem armazenar energia elétrica quando os seus terminais são submetidos a uma d.d.p. Existem diversos tipos de condensadores classificados de acordo com o material dielétrico que é usado entre as placas condutoras. Apesar de qualquer isolante de boa qualidade servir como dielétrico, cada tipo possui

características que o fazem mais ou menos recomendável para determinada aplicação. A carga armazenada num condensador é:

$$Q = C.V \quad (Eq. 2.8)$$

Onde C é a capacidade do condensador e V a tensão aplicada. A quantidade de carga Q armazenada, para um determinado valor de tensão, é dado pela soma de duas componentes: Q_0 , que é a carga que existiria se as placas do condensador estivessem separadas pelo vácuo e Q_d , que é a carga devido à polarização que separa as duas placas: $Q = Q_0 + Q_d$.

Se um material contém moléculas polares elas orientam-se de forma aleatória, se nenhum campo elétrico for aplicado. A aplicação de um campo elétrico pode polarizar o material, através da orientação dos momentos dipolares das moléculas. Quando a voltagem é aplicada entre os dois elétrodos que constituem as placas de um condensador separado por um material dielétrico, as cargas dos átomos, moléculas e iões presentes no material vão sofrer deslocamento em resposta ao campo aplicado. Este fenómeno é chamado de polarização dielétrica. A presença do material dielétrico, desta forma, aumenta a carga armazenada nas placas do condensador. Se a tensão aplicada no condensador variar com o tempo, caso dos circuitos com tensão alternada, as cargas no condensador sofrerão um realinhamento para uma outra distribuição de equilíbrio, ditada pelo novo campo, gerando uma corrente alternada devido a esse deslocamento de carga.

Quando se aplica um campo externo (E) a um material como o que está em estudo, que é um dielétrico, e considerando o caso uniforme, a polarização induzida (P) pode-se relacionar com o campo elétrico segundo [59]:

$$P = \epsilon_0 \chi E \quad (Eq. 2.9)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo e χ a suscetibilidade elétrica.

O vetor deslocamento elétrico (D), é dado por:

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (Eq. 2.10)$$

e considerando mais uma vez a aproximação do movimento uniforme, ficamos com:

$$D = \epsilon_0 (1 + \chi) E = \epsilon_0 \epsilon E \quad (Eq. 2.11)$$

onde $\epsilon_0 \times \epsilon$ é a permissividade absoluta e $\epsilon_r = (1 + \chi)$ é a permissividade relativa (frequentemente denominada por constante dielétrica) que representa o aumento da capacidade ou de carga armazenada pelo material comparativamente ao vácuo, isto é:

$$\epsilon_r = C/C_0 \quad (Eq. 2.12)$$

sendo C a capacidade de um condensador constituído pelo material dielétrico, e C_0 a capacidade de um condensador com as mesmas dimensões onde o dielétrico é o vácuo.

O campo externo AC aplicado é um parâmetro controlável, no qual se pode manipular a amplitude e frequência do campo D e ϵ são dependentes da resposta do material e nem sempre D está em fase com E , o que implica que a permissividade é uma variável complexa dependente da frequência do campo dada por [21]:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (Eq. 2.13)$$

ϵ' e ϵ'' são respetivamente, a constante dielétrica e as perdas dielétricas que representam a magnitude da dissipação (perdas) de energia quando o campo externo é aplicado.

Numa representação vetorial ϵ^* , ϵ'' e ϵ' são ortogonais, o fator de perdas ($\tan\delta$) surge então definido como a razão entre a energia dissipada e a energia armazenada, e determina-se pela relação[21]:

$$\tan\delta = \epsilon''/\epsilon' \quad (Eq. 2.14)$$

A relaxação dielétrica pode ser entendida da seguinte forma: quando um o campo externo é aplicado num dielétrico, a dada altura a sua polarização atinge um valor de equilíbrio, não

instantaneamente mas sim após um determinado intervalo de tempo [21;59]. Analogamente, quando se dá a cessação do campo aplicado, a relaxação dielétrica segue o mesmo comportamento manifestado pela polarização. Este fenómeno foi introduzido por Debye em 1912, que desenvolveu o chamado modelo de Debye, onde se considera um decaimento exponencial de relaxação dielétrica (1.16) [21;59]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (Eq. 2.15)$$

onde τ é o tempo de relaxação, ε_s e ε_∞ são respetivamente, o limite de baixas e altas frequências da permissividade.

O módulo dielétrico complexo, definido como o inverso da permissividade complexa, é dado por [21;60]:

$$M^* = M' + iM'' = \frac{1}{\varepsilon^*} \quad (Eq. 2.16)$$

A vantagem do uso do módulo elétrico para interpretar propriedades de relaxação de um material é que as variações dos valores de permissividade muito altos, em baixas frequências, são minimizados. Desta forma, dificuldades inerentes de natureza eletródica e de contato, injeção de carga espacial, condução devido a impurezas, que podem tornar impercetíveis relaxações na representação da permissividade complexa, podem ser minimizadas. Analogamente às definições anteriores de permissividade complexa e constante dielétrica complexa, a parte real do módulo elétrico (M') está relacionada com o inverso da capacidade de armazenamento de energia do dielétrico, e a parte imaginária (M''), relacionada com o inverso da dissipação de energia, devido ao efeito joule.

Para a medição das propriedades dielétricas é necessário proceder à medição da permissividade complexa, para tal os filmes crescidos foram mantidos à temperatura ambiente usando um sistema *LCR meter Network Analyser Agilent 429*, que variou a frequência do campo elétrico aplicado entre 100-1MHz no modo Cp-Rp (sendo Cp a capacidade em paralelo e Rp a resistência em paralelo), numa gama de frequências compreendida entre os 40 Hz e os 2 MHz. Após a medição dos valores de Cp e Rp procedeu-se ao cálculo das componentes reais (ε') e imaginária (ε'') da permissividade complexa. Em geral, estes parâmetros são determinados em amostras em forma de discos ou placas, que possuem eléctrodos nas duas faces, de forma a poderem ser analisados como condensadores de placas paralelas preenchidos com um dielétrico (a amostra que se deseja caracterizar). Para cerâmicos ferroelétricos não polarizados a ε' praticamente não varia, no entanto para frequências superiores podem ocorrer relaxações provavelmente associadas a domínios ferroelétricos. Para baixas frequências os mecanismos de polarização interfacial e de condução afetam as medidas dielétricas em amostras cerâmicas.

Partindo da expressão de um condensador de placas paralelas, $C = \varepsilon_0 \varepsilon' A/d$, torna-se possível calcular a parte real da permissividade. A parte imaginária da permissividade complexa pode ser calculada a partir do valor da resistência (R) da amostra:

$$C = \varepsilon' \varepsilon_0 \frac{A}{d} \Leftrightarrow \varepsilon' = C \frac{d}{\varepsilon_0 A} \quad (Eq. 2.17) \quad \varepsilon'' = \frac{d}{\omega \cdot R \cdot A \cdot \varepsilon_0} \quad (Eq. 2.17)$$

sendo R a resistência, A a área da superfície dos eléctrodos, d a espessura dos filmes, ω a frequência angular e ε_0 a permissividade do vazio.

A medição da condutividade ac foi obtida a partir do valor de R . Deste modo, a partir da equação 12 resulta a seguinte expressão para a condutividade ac (σ_{ac}) para uma dada frequência:

$$\sigma_{ac} = \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon'' \quad (Eq. 2.18)$$

Uma vez que $\tan(\delta) = \varepsilon''/\varepsilon'$, substituindo na equação 13 obtemos:

$$\sigma_{ac} = \omega \cdot \varepsilon'' \cdot \tan(\delta) \quad (Eq. 2.19)$$

2.3.2 - Cálculo da Energia de ativação E_a .

As relaxações subvítreas são processos termicamente ativos, pelo que a dependência dos tempos de relaxação τ , são do tipo Arrhenius, isto é, varia segundo [61] (Eq 2.20):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{K_B \cdot T}\right) \quad (\text{Eq. 2.20})$$

Onde τ_0 é o tempo de relaxação para frequência infinita, sendo para um processo ativo termicamente na ordem dos 10^{-13} a 10^{-12} s, K_B é a constante de Boltzmann e a E_a corresponde à energia de ativação. Como $\tau = 1/\omega_p = 1/2\pi f_{m\acute{a}x}$, a equação anterior transforma-se em (Eq 2.21):

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi f_{m\acute{a}x}} &= \frac{1}{f_0} \exp\left(\frac{E_a}{K_B T}\right) \Leftrightarrow \frac{1}{f_{m\acute{a}x}} = \frac{2\pi}{f_0} \exp\left(\frac{E_a}{K_B T}\right) \Leftrightarrow f_{m\acute{a}x} = \frac{f_0}{2\pi \cdot \exp\left(\frac{E_a}{K_B T}\right)} \Leftrightarrow \text{Ln}(f_{m\acute{a}x}) \\ &= \text{Ln}\left(\frac{f_0}{2\pi}\right) - \frac{E_a}{K_B T} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 2.21})$$

Como $K_B=R/N_A$, sendo R a constante dos gases perfeitos e N_A o número de Avogadro, é comum representar-se a equação da seguinte forma:

$$\text{Ln}(f_{m\acute{a}x}) = \text{Ln}\left(\frac{f_0}{2\pi}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Eq. 2.22})$$

Deste modo, para um processo secundário (processos gama ou beta), se f_0 se encontra compreendido entre 10^{12} e 10^{13} Hz, revela a existência de uma entropia de ativação, estando o processo de relaxação associado a mecanismos mais complexos onde a E_a pode atingir valores entre os 40-50 kcal.mol⁻¹, para o caso da relaxação β em polímeros onde se verifica um restringimento da mobilidade conformacional da cadeia principal [62].

A determinação da energia de ativação é feita simplesmente a partir do máximo da frequência com a temperatura. Para se identificar qual o tipo de comportamento de um processo de relaxação é comum apresentar-se o $\text{Log}(f_{m\acute{a}x}(\text{Hz}))$ em função do inverso da temperatura, $1000/T$ (K⁻¹) respetivamente. Quando a representação anterior originar uma reta ($y=mx+b$), podendo ser descrita através da lei de Arrhenius, partindo da equação 17 convertendo-a para Log, segundo $\text{Log } x = \text{Ln}x/2,303$ obtém-se:

$$\text{Log}(f_{m\acute{a}x}) = \text{Log}(f_0) - \frac{E_a}{2,303 \times 1000 \times R} \frac{1000}{T} \quad (\text{Eq 2.23})$$

Para o cálculo da E_a e F_0 utilizam-se as expressões seguintes:

$$\frac{E_a}{\text{Kcal}} \cdot \text{mol}^{-1} = \frac{2,303 \times |m| \times R}{4,18} \quad (\text{Eq 2.24})$$

$$f_0/\text{Hz} = 2\pi 10^b$$

em que, m e b corresponde ao declive da reta e à ordenada na origem e R é a constante dos gases perfeitos, possuindo o valor de 8,314 J.mol⁻¹. O valor 4,18 presente na equação 2.24 corresponde ao fator de conversão de Joule para caloria.

Para representações que se afastam da linearidade, a dependência de $\log(f_{m\acute{a}x}/\text{Hz})$ com $1000/T$ (K⁻¹) pode ser descrita segundo a equação de Vogel-Fulcher-Tamman-Hesse, VFTH, ocorrendo normalmente para processos de relaxação vítreo [61].

Capítulo 3 – Resultados e discussão

3.1 – Análise térmica diferencial (ATD).

A [figura 3.1](#) apresenta o resultado da análise térmica diferencial sobre 40 mg de gel de CCTO comparado com a substância de referência Al_2O_3 (40 mg), submetido a um ciclo térmico até 1100 °C, que foi realizado com o objetivo de verificar a existência ou não de fenômenos exotérmicos e/ou endotérmicos para dessa forma otimizar o processo de cristalização do CCTO. Com base no gráfico da [figura 3.1](#) é possível identificar várias transformações.

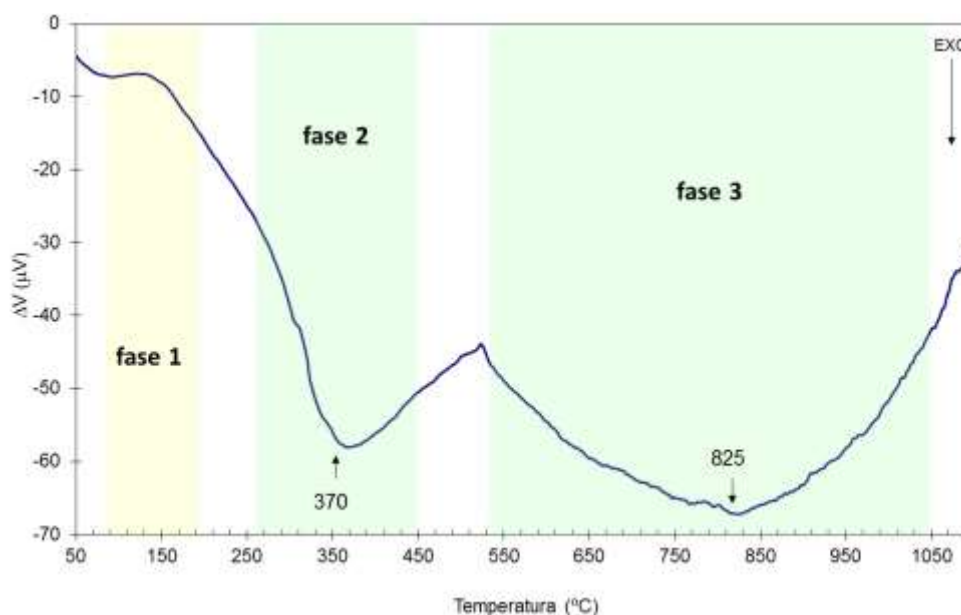


Figura 3.1- Termograma realizado ao gel obtido através do método Sol-Gel.

Numa primeira fase, entre os 25 °C e os 200 °C, o espectro térmico mostra a presença de um fenômeno endotérmico, com máximo em torno dos 100 °C o qual pode estar relacionado com a perda de água livre do gel, porque temos a presença de sais hidratados [63].

Numa segunda fase, surgem dois fenômenos exotérmicos. O primeiro, entre os 200 °C e 500 °C, que pode estar relacionado com a quebra de ligações metal-EDTA e a consequente liberação de H_2O , CO_2 e gases azotados (N_2 , NO_2). É esperado que no final desta fase já todos os compostos azotados deverão estar decompostos. Esta fase 2 que representa uma banda exotérmica tem que estar presente antes da banda exotérmica que dá início à cristalização do CCTO e está associada à pirólise dos nitratos, só depois de os orgânicos estarem decompostos é que se poderá iniciar a cristalização do CCTO. A reação de cristalização começa só com a presença de óxidos. O mínimo observado na análise térmica diferencial a 370 °C terá uma correspondência com a carbonização ou quebra das ligações nos compostos orgânicos integrados nos precursores [63].

Por outro lado, o mínimo presente na fase 3 (banda exotérmica) registrado a 825 °C poderá assim ser atribuído ao início da cristalização do CCTO [63].

3.2 - Difração de Raio-X

Foram analisados por DRX os pós de CCTO preparados por reação de estado sólido e por Sol-gel. Em ambos os difratogramas pode-se constatar a presença da fase de CCTO como fase principal ([figura 3.2](#)). No espectro das amostras preparadas por de Sol-gel está presente uma segunda fase cristalina, atribuída ao óxido de cobre. Contudo, esta fase é minoritária.

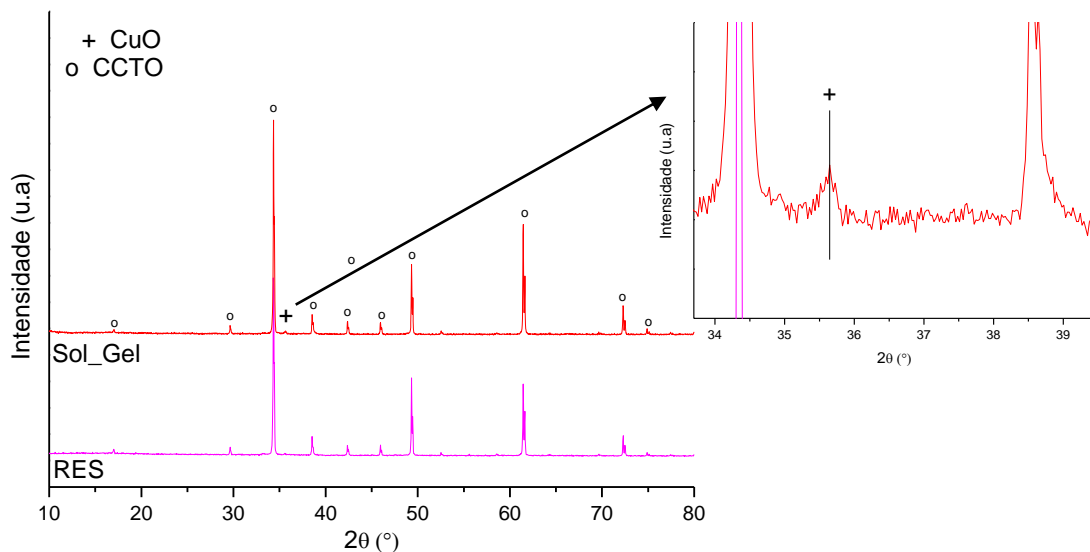


Figura 3.2- Difratomogramas dos pós obtidos através do método de Sol-Gel e RES (inset: amostra preparada por sol-gel).

3.3 - Espetroscopia de Raman

Foram realizados estudos de espectroscopia de Raman aos pós base e a todos os filmes crescidos tendo sido obtidos os seguintes espectros e tendo sido identificados os máximos das bandas de vibração que ficaram registadas na [tabela 2](#).

É de salientar a semelhança entre os espectros de Raman na [figura 3.3c](#) dos filmes de 15% e 60%, esta mesma semelhança está presente nas micrografias obtidas por microscopia eletrónica de varrimento destes filmes ([figura 3.6 a e g](#)) que mostram que o filme preparado para 60% sofreu uma elevada agregação por parte das partículas. O estudo de Raman desta amostra de 60% deve ter incidido sobre uma parte em que a concentração de CCTO era bastante semelhante à de 15%.

Em todos os espectros de Raman apresentados na [figura 3.3](#) é possível identificar as quatro bandas principais centradas a 272~290, 442~448, 509~514 e 573~575 cm^{-1} e que correspondem a vibrações associadas à estrutura cristalina do CCTO. [64;65].

A linha de Raman centrada aos 290 cm^{-1} corresponde a um máximo de fraca intensidade que de acordo com a literatura [66] está associado ao modo de vibração Fg(1). Os máximos visíveis entre 442 ~448 cm^{-1} e entre 509~515 cm^{-1} estão associados ao modo de vibração Ag devido à simetria (TiO_6) do tipo rotacional e os que se encontram entre 573~575 cm^{-1} estão associados ao modo de vibração Fg devido à simetria (O-Ti-O) do tipo anti-stretching. A linha a 739 cm^{-1} é prevista teoricamente [66], em resultado da “respiração” do stretching simétrico, que corresponde à distensão e contração periódica do tetraedro TiO_6 [63], no entanto este máximo não foi observado para nenhuma das cinco percentagens de CCTO nos compósitos para nenhuma dos três tipos de amostra. Contudo é possível identificar outras bandas, menos intensas, comuns a quase todas as amostras, que não estão previstos pelos modelos estruturais aplicados ao CCTO [64]: 242~250, 1151~1162 cm^{-1} . O modo centrado a 250 cm^{-1} podem estar associado aos modos normais de vibração das fases simétrica CuO [67]. O modo a 634 cm^{-1} tem uma boa correspondência com o espectro de Raman do CuO, reportado na literatura [67]. A principal banda reportada pela literatura para o CuO encontra-se centrada aos 262 cm^{-1} que se encontra um pouco desfasada das bandas detetadas experimentalmente nas nossas amostras (244~250 cm^{-1}), o qual associamos ao modo de vibração Ag para o CuO. Este desvio pode ser justificado com a presença da fase de CCTO.

Nestas condições as bandas com os máximos mais intensos e que correspondem a vibrações associadas à estrutura cristalina do CCTO aparecem em ~ 445 cm^{-1} (Ag(1), modo rotacional em TiO_6), ~511 cm^{-1} (Ag(2), modo rotacional em TiO_6) e ~575 cm^{-1} (Fg(3), modo de vibração de alongação anti-simétrica na ligação O-Ti-O). São ainda encontradas outras bandas centradas a ~290

cm^{-1} (Fg(1) previsto como modo rotacional) e são ainda detetada outra centrada a $\sim 1155\text{cm}^{-1}$, que segundo a literatura também se encontra associada ao CuO[67].

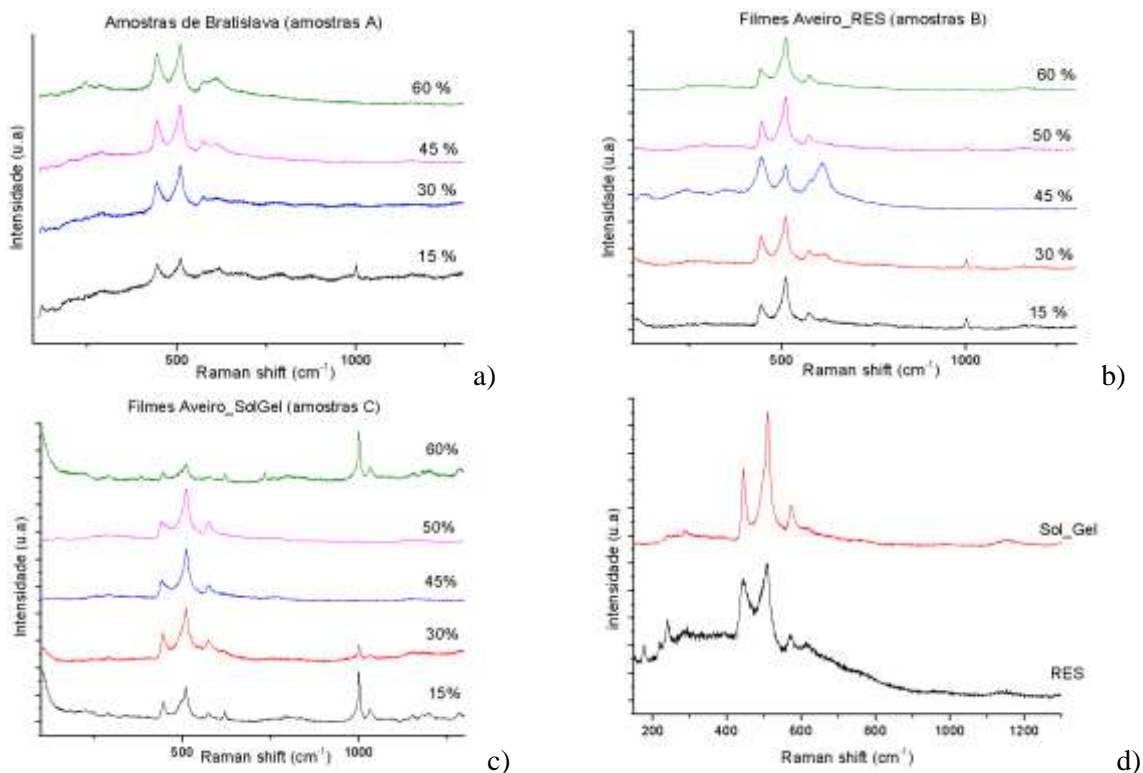


Figura 3.3- Espectros de Raman das amostras: **a)**preparadas pelo método de arrastamento (A); **b)**Preparadas por spin-coating usando RES (B); **c)**Preparadas por spin-coating usando Sol-Gel (C); **d)** Pós de CCTO obtidos por RES e Sol_Gel.

Tabela 2- Bandas de Raman observadas em todos os filmes preparados (A- arrastamento; B- spin-coating + RES; C- sping-coating + Sol-gel).

15%			30%			45%			50%			60%			Atribuição
A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	
246	X	247	247	247	X	248	242	250	246	244	246	246	246	X	CuO
282	290	288	286	282	284	288	286	284	272	289	289	288	289	288	Fg(1)
444	441	446	445	448	447	444	442	439	444	448	439	445	442	444	Ag(1)
509	510	511	510	512	513	510	514	512	512	515	512	510	514	510	Ag(2)
574	575	573	572	575	574	573	575	574	575	575	575	574	575	574	Fg(3)
610	610	621	611	611	624	612	612	X	608	608	X	619	619	619	CuO
1158	1158	1152	1163	1163	1162	1163	1163	1154	1155	1155	1163	1151	1151	1153	CuO

Tabela 3- Bandas de Raman experimentais e teóricos associados ao CCTO.

Modo [64]	Literatura [64]	Exp [64]	Exp [35]	Atribuição [64]
Ag(1)	428	445	448	TiO ₆ rotacional
Ag(2)	512	511	511	TiO ₆ rotacional
Eg(1)	318	-	-	TiO ₆ rotacional
Eg(2)	548	499	-	TiO ₆ rotacional
Fg(1)	280	292	292	TiO ₆ rotacional
Fg(2)	405	400	-	TiO ₆ rotacional
Fg(3)	574	575	575	O-Ti-O anti-stretching
Fg(4)	708	-	-	O-Ti-O stretching

Se a orientação dos cristais não é conhecida aquando da realização da análise espectroscópica, qualquer tentativa no sentido de se extrair informação a partir da intensidade relativa entre os diferentes máximos é errada e sem sucesso. Esta tarefa torna-se ainda mais difícil de concretizar em amostras cujas superfícies sejam acentuadamente texturadas, como é o caso dos filmes desta dissertação. Assim, ainda que este estudo não possa ter em conta a relação entre intensidades relativas dos máximos associados aos vários modos de vibração, todos os modos previstos pela literatura para o CCTO foram observados à exceção dos modos Eg(1), Eg(2) e Fg(4).

3.3 - Microscopia eletrónica de varrimento (SEM).

A análise das micrografias obtidas por microscopia eletrónica de varrimento serviu para podermos elaborar um estudo sobre a morfologia dos filmes preparados através dos dois métodos. A partir das várias imagens obtidas conseguiu-se fazer uma análise da evolução da microestrutura das amostras com o aumento da percentagem volúmica de CCTO na matriz polimérica bem como comparar as diferenças entre os dois métodos de fabricação de filmes usados e entre os dois métodos de preparação de pós de CCTO.

Na [figura 3.4](#) apresentam-se as micrografias associadas aos pós preparados por RES (a) e por Sol-gel (b). As partículas obtidas por RES apresentam uma elevada dispersão de tamanhos, compreendida entre 1 µm e 10 µm. Estas micrografias foram obtidas a partir dos pós, diretamente colocados em fita de carbono, sem qualquer dispersão prévia em solvente e por essa razão também se observa agregados de partículas, com diferentes tamanhos.

Os pós preparados por RES apresentam partículas com uma distribuição bimodal, e por esse motivo foi feita uma média dos tamanhos das partículas mais pequenas e uma média para as maiores, tendo obtido os valores de 2,21 µm e 9,39 µm, respetivamente. Para os pós preparados por Sol-gel foi também calculado o tamanho médio de partícula tendo sido obtido o valor de 1,48 µm. Os pós obtidos por Sol-gel, como podemos observar através da micrografia da [figura 3.4 b](#), apresentam uma maior homogeneidade no que diz respeito à distribuição de tamanho das partículas.

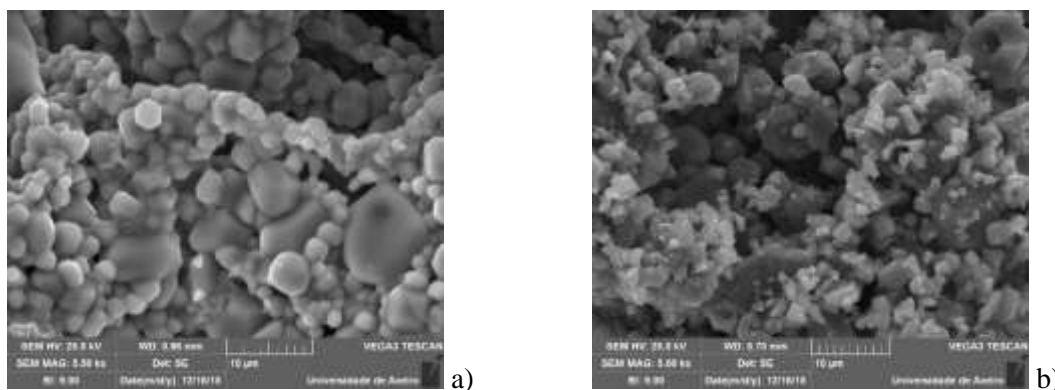


Figura 3.4- Micrografias aos pós preparados por: a) Reação de estado sólido b) Sol-Gel.

Nas micrografias os elementos atômicos que possuem um número atômico maior apresentam-se num tom de cinza mais claro. As regiões “pretas” que se conseguem observar nas micrografias de alguns filmes indicam a presença de poros. Assim, as micrografias obtidas para os filmes preparados pelo método de arrastamento mostram que para a amostra que só contém o copolímero (figura 3.5a) a sua microestrutura é muito homogênea não apresentando fraturas ou porosidades. A micrografia da amostra com 15% de CCTO (figura 3.5b e figura 3.5c) apresenta partículas dispersas na matriz, verificando-se alguma aglomeração (figura 3.5b), o que nos indica que o compósito não é totalmente homogêneo. Para a amostra com 30% de CCTO, figuras 3.5d e 3.5e), o número de partículas visível aumenta significativamente e é de notar uma melhor dispersão destas partículas pela matriz polimerica. À medida que aumentamos a concentração do cerâmico no compósito observa-se um aumento de aglomerados de partículas o que mais uma vez indica uma distribuição não homogênea. Este facto, aliado à diminuição da percentagem volumica de polímero contribui para a formação de porosidade que é observável a partir dos 45% de CCTO.

A micrografia da amostra com 60% de CCTO (Figura 3.5 g) e Figura 3.5h)) mostra a fraca adesão deste filme ao substrato de cobre bem como o elevado grau de porosidade. É de salientar ainda que nesta série de compósitos e para as amostras com percentagens superiores de CCTO incluso, principalmente no filme com 60 %, o composto é praticamente formado só por cerâmico, já que a densidade do CCTO é muito superior à do polímero [5;68;3].

Na figura 3.6 encontra-se as micrografias dos compósitos preparados pelo método de *spin-coating* usando os pós preparados por Sol-gel. Em todas as micrografias é de notar uma má afinidade das partículas ao SIS. Isto pode dever-se ao facto de o tamanho médio de partícula ser inferior ao das partículas preparadas por RES. Para além disso parece que existe uma menor afinidade em relação ao copolímero. Esta menor afinidade foi visível aquando da dispersão inicial do pó cerâmico no SIS, através de um agitador magnético, foi visível uma sedimentação do pó. Com a centrifugação (*spin-coating*) houve um acumulado de partículas na periferia do substrato, este problema pode não ser só relacionado com a pouca afinidade do pó ao SIS mas também com o facto de o compósito (cerâmico + matriz) apresentar uma baixa viscosidade pelo que se deveria ter usado para este caso velocidades de rotação mais baixas, reduzindo assim a velocidade terminal das partículas.

A micrografia da amostra com 15 % de CCTO (figura 3.6a) e da amostra com 60 % de CCTO (figura 3.6g) mostram que estes filmes são os que apresentam pior homogeneidade e consequentemente pior dispersão do cerâmico na matriz polimerica. O facto de a amostra com 60 % de CCTO apresentar estas características pode justificar o facto dos espetros de Raman (figura 3.3 c) das composições de 15% e 60% serem muito parecidos e ligeiramente diferentes dos restantes. Os filmes preparados por este método onde se encontra a maior presença de cerâmico são os de 45% e 50%. No entanto também são os filmes que apresentam maior porosidade, o que sugere desde logo uma possível resposta dielétrica inferior ao expectável. Nos filmes com 30 % de CCTO embora ocorra um aumento da percentagem de partículas cerâmicas em relação à amostra com 15 % é de notar que ocorre uma acumulação das partículas na periferia do substrato (figura 3.6 c). Este fenómeno está associado aos parâmetros usados para efetuar o *spin-coating* que deveriam ser otimizados para este compósito.

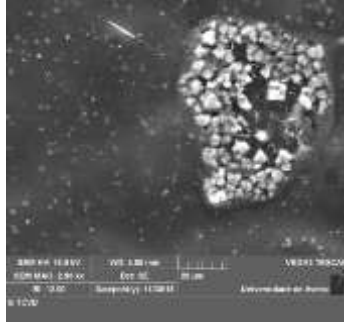
Nos filmes preparados por *spin-coating* com os pós obtidos por RES aparenta haver uma menor migração das partículas de CCTO para a periferia e um aumento da porosidade com a percentagem de CCTO. É de salientar que estes filmes também não apresentam uma boa homogeneidade e que o tamanho de partículas e a sua agregação ao copolímero é bastante diferente entre diferentes composições. Isto pode dever-se ao facto da técnica de *spin-coating* requerer que a velocidade e tempo de deposição sejam otimizados em função da densidade do compósito por forma a obter o filme mais homogêneo possível. Para minimizar lacunas, todos os filmes possuem três camadas depositadas de forma sequencial.

0% CCTO

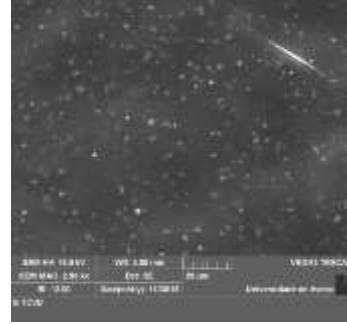


a)

15% CCTO

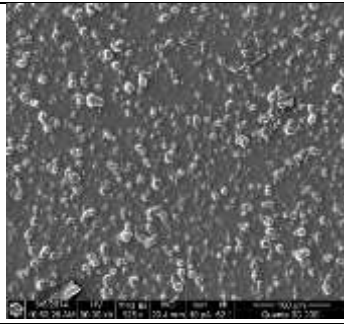


b)

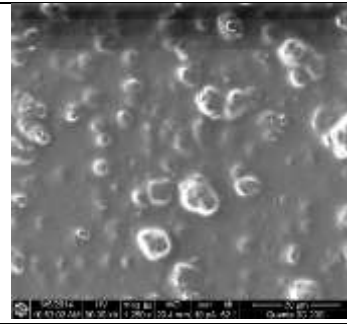


c)

30% CCTO

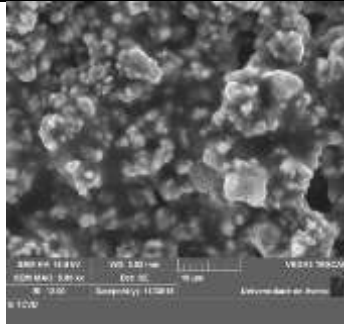


d)



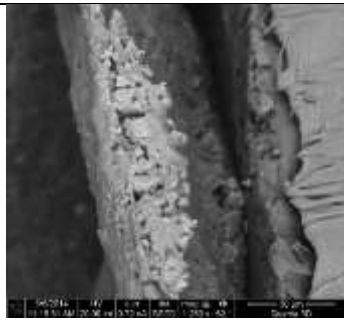
e)

45% CCTO

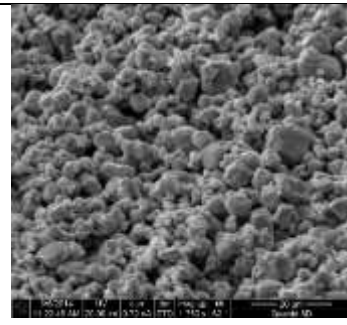


f)

60% CCTO



g)



h)

Figura 3.5-Micrografias de SEM para os filmes preparados pelo método de arrastamento. **a)** 0%. **b),c)** 15%. **d),e)** 30%. **f)** 45%. **g),h)** 60%.

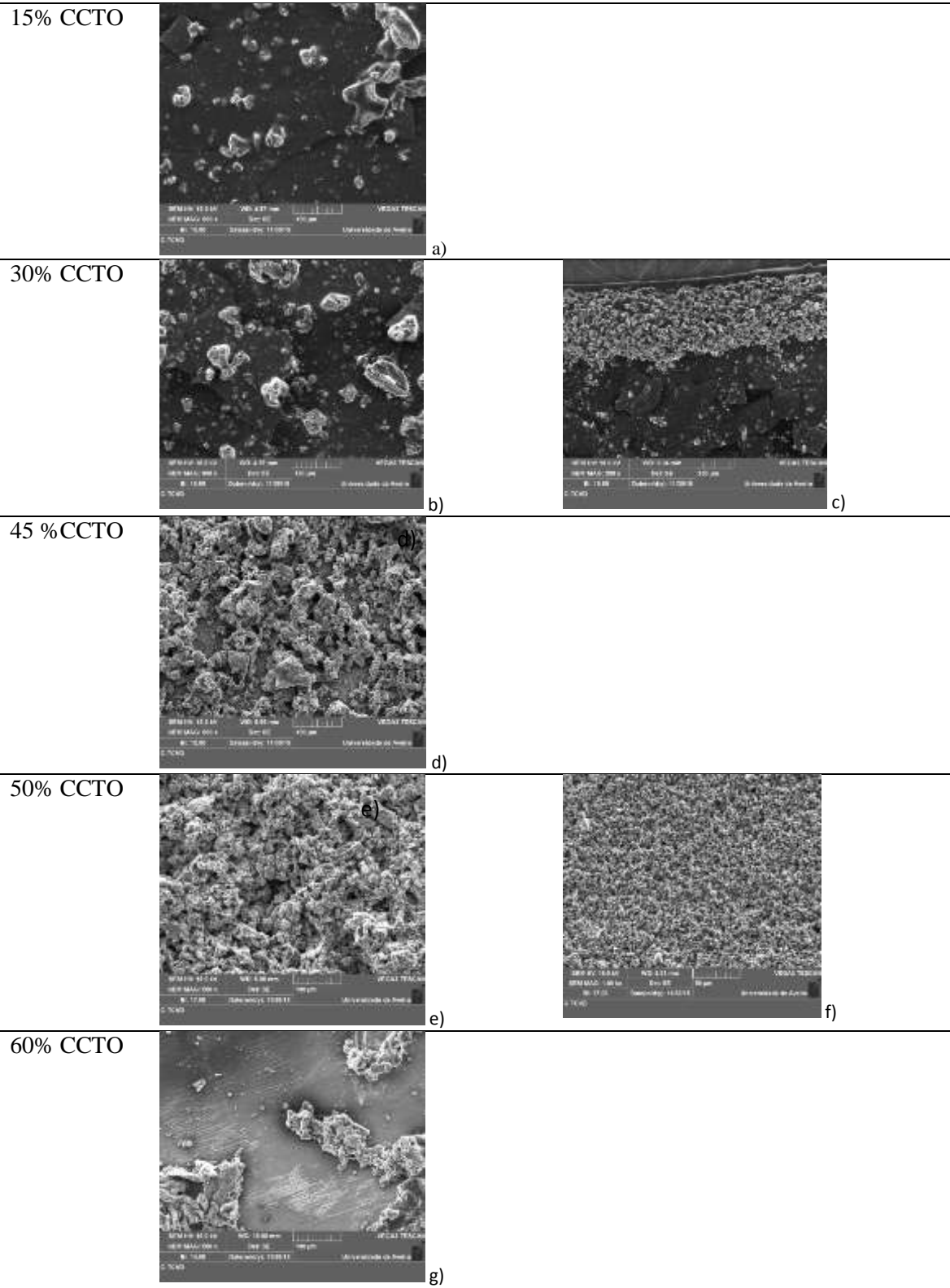


Figura 3.6-Micrografias de SEM para os filmes preparados por spin-coating com Sol-Gel **a)** 15%. **b),c)** 30%. **d)**45%. **e),f)** 50%. **g)** 60%.

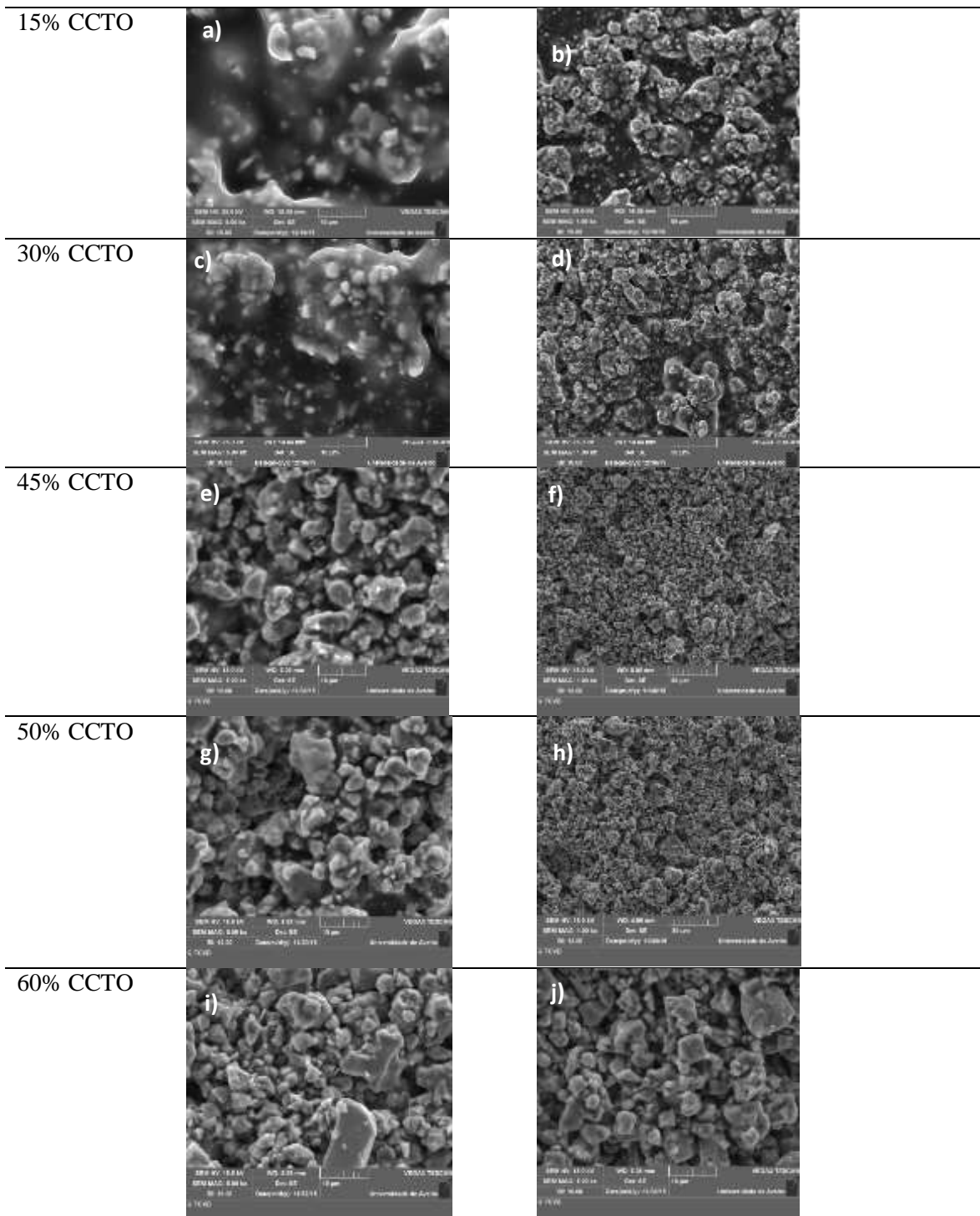


Figura 3.7-Micrografias de SEM para os filmes preparados por spin-coating com pós obtidos por RES: **a) b)**15% **c) d)**30% **e),f)** 45% **g),h)** 50% **i),j).**60%

3.4 - Análise das propriedades dielétricas

A determinação das propriedades dielétricas em função da frequência e temperatura constitui a principal caracterização dos filmes preparados, isto é, integração de condensadores em placas de circuito impresso. A apresentação e discussão destes resultados é realizada em função do método de preparação dos filmes.

3.4.1 - Amostras preparadas por método de arrastamento (amostras A)

Para iniciar a discussão das propriedades dielétricas de todas estas amostras analisou-se o comportamento de ϵ' , ϵ'' e $\tan\delta$ à temperatura ambiente (300 K), na gama de frequências de 100 Hz até 1 MHz. Estas amostras foram preparadas em substrato de cobre que possui características de bom condutor elétrico, funcionando neste caso como primeiro eletrodo, e o segundo eletrodo, em posição geométrica oposta, foi de ouro colocado sobre o filme pela técnica de “sputtering”, descrita no início da secção 2.3. Através da análise do gráfico (Figura 3.9), pode-se dizer que estas amostras apresentam o comportamento esperado à exceção da amostra de 60%, uma vez que o valor de ϵ' do cerâmico CCTO é muito superior à do polímero SIS [5;60] ($\epsilon'_{\text{CCTO}}=100$, na forma de cerâmico e $\epsilon'_{\text{SIS}}=3$ [5;60] aos 300 K e 1 kHz). Nestas condições de temperatura e frequência, o filme preparado só com SIS assume o valor de $\epsilon'_{\text{SIS}}=1,33$ (tabela 4). Esperava-se que à medida que a concentração do cerâmico aumenta, a constante dielétrica do compósito (cerâmico+matriz polimérica) também aumenta. Isto ocorreu até à concentração de 45% de CCTO. Após esta, o valor de constante dielétrica diminuiu substancialmente o que deverá estar associado à má adesão do compósito ao cobre. Foi verificado macroscopicamente e medido numericamente que a adesão do compósito ao substrato destas amostras é baixa (tabela 3), diminuindo com o aumento da concentração de CCTO. Comparativamente a outros autores que embora não usem o mesmo compósito usam o cobre como substrato e obtêm valores de 0,36 kN/m [14].

Foi verificado macroscopicamente e medido numericamente que a adesão ao substrato destas amostras A é bastante baixa, diminuindo com o aumento da concentração de CCTO. Na figura 3.8 é visível que estes filmes possuem uma fraca e baixa adesão ao substrato o que poderá justificar a amostra de 60% (a que apresenta o pior valor) não seguir a tendência das restantes e o seu valor de ϵ' ser inferior comparativamente a todos os valores de ϵ' das restantes amostras. Os valores da adesão calculador através da técnica de “Power of peel-off” são apresentados na tabela 4.



Figura 3.8- Teste de adesão, realizado em Bratislava, para a amostra de 60%.

Tabela 4- Dados de adesão feitos aos filmes crescidos pelo método de arrastamento através da técnica peel-off.

%CCTO	0	15	30	45	60
Power of peel- off [N]	4,4	2,0	1,7	0,7	0,35
Power of peel-off (por mm) [N/mm]	0,293	0,133	0,113	0,047	0,023

Através da análise do gráfico (Figura 3.9 a), pode-se dizer que estas amostras apresentam o comportamento esperado à exceção da amostra de 60%, uma vez que o valor de ϵ' do cerâmico CCTO é muito superior à do polímero SIS, é de esperar assim que à medida que a concentração deste cerâmico aumente, a constante dielétrica do compósito (cerâmico+matriz polimérica) também aumente.

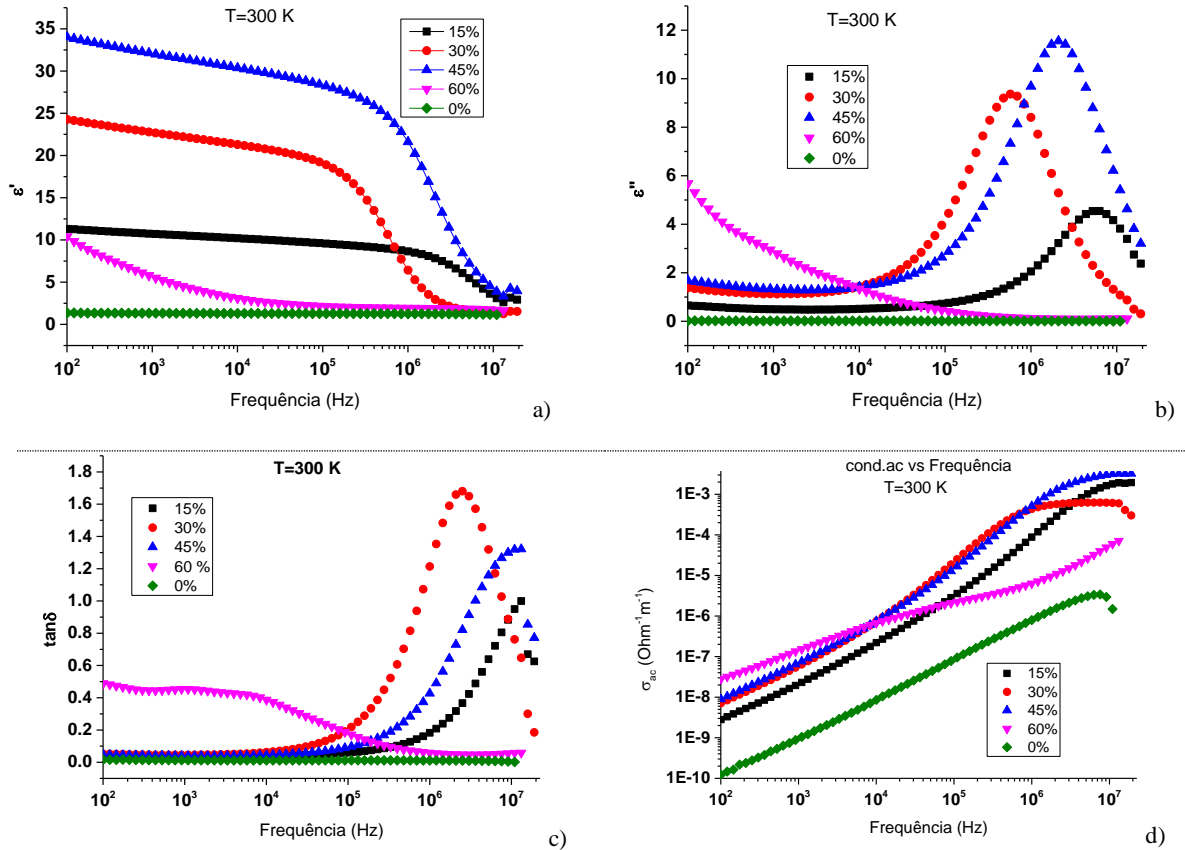


Figura 3.9-Análise dielétrica à temperatura ambiente ($T=300$ K) aos filmes preparados pelo método de arrastamento **a)** constante dielétrica em função da frequência. **b)** Parte imaginária de permitividade dielétrica em função da frequência. **c)** Perdas dielétricas em função da frequência. **d)** Condutividade ac em função da frequência.

O estudo de ϵ'' em função da frequência à $T= 300$ K (Figura 3.9 b) está diretamente ligado ao estudo de ϵ' vs f , uma vez que cada zona de inflexão em ϵ' vs f (observadas nas amostras de 15%,30% e 45% na figura 3.9 a) estão diretamente relacionadas com os máximos observados no gráfico de ϵ'' vs f . O ponto onde o declive da inflexão é máximo corresponde à frequência de relaxação. Como a amostra de 0% e 60 % não apresentam qualquer inflexão também não é observável qualquer máximo no gráfico de ϵ'' . Para verificar a existência de possível relaxação nestas amostras devemos recorrer a outros formalismos dielétricos, como por exemplo o módulo dielétrico (M^*), explicado no ponto 2.3.1 (estudo das propriedades dielétricas), onde é descrito a vantagem para a observação de relaxação deste módulo em relação ao estudo de ϵ'' vs f . A figura 3.9 mostra o gráfico de M'' em função da frequência para $T= 300$ K.

Para este estudo e através da análise do gráfico da figura3.10 já se consegue observar uma relaxação para a amostra de 60% a frequências mais baixas em relação às outras amostras, em que se continua a observar relaxações para todas a frequências mais altas.

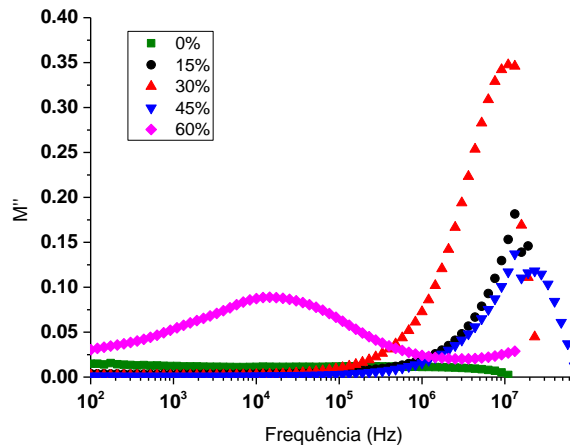


Figura 3.10- Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência para os filmes preparados pelo método de arrastamento.

Por estarmos numa zona de altas frequências de relaxação, podemos associar as mesmas às propriedades intrínsecas do CCTO, uma vez que, embora o CCTO seja um dielétrico, o grão deste é bastante mais condutor que as suas fronteiras de grão[5;2] logo, apresenta uma baixa resistência. Como a constante dielétrica intrínseca do CCTO é cerca de 100 à temperatura ambiente (300K)[5;2], a capacidade associada ao CCTO também será reduzida. Logo, o tempo de relaxação associado às partículas de CCTO ($\tau=R.C$) terá um valor de frequência elevado. De modo a comparar estas relaxações observadas e as poderemos associar ao grão do cerâmico CCTO apresenta-se o gráfico à temperatura ambiente para uma pastilha prepara só de pó de CCTO (figura 3.11).

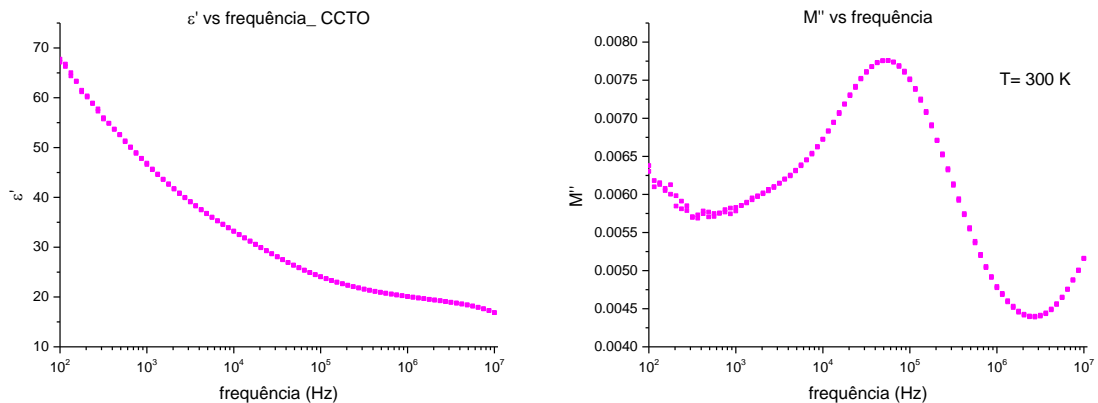


Figura 3.11- Pastilha preparada de 100% de CCTO **a)** Constante dielétrica em função da frequência. **b)** Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência.

O estudo das perdas dielétricas ($\tan\delta$) é de extrema importância para o tipo de aplicação tecnológica para que se pretende usar este material uma vez que se ele apresenta baixas perdas ao longo de uma vasta gama de frequências e temperaturas pode operar nessa maior gama sem que dar lugar a um aquecimento permitindo, por consequência, maior corrente e maiores perdas por parte do dispositivo. Isto iria traduzir-se numa menor capacidade de armazenamento de carga que é a principal funcionalidade de um bom condensador. Ao analisarmos o gráfico da $\tan \delta$ vs f , à temperatura ambiente, na amostra que só apresenta o SIS depositado no substrato de cobre (amostra 0%), verifica-se valores de perdas ao longo de toda a gama de frequências inferiores a 0,1. As amostras com 15% de CCTO, 30% e 45 % apresentam também perdas inferiores a 0,1 até à frequência de 10^5 Hz aproximadamente, aumentando significativamente para frequências superiores a 1 MHz. Este comportamento é típico do CCTO [5;3]. Contrariamente a estas amostras, a amostra com 60 % de CCTO apresenta um comportamento oposto, diminuindo o valor das perdas para valores inferiores a

0,1 na região de mais altas frequências, o que não está em linha com o comportamento expectável. Os valores da constante dielétrica e das perdas dielétricas para $T=300$ K e para $f=1$ kHz encontram-se esquematizados na [tabela 5](#). Quanto à condutividade ac em função da frequência verifica-se que todas as amostras apresentam um comportamento semelhante com a exceção da amostra de 60%.

Na [figura 3.12](#) apresenta-se o comportamento da constante dielétrica em função da frequência na gama de temperaturas entre 200 e 400 K de todos os filmes preparados pelo método de arrastamento. Só são apresentados os dados obtidos na região de temperatura em que foi possível a medição de ϵ' , isto porque a baixas temperaturas (< 250 K) o valor medido pelo sistema é da ordem de grandeza do limite mínimo de medição. Na região onde foi possível ter uma razão sinal/ruído elevada observou-se um decréscimo acentuado dos valores de ϵ' com o aumento da temperatura quando comparados com os de valores obtidos à temperatura ambiente para todas as amostras. Associa-se esta instabilidade à fraca adesão destes filmes ao substrato de cobre, principalmente para a amostra de 60 % ([tabela 4](#)). Ao retirar as amostras do aparelho de medida (imagem esquerda da [figura 3.13](#)) foi observado em todas elas uma perda total da afinidade ao substrato de cobre. A imagem á direita na [Figura 3.13](#), representa a amostra antes de submeter a mesma ao estudo a temperatura variável.

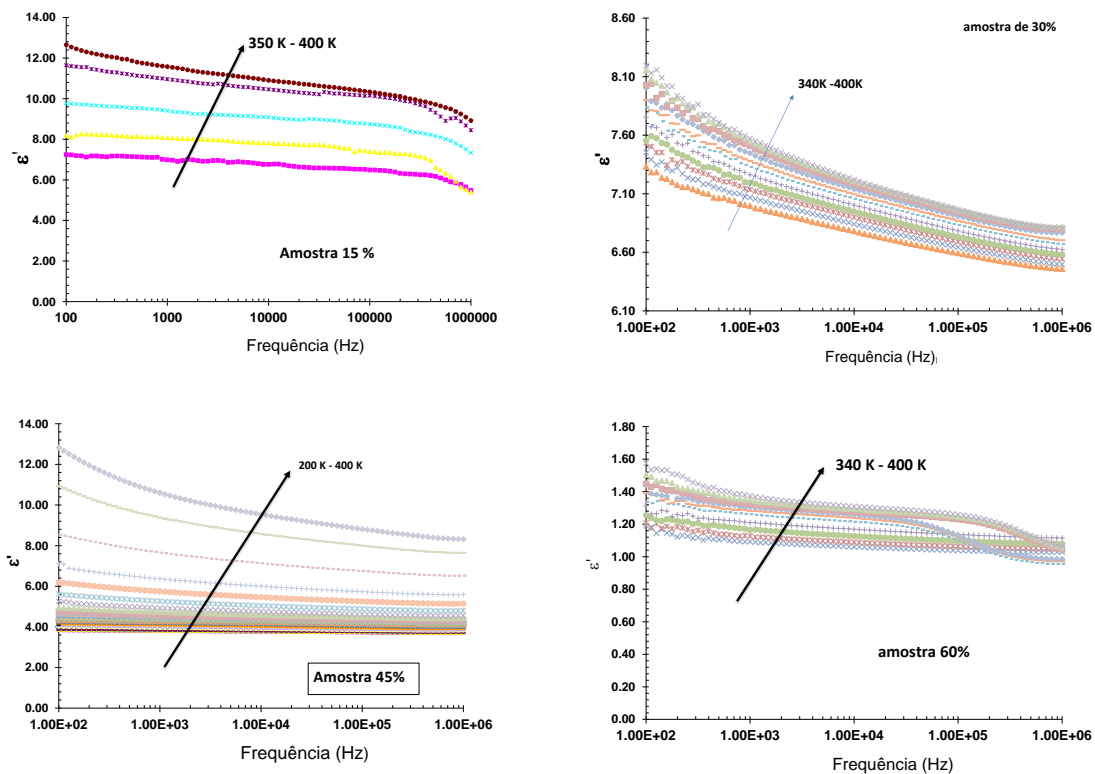


Figura 3.12- Estudo da parte imaginária da permitividade dielétrica em função da frequência para temperatura variável para os filmes preparados pelo método de arrastamento.

Os problemas verificados na medição com temperatura variável podem estar associados não só à reduzida adesão entre os filmes e o substrato de cobre mas também a problemas de preparação das amostras, como por exemplo, deficiente deposição do elétrodo superior de ouro-paládio, deficiente soldagem dos fios no sistema de medição, contribuído tudo para a diminuição do ϵ' com o aumento da temperatura. Outra razão que pode ter condicionado as medidas é a submissão dos filmes a uma grande amplitude térmica ($\Delta T \approx 200$ K), sendo os coeficientes de expansão térmica do

SIS e do substrato muito diferentes [69;70;71], ocorrendo assim variações de dimensão muito distintas entre o compósito e o substrato promovendo a perda de adesão.



Figura 3.13- Foto representativa da degradação dos filmes crescidos pelo método de arrastamento depois do estudo a temperatura variável.

Procurando ultrapassar os problemas associados à fraca adesão dos filmes preparados pelo método de arrastamento preparam-se novas amostras em Aveiro usando outro método de formação de filmes finos (spin-coating). Contrariamente ao procedimento usado nas amostras preparadas pelo método de arrastamento, imediatamente antes da deposição do compósito foi realizado um ataque químico ao substrato (ponto 2.1.3) de forma a ativá-lo quimicamente e conseqüentemente incrementar a interação substrato-compósito. Neste caso voltou a usar-se como cerâmico o pó de CCTO obtido por reação do estado sólido e o substrato de cobre. A mistura do pó com o polímero foi neste caso realizada usando um agitador magnético em vez da agitação mecânica usada no Centro de polímeros da Eslováquia.

3.4.2 - Amostras preparadas por spin-coating usando pós obtidos por reação de estado sólido.

Neste ponto da discussão de resultados vai-se apresentar os gráficos obtidos para os filmes crescidos por spin-coating em Aveiro, recorrendo ao pó de CCTO preparado por RES. Apresentam-se os valores de ϵ' , ϵ'' , $\tan\delta$ e M'' em função da frequência para a temperatura ambiente (figura 3.14). Não se apresentam os estudos para o filme de 0% de CCTO e para a pastilha preparada com 100 % de CCTO uma vez que essas amostras são sempre as mesmas.

Todos os filmes preparados por spin-coating possuem três camadas depositadas, deste modo tentou-se obter uma total cobertura do substrato de cobre. O spin-coating é uma técnica que tem a ela associados muitos parâmetros que têm que ser cuidadosamente controlados (ponto 2.1.4) por forma a obter o filme mais homogêneo possível. Para a deposição destes filmes foram sempre usados os mesmos valores para a velocidade de rotação e tempo de deposição, a viscosidade do compósito varia com a concentração de CCTO e essa mesma viscosidade não foi controlada. Isto influenciou diretamente a preparação dos filmes, bem como a obtenção de melhor homogeneidade e valores mais altos de ϵ' para filmes em que a % de cerâmico não é a maior. Os filmes preparados por esta técnica não se comportam com o esperado, isto é, o seu valor de ϵ' vs f não aumenta com o aumento da concentração de CCTO. Outras razões para os filmes preparados em Aveiro não se comportarem como o esperado é o facto de se recorrer a outra técnica de deposição de filmes e de se usar uma agitação magnética em vez da agitação mecânica usada no método de arrastamento.

Ao observar a figura 3.14 a) conclui-se que o melhor filme preparado foi o de 45 %. Todos os outros filmes apresentam valores de ϵ' praticamente constantes ao longo de toda a gama de frequências medidas para a temperatura ambiente. Todos os filmes apresentam também micrografias semelhantes (ponto 3.3).

Quanto ao estudo das perdas dielétricas é de salientar que todos os filmes preparados apresentam valores de $\tan\delta < 0,1$, o que é um bom indicador [5;3] para frequências a partir dos 10^3 Hz.

Ao observar o gráfico de M'' em função da frequência (Figura 3.14 d) apenas se verifica relaxações à temperatura ambiente para os filmes de 45% e 60%. A frequência de relaxação observada na amostra de 60% praticamente coincide com a amostra de 100 % de CCTO (figura 3.11 a), a frequência de relaxação para a amostra de 45% é pouco superior a 10^2 Hz, o que pode estar ligado à polarização de Maxwell-Wagner-Sillars, uma vez que neste compósito o tipo de interface que podemos observar é de partículas CCTO-matriz. Este fenómeno é semelhante ao que acontece na interação grã-fonteira e grão [2;63;72].

Na tabela 4 encontram-se esquematizados os valores de ϵ' e $\tan\delta$ para todos os filmes preparados através do estudo das propriedades dielétricas a $T=300$ K e $f=1$ kHz.

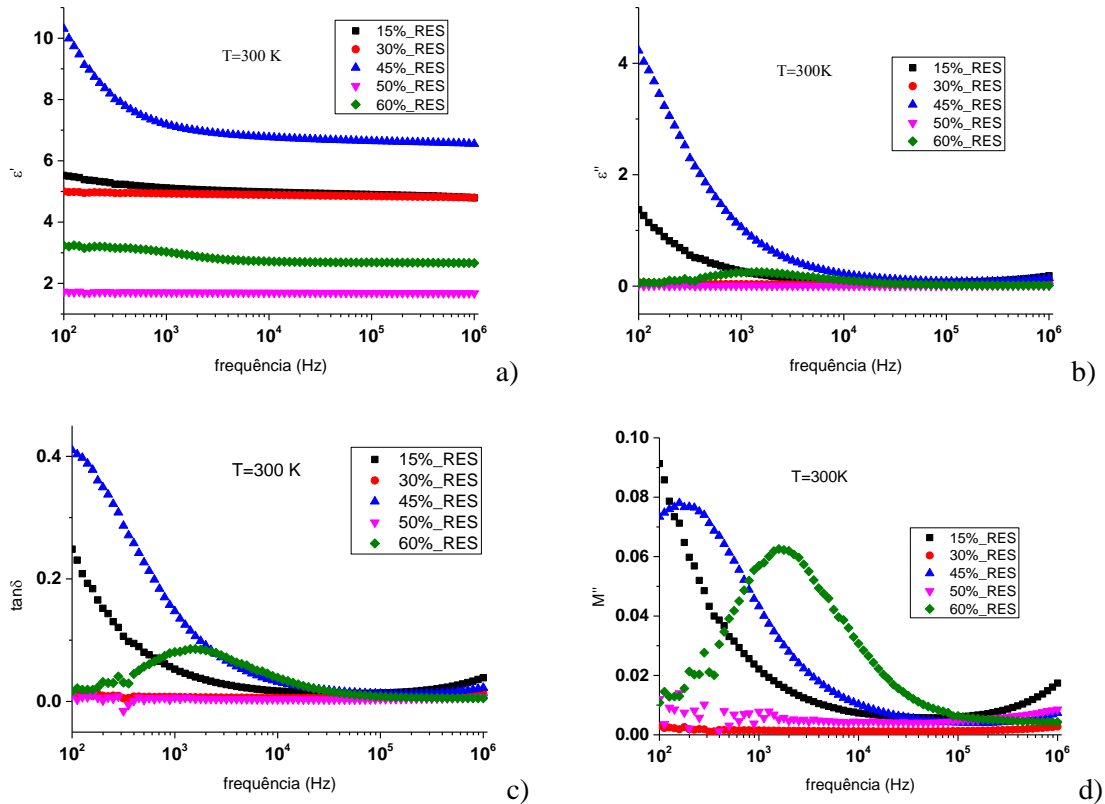


Figura 3.14- Análise dielétrica à $T=300$ K aos filmes preparados usando RES a) Constante dielétrica em função da frequência b) Parte imaginária da permitividade dielétrica em função da frequência. c) Perdas dielétricas em função da frequência.e d) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência.

Quanto ao estudo à temperatura variável a estas amostras também se verificou um decréscimo de ϵ' , em relação aos valores medidos à temperatura ambiente. Embora estes filmes apresentem notoriamente uma maior adesão ao substrato do que as amostras anteriores, e ainda que o compósito não perca totalmente a adesão ao substrato, verificou-se uma alteração da cor das amostras (ver figura. 3.15) depois do ciclo térmico no criostato, o que pode ser uma evidência de deterioração das amostras.

Não se apresentam os gráficos obtidos através do estudo a temperatura variável feitos às amostras crescidos por spin-coating usando RES uma vez que estes não apresentam qualquer informação relevante para esta dissertação e discussão de resultados, apenas verificamos uma vez mais que os valores de ϵ' decrescem dentro do criostato. O analisador *HPAgilent4294A* de impedâncias, ligado ao criostato mede, como o próprio nome indica, as impedâncias da amostra para as diferentes temperaturas e frequências de medição e através da análise dos dado obtidos obtemos os valores de ϵ' para temperatura variável.



Figura 3.15- Representação da degradação dos filmes crescidos por spin-coating usando RES e Sol-Gel depois do estudo temperaturas variáveis.

3.4.3 - Amostras preparadas por spin-coating usando pós obtidos por Sol-gel.

Seguidamente descreve-se o estudo realizado para uma outra série de amostras preparadas por spin-coating usando partículas de CCTO preparadas pelo método sol-gel, o qual favorece a formação de partículas com um tamanho inferior ao obtido por RES. A preparação dos pós por dois métodos diferentes (RES e sol-gel) servirá para verificar se as diferentes granulometrias obtidas influenciam as propriedades dielétricas dos filmes. Importa analisar ainda se a granulometria das partículas de CCTO tem alguma influência na adesão dos filmes.

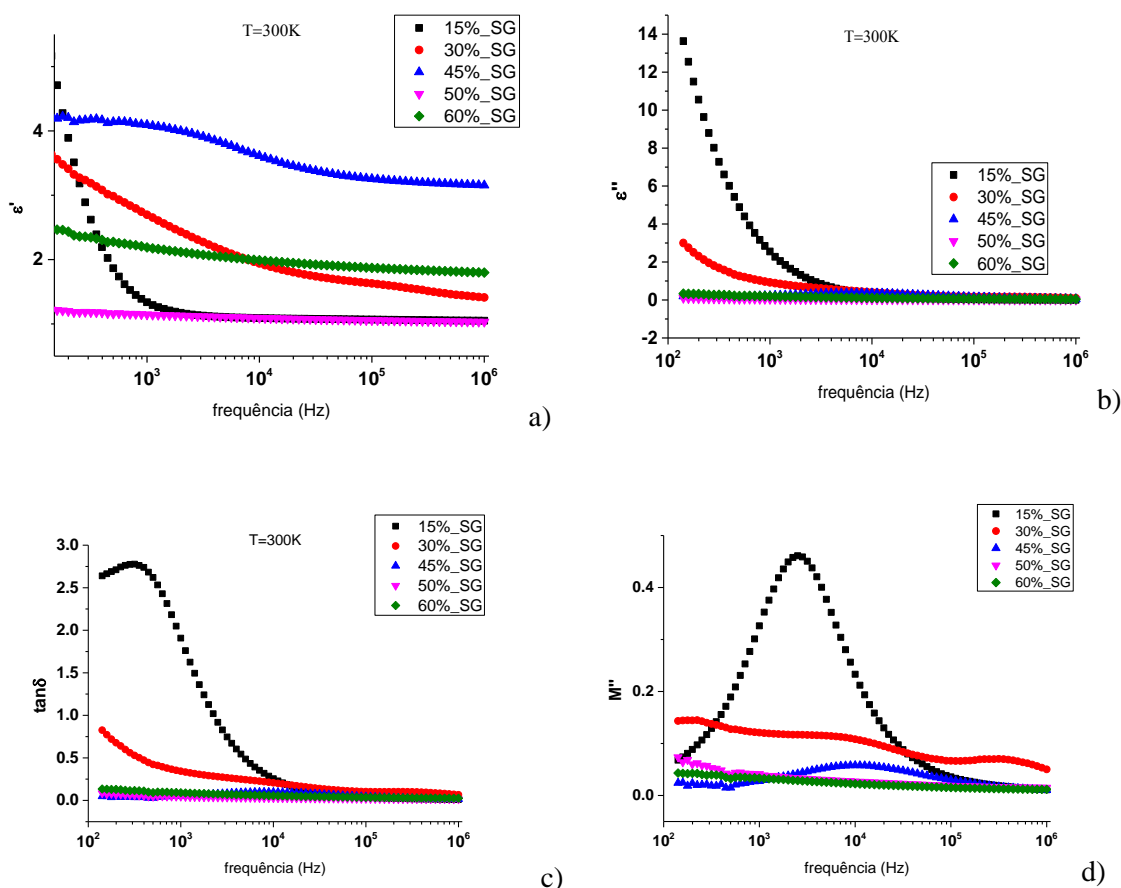


Figura 3.16- Análise dielétrica à T=300 K aos filmes preparados usando Sol-Gel **a)** Constante dielétrica em função da frequência. **b)** Parte imaginária da permitividade dielétrica em função da frequência. **c)** Perdas dielétricas em função da frequência e **d)** Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência.

Ao analisar o gráfico de ϵ' vs f para os filmes preparados por Sol-gel (figura 3.16 a) é de salientar que os filmes voltam a não ter o comportamento esperado, isto é, o valor de ϵ' não aumenta com a percentagem de CCTO facto de atribuímos às mesmas razões já descritas anteriormente (ponto 3.4.2). O valor de ϵ' para os filmes de 15% e 30 % decresce para o início das frequências de medição, estabilizando depois, os restantes filmes apresentam valores de ϵ' praticamente constantes ao longo de toda a gama de frequências. O filme que apresenta maior valor de ϵ' é novamente (à semelhança dos filmes discutidos no ponto 3.4.2) o de 45 %. Todos estes filmes apresentam $\tan\delta < 0,25$ ao longo de toda a gama de frequências à exceção, novamente, dos filmes de 15% e 30 %. No que diz respeito às relaxações visíveis para a temperatura ambiente é visível uma nítida relaxação com uma frequência de relaxação entre os 10^3 e os 10^4 Hz para a amostra de 15 % e uma outra relaxação a uma frequência superior a 10^4 para a amostra de 45 %.

Estes filmes foram preparados com o intuito de verificar se partículas com dimensão menor fariam alguma diferença na qualidade e comportamento dos filmes preparados, tal não se verificou. Aliás é de salientar a semelhança entre os espetros de Raman na figura 3.3c dos filmes de 15% e 60%, esta mesma semelhança está presente nas micrografias obtidas por microscopia eletrónica de varrimento destes filmes (figura 3.6 a e g) que mostram que o filme preparado para 60% sofreu uma elevada agregação por parte das partículas, isto porque partículas mais pequenas têm tendência a aglomerar-se mais e mais rapidamente, o que fez com que a afinidade destes pós à matriz polimérica fosse mais fraca que os pós preparados por RES e a velocidade centrífuga associada ao spin-coating fez com que houvesse uma aglomeração de partículas não só em todo o substrato mas sobretudo na periferia do mesmo. Por tudo isto, uma vez mais o estudo a temperatura variável feito a estes filmes resultou num decréscimo dos valores de ϵ' para todos os filmes bem como a verificação de alguma degradação semelhante à observada nos filmes crescidos usando RES (figura 3.15), esta perda de adesão está associada ao ciclo térmico que a amostra é submetida durante o ensaio.

Na tabela 5 são apresentados os valores de ϵ' e $\tan\delta$ para a frequência de 1000 Hz e temperatura ambiente (300 K) de forma a resumir todos os valores obtidos e assim verificar-se que os filmes que apresentam o comportamento mais esperado são os filmes preparados pelo método de arrastamento que aumentam o seu valor de ϵ' com o aumento da concentração do cerâmico na matriz polimérica (à exceção do filme de 60%). Para todos os filmes preparados, quer pelo método de arrastamento, quer por spin-coating em Aveiro o que apresenta melhor valor de ϵ' é sempre o que apresenta a concentração de 45 % de CCTO. É de notar ainda que todos os filmes com concentração de 45% apresentam valores de $\tan\delta < 0,1$ o que é bastante positivo para o tipo de finalidade para que estes filmes foram preparados [5;3].

Tabela 5-Valores de ϵ' e $\tan\delta$ (T=300 K e f=1 kHz) para os filmes preparados.

	Método arrastamento		Método spin coating			
	Pós pp por RES		Pós pp por RES		Pós pp por Sol-Gel	
Substratos:	Cu		Cu		Cu	
% CCTO	ϵ'	$\tan\delta$	ϵ'	$\tan\delta$	ϵ'	$\tan\delta$
0%	1,33	0,09	1,33	0,09	1,33	0,09
15%	11,26	0,1	5,12	0,05	1,24	0,49
30%	23,85	0,09	4,03	0,01	2,56	0,31
45%	33,65	0,09	7,18	0,1	4,06	0,08
50%	--	--	1,7	0,01	1,14	0,04
60%	6,86	0,02	3,3	0,06	2,15	0,08
100%	43,44	0,07	43,44	0,07	43,44	0,07

3.5 - Estudo das relaxações

O estudo a temperatura variável foi crucial para a análise e identificação do tipo de relaxações presentes ou não nas amostras preparadas.

3.5.1 - Amostras preparadas pelo método de arrastamento.

Pelo método de DMA, descrito anteriormente (ponto 2.2.5) foram medidas no Centro de polímeros da Eslováquia as T_g associadas a cada filme (matriz polimérica + cerâmico), os valores obtidos foram são apresentados na [tabela 6](#):

Tabela 6- Valores encontrados para a primeira Temperatura de Transição Vítea (T_g(1)) do SIS através da técnica DMA.

%CCTO	0	15	30	45	60
T _g (1) [°C]	-48	-49	-50	-44	-41

Como o SIS é um copolímero é sabido que a ele tem associado duas T_g's [68], no entanto a temperatura de varrimento usada neste método só permitiu o cálculo da primeira T_g associada a cada composição. Pela literatura sabemos que a segunda T_g deste copolímero ronda os 110 °C [68]. No entanto, ao procedermos ao estudo da temperatura variável a todas as amostras crescidas foi possível a observação de relaxações em algumas delas o que nos permitiu calcular o valor da energia de ativação para essas mesmas amostras.

Nestas amostras apenas foi possível observar e estudar as relaxações na amostra de 45%. Esta relaxação, depois de devidamente analisados os gráficos a temperatura variável aparece para altas temperaturas e baixas frequências e verificou-se uma tendência linear. Através da análise do gráfico ([figura 3.17](#)) e do que foi anteriormente explicado, (ponto 1.2.8 e ponto 1.2.9), sabemos que uma relaxação beta (β) está associada ao movimento dos grupos laterais, com pequenos movimentos da cadeia principal. Como neste caso, o copolímero apresenta dois monómeros (isopreno e estireno) contendo ramificações com diferentes comprimentos, é expectável que duas relaxações β surjam associadas ao comportamento dielétrico deste material. No caso do mecanismo β, a dependência do tempo de relaxação (τ) com a temperatura obedece à lei de Arrhenius, sendo possível obter-se a energia de activação através de ajuste linear à lei de Arrhenius. Concluimos deste modo que estamos perante uma relaxação subvítrea, a relaxação β com uma energia de ativação para esta amostra de E_a=121±5 (kJ/mol).

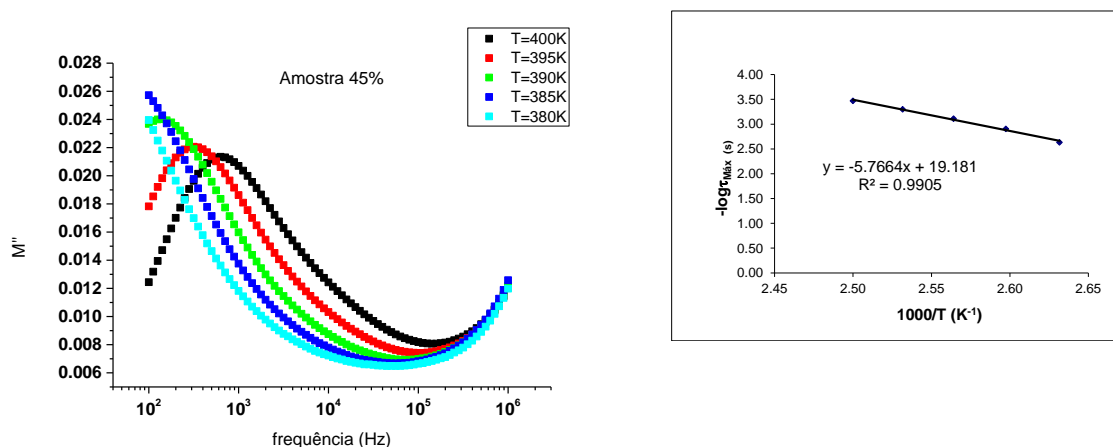


Figura 3.17- Estudo da relaxação para o cálculo da E_a do filme de 45 % de CCTO preparado pelo método de arrastamento.

3.5.2 - Amostras preparadas por spin-coating usando pós obtidos por reação de estado sólido

Foi possível encontrar na amostra de 30% novamente uma relaxação β para altas temperaturas e frequências inferiores a 10^4 Hz. Fazendo-se a regressão linear segundo o ajuste da equação de Arrhenius e assim calcula-se o valor da energia de ativação, obtendo o valor de $E_a=110\pm 6$ (kJ/mol).

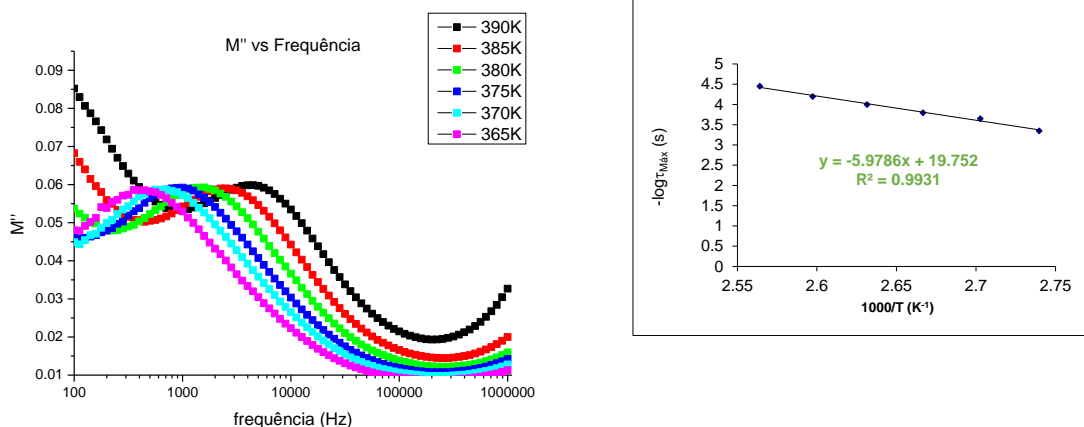


Figura 3.18- Estudo da relaxação para o cálculo da E_a do filme de 30 % de CCTO preparado por spin-coating usando RES.

3.5.3 – Amostras preparadas por spin-coating usando pós obtidos por Sol-gel.

Para a amostra de 60% obtemos uma relaxação a altas temperaturas e frequências inferiores a 100 HZ, usando uma vez mais a equação de Arrhenius e através da análise do gráfico concluímos que estamos perante uma relaxação β com $E_a=52\pm 3$ (kJ/mol)

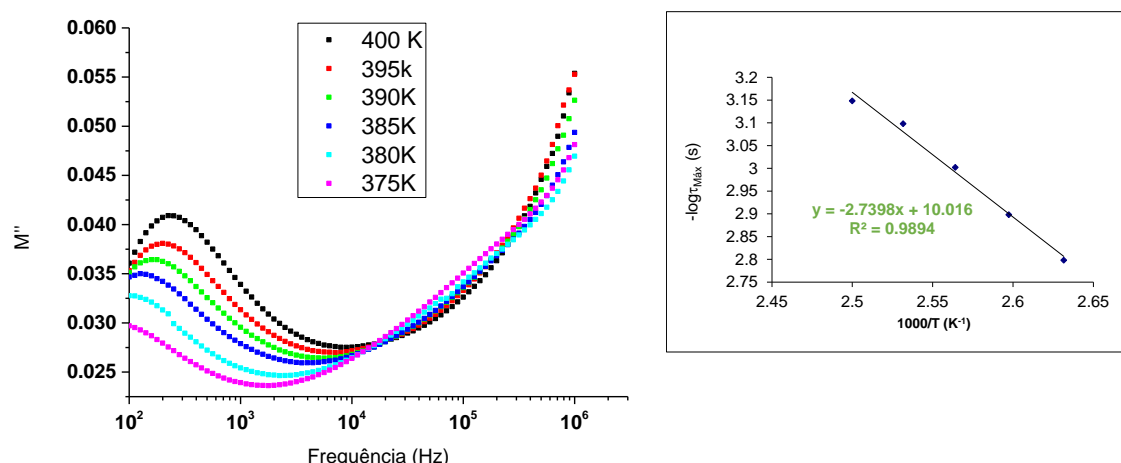


Figura 3.19- Estudo da relaxação para o cálculo da E_a do filme de 60 % de CCTO preparado por spin-coating usando Sol-Gel.

Por fim foi realizado o estudo das relaxações visíveis para a mostra de 0% a fim de se poder também calcular a energia de ativação. Depois de se proceder linearização obteve-se o valor de $E_a=21\pm 2$ kJ/mol. Este valor obtido está de acordo com a literatura para este tipo de mecanismo de relaxação secundária no SIS [60].

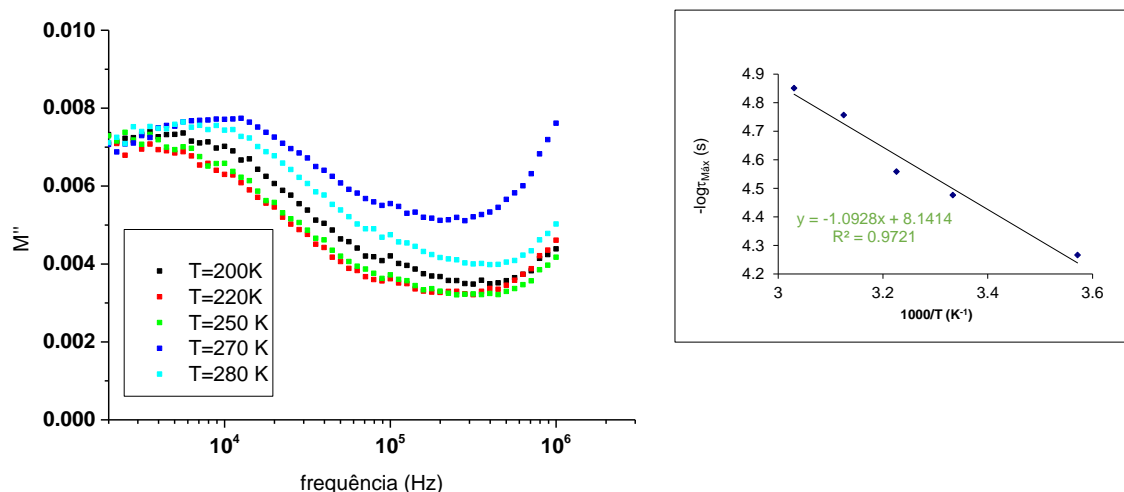


Figura 3.20- Estudo da relaxação para o cálculo da E_a do filme de 0 %, só contendo SIS.

Podemos concluir que ao adicionar partículas ao sistema (compósito) os movimentos associados às ramificações sejam dificultados, atendendo a que se espera que surjam interações entre as partículas e as cadeias poliméricas. Assim, tal como se verifica nas amostras abaixo, o aumento da concentração de CCTO deve corresponder ao aumento das energias de ativação.

A literatura, referente ao SIS dá valores mais elevados para a energia de ativação [68], medidos pela técnica de DMA, contudo, os métodos de análise não são diretamente comparáveis, já que um tem por base a resposta a uma variação periódica de um campo elétrico (relaxação dielétrica) e o outro, a resposta à variação periódica de uma tensão mecânica (relaxação mecânica). Na literatura [60;68] verifica-se o aumento da energia de ativação com o aumento da concentração de partículas cerâmicas. Nesta dissertação verifica-se igualmente esse aumento e verifica-se ainda que o efeito das partículas de CCTO é mais acentuado (atingindo valores de energia de ativação da ordem das centenas) quando são usadas partículas maiores (RES), isto deve-se ao facto de a interação entre as partículas obtidas por RES com a matriz polimérica ser melhor e a aglomeração ser menor para os compósitos obtidos por RES do que por Sol-gel (figuras 3.6 e 3.7). As amostras preparadas com pós obtidos por Sol-gel, ainda que tendo maior E_a do que a amostra SIS puro, não são tão influenciadas pela presença das partículas.

3.6 - Estudo das leis de mistura

Como foi explicado anteriormente (ponto 1.2.7) foi realizado um estudo e um ajuste às leis de mistura de Winner direto, Winner inverso e Looyenga generalizada aos filmes crescidos pelo método de arrastamento uma vez que são aqueles que aumentam o valor de ϵ' com o aumento da % de CCTO no compósito. Através da análise dos ajustes verificou-se que a lei de mistura Looyenga generalizada é a que melhor se ajusta à nossa distribuição de pontos e tem a vantagem de nos fornecer uma ideia da morfologia da partícula. Isto é, se o valor de t , na equação da lei de mistura de Looyenga generalizada, obtido for próximo de 3, estamos perante partículas esféricas. Se o valor de t se distanciar de 3 e obtermos um bom erro somente podemos concluir que as nossas partículas não são esféricas. O ajuste realizado à lei de Looyenga generalizada permitiu-nos obter um valor de $t=0,52$, portanto o nosso compósito não possui partículas esféricas, no entanto podemos concluir que esta lei é a que melhor se ajusta à mistura do nosso compósito (CCTO + SIS). Verificamos que estamos perante um bom ajuste uma vez que o coeficiente de correlação ao quadrado em relação ao ajuste aplicado é de $R^2=0,99$. Na figura 3.21 encontra-se o ajuste das três leis estudadas aos compósitos preparados pelo método de arrastamento.

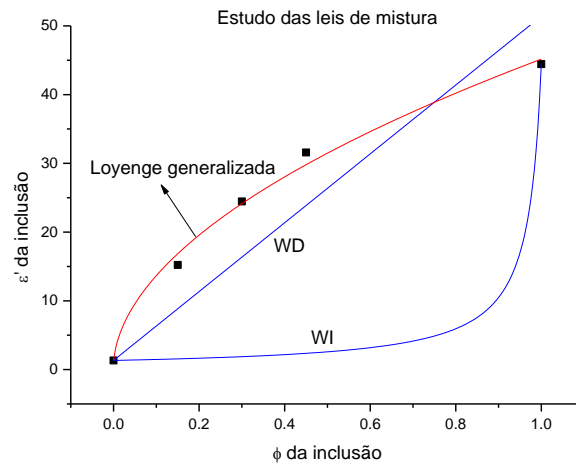


Figura 3.21 – Ajuste das diversas leis de mistura estudadas.

Capítulo 4 – Conclusões e trabalhos futuros.

Este trabalho centra-se na conceção e desenvolvimento de compósitos de matriz polimérica para aplicação em condensadores incorporados de elevado desempenho. A metodologia da presente abordagem passa por combinar as vantagens do polímero com as vantagens do cerâmico, para satisfazer os requisitos ao nível das características dielétricas (alta constante dielétrica), elétricas (boa capacidade de armazenamento) e mecânicas (boa adesão) associadas a um bom condensador incorporado.

Este trabalho contribuiu para a aquisição de conhecimento prático e teórico sobre novas técnicas como o DMA e o estudo da adesão (peel-off). Também o estudo das relaxações associadas aos polímeros e compósitos de matriz polimérica, as suas transições vítreas e subvítreas e comportamento mecânico contribuíram para a aquisição de conhecimentos e competências neste domínio.

Foram preparados filmes por dois métodos, o método de arrastamento e o método de spin-coating. Neste último foram usados dois tipos de processos para a obtenção dos pós de CCTO, RES e sol-gel. Estes compósitos e posterior preparação de filmes em substrato de cobre foram feitos na tentativa de obter uma elevada constante dielétrica, baixas perdas, elevada adesão ao substrato e uma elevada flexibilidade para aplicação em condensadores incorporados. Verificou-se assim que o melhor pó a ser usado é o obtido por RES pois apresenta uma melhor dispersão na matriz polimérica. Os filmes preparados que apresentam o comportamento expectável (aumento da constante dielétrica com o aumento da concentração de CCTO) são os filmes preparados pelo método de arrastamento, o que nos leva a concluir que este método de deposição é mais eficaz em relação ao método de spin-coating. Podemos também concluir que tem que se realizar um ataque ao substrato de cobre por forma a aumentar a afinidade entre filme e substrato uma vez que, todos os filmes preparados pelo método de arrastamento em Bratislava apresentam valores baixos de adesão (calculados através da técnica peel-off).

O DRX permitiu concluir que os dois pós preparados são praticamente monofásicos - CCTO, ainda que o pó preparado por sol-gel apresente uma pequena fração de CuO.

Concluimos que o pó preparado por RES é mais fácil de dispersar na matriz polimérica do que o pó preparado por sol-gel, conforme comprova o estudo feito via microscopia eletrónica de varrimento.

O estudo de Raman mostrou que os dois pós preparados possuem as quatro principais bandas associadas ao movimento vibracional molecular do CCTO.

O estudo dielétrico realizado à temperatura ambiente (300 K) revelou que os filmes obtidos pelo método de arrastamento apresentam o comportamento mais expectável (exceção do filme com 60%). Além disso, os filmes com 45 % são os que apresentam melhores valores de constante dielétrica para a $T=300$ K e $f= 1$ kHz para ambos os métodos de crescimento de filmes usados e para os dois tipos de preparação de pós feito.

O estudo das relaxações, realizado através de temperaturas variáveis, permitiu concluir que o SIS possui uma relaxação subvítrea β com $E_a=21\pm 2$ kJ/mol e que com a presença do cerâmico CCTO no composto as energias de ativação aumentam bastante, em especial para os filmes preparados usando RES.

Ao nível de trabalhos futuros deixo, sucintamente, alguns tópicos a desenvolver. Em particular, experimentar outro polímero em vez de um copolímero como por exemplo um termoendurecível. Este tipo de polímeros, tem uma maior resistência mecânica, maior resistência térmica e são mais fáceis de preparar uma vez que não necessitam de recurso a nenhum solvente. Se este polímero termoendurecível fosse fotopolimerizável seria ainda mais vantajoso para os estudos das nossas amostras.

Experimentar outros substratos para além do cobre (ex.: Alumínio, Zinco, etc)

Realizar estudos à tensão de rutura dos compósitos feitos.

Replicar inteiramente o método realizado no centro de polímeros da Eslováquia na sua totalidade, incluindo o recurso a uma agitação mecânica e não magnética e usar o método de deposição por arrastamento.

Aumentar a temperatura à medida que se procede à agitação e mistura do cerâmico no polímero, seja ela mecânica ou magnética.

Utilização de ligantes que possam aumentar a afinidade entre cerâmico e polímero.

Referências

- [1] A. J. Moulson e J.M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, Jonh Wiley & Sons, New York, 2003.
- [2] F. Amaral, M. A. Valente e L. C. Costa, *Mat. Chem. Phys.* 124 (2010), p. 580.
- [3] F. Amaral, M. A. Valente, L. C. Costa, *Physica Status Solidi A- Applications and Materials Science*, 208, 10 (2011) 2284-2287.
- [4] A. P. Ramirez, M. A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt e S. M. Shapiro, *Sol. Stat. Commun.* 115 (2000), p. 217.
- [5] M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner e A.W. Sleight, *J. Sol. State Chem.* 151 (2000), p. 323.
- [6] M. A. Subramanian e A. W. Sleight, *Sol. Stat. Sci.* 4 (2002), p. 347.
- [7] D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison e A. R. West, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002), p. 2153.
- [8] Bender, B.A. and M.J. Pan, The effect of processing on the giant dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂. *Materials Science and Engineering B -Solid State Materials for Advanced Technology*, 2005. 117: p. 339-347.
- [9] B.A. Bender e M.-J. Pan, *Mat. Sci. Eng. B* 117 (2005), p. 339.
- [10] Yanping Shen Gu, A.Liang, G. e Yuan, L., *High performance CaCu₃Ti₄O₁₂/Cyanate ester composites with excellent dielectric properties and thermal resistance*; Elsevier Science B.V., Amsterdam.; 2010
- [11] Informação retirada de: <http://www.tecmundo.com.br/como-e-feito/18501-como-as-placas-de-circuito-impresso-sao-produzidas.htm>, 2015.
- [12] Tummala RR. *Electronic packaging for high reliability, low cost electronics*. Kluwer Academic Publishers; 1999.
- [13] Kapadia H, Cole H, Saia R, Durocher K. Evaluating the need for integrated passive substrates. *Adv Microelectron* 1999;26:12–6.
- [14] Informação retirada de: Jianwen Xu, “*Dielectric Nanocomposites For High Performance Embedded Capacitors in Organic Printed Circuit Boards*”, dissertação de doutoramento, Georgia Institute of Technology, Agosto 2006.
- [15] William F. Smith, “*Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*”, 3ª edição.
- [16] William D. Callister, Jr. E David G. Rethwisch; “*Ciência e Engenharia de Materiais, uma introdução*”, 8ª edição.
- [17] Popielarz R, Chiang CK, Nozaki R. Obrzut dielectric properties of polymer/ferroelectric ceramic composites from 100 Hz to 10 GHz. *Macromolecules* 2001;34:5910–5.
- [18] Li YJ, Xu M, Feng JQ, Dang ZM. Dielectric behavior of a metal–polymer composite with low percolation threshold. *Appl Phys Lett* 2006;89:072902.
- [19] E S Bozin, V Petkov, P W Barnes, P M Woodward, T Vogt, S D Mahanti and S J L Billinge: Temperature dependent total scattering structural study of CaCu₃Ti₄O₁₂; *Journal of Physics: Condensed Matter*, Volume 16, Number 44; 2004
- [20] Informação retirada de: [http://en.wikipedia.org/wiki/File:CCTO_\(1\).jpg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:CCTO_(1).jpg)), acedida em 2015.
- [21] C.-M. Wang, K.-S. Kao, S.-Y. Lin, Y.-C. Chen e S.-C. Weng, *J. Phys. Chem. Sol.* 69 (2008), p. 608.
- [22] O. Wiener, *Abhdl. D. Kgl. Akad. Wiss. Leipzig* 32 (1912), p. 509.
- [23] H. Looyenga, *Physica* 31 (1965), p. 401.
- [24] Geneviève Kreibich Pinheiro, *Propriedades dielétricas de compósitos de PVA:BaTiO₃*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.
- [25] N.G.Mc . grum, B.E,Read, and G. Williams, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Wiley, New York (1967)
- [26] Miranda, M. I., Tomedi, C., Bica, C.I.D., Samios, D., *Polymer*, 38(5), 1017, 1997.
- [27] Mijovic.J., Kenny.J.M., Maffezzoli.A ., Trivisano.A ., Bellucci.F., Nicolais.L. *Composites Science and Technology*, 49, 277, 1993.
- [28] Levita.G., Livi.A ., Rolla.P.A ., Culicchi.C.J. *Polym. Sci.: Part B : Polym. Physics*, 34, 2731, 1996.
- [29] J. Owen, in *Comprehensive Polymer Science*, G. Allen and J.C.Benvington, Editors, vol.2,ch.21. Pergamon Press, Oxford (1988).
- [30] Richert, R. e Blumen, A. (1994). *Disordered Systems and Relaxation*. Em: Richert, R. e Blumen, A. (1994). *Disordered Effects on Relaxation Processes*. Springer-Verlag. Berlin.
- [31] Mano, J. (2004). *Biomateriais poliméricos*. Em: Melo, J., Moreno, M., Burrows H. e Gil, M.(eds), *Química de Polímeros. Imprensa da Universidade*. Coimbra.
- [32] S. F. Shao, J. L. Zhang, P. Zheng, W. L. Zhong e C. L. Wang, J.; Huge low-frequency dielectric response of (Nb,In)-doped TiO₂ ceramics, *Appl. Phys. Lett.*, 107 (2015) 242904.
- [33] G. Tomadl, H. Rösch e A. Stiegelschmitt; *Better ceramics through chemistry III*, Proceedings of the Materials Research Society Symposium (Reno, Ne, April, 1988). Editores: C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich. Materials research Society, Pittsburgh, PA, 1988.
- [34] Y.G. Metlin e Y.D. Tretyakov, *J. Mater. Chem.* 11 (1994), p. 1659.
- [35] F. Amaral, C. P. L. Rubinger, M. A. Valente, L. C. Costa, R. L. Moreira: *Journal of Applied Physics*, 105, 3 (2009) 034109.
- [36] F. Amaral, L.C. Costa, M.A. Valente, A.J.S. Fernandes, N. Franco, E. Alves, F.M. Costa, *Acta Materialia* 59 (2011) 102–111.
- [37] *Thin Solid Films* ; Volume 436, Pag 145-306; 2003
- [38] Informação retirada de : http://en.wikipedia.org/wiki/Piranha_solution, 2015

- [39] Informação retirada de: <http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/>, 2015
- [40] AG Emslie, FT Bonner e LG Peck, *J. Appl. Phys.*, 29, 5 (1958).
- [41] K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali and N. B. Larsen; “*Studies of spin-coated polymer films.*”; *nn. Rep. Progr. Chem. Sect. C*, Vol. 101, 2005, p. 174-201.
- [42] Linseis - Operating Manual for the DTA equipment (1991)
- [43] Speyer, R., *Thermal Analysis of Materials*. 1993: Taylor & Francis.
- [44] Brown, E., *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*. 2001: Springer.
- [45] Suryanarayana, C. and G. Norton, *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*. 1998: Springer.
- [46] Woolfson, M.M., *An Introduction to X-ray Crystallography*. 1997: Cambridge University Press.
- [47] A. P. F. Albers, F. G. Melchiades, R. Machado, J. B. Baldo, A. O. Broschi, A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction, *Cerâmica* 48 (305) (2002) 34-37.
- [48] Kazmiruk, V., *Scanning Electron Microscopy*. InTech. 842; 2009.
- [49] Reed, S.J.B., *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*. 2005: Cambridge University Press.
- [50] Ram, S., E.S. Ward, and R.J. Ober, *Beyond Rayleigh's criterion: A resolution measure with application to single-molecule microscopy*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006. 103(12): p. 4457-4462.
- [51] Reimer, L., *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis* : Ludwig Reimer. 1985: Springer-Verlag.
- [52] Wartewig, S., *IR and Raman Spectroscopy: Fundamental Processing*. 2006: Wiley.
- [53] Ferraro J. R., Nakamoto K., Brown C. W., *Introductory Raman Spectroscopy*, Elsevier (2) (2003) 234.
- [54] Smith, E. and G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. 2005: Wiley.
- [55] Larkin, P., *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation*. 2011: Elsevier Science.
- [56] D.S.Jones, *Dynamic mechanical analysis of polymeric systems of pharmaceutical and biomedical significance*, *International Journal of Pharmaceutics*, 179(2), p.167-178 (1999)
- [57] R.E. Wetton, R.D.L. Marsh, J.G. Van-de-Velde, *Theory and application of dynamic mechanical thermal analysis*, *Thermochimica Acta* , 175(1), p.1-11 (1991)
- [58] Informação retirada de: http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-4546GDE_IntroductionToDMA.pdf , acedida em 2015.
- [59] Yuri;, F., P. Alexander;, and R. Yaroslav;, *Dielectric Relaxation Phenomena in Complex Materials*, in *Fractals, Diffusion, and Relaxation in Disordered Complex Systems*. 2005, John Wiley & Sons, Inc. p. 1-125.
- [60] S. Soreto Teixeira, M. P. F. Graça, M. Dionisio, M. Ilčíkova, J. Mosnacek, Z. Spitalsky, I. Krupa, e L. C. Costa; “*Self-standing elastomeric composites based on lithium ferrites and their dielectric behavior*”; *Journal of Applied Physics*;2014.
- [61] Schonhals, A. e Kremer, F. (2003a). Analysis of Dielectric Spectra. Em: Kremer, F. e Schonhals, A. (eds), *Broadband Dielectric Spectroscopy Of Polimeric Materials*. Springer. Germany.
- [62] Diaz-Calleja, R., Saiz, E. Riande, E. Gargallo, L. e Radic, D. (1993). *Macromolecules*. **26**: 3795.
- [63] F. Amaral, Preparação e caracterização de materiais com constante dielétrica colossal baseados em CCTO, Tese de doutoramento, Universidade de Aveiro, p.179.
- [64] N. Kolev, R.P. Bontchev, A.J. Jacobson, V.N. Popov, V.G. Hadjiev, A.P. Litvinchuk e M.N. Iliev, *Phys. Rev. B* **66** (2002), p. 132102.
- [65] A.F.L. Almeida, R.E.S. Oliveira, J.M. Sasaki, A.S.B. Sombra e L.C.Kretly, *Micr. Opt. Technol. Lett.* **39** (2003), p. 145.
- [66] L. He, J.B. Neaton, M.H. Cohen e D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **65**(2002), p. 214112.
- [67] J.F. Xu, W. Ji, Z.X. Shen, W.S. Li, S.H. Tang, X.R. Ye, D.Z. Jia e X.Q. Xin, *J. Raman Spectrosc.* **30** (1999), p. 413.
- [68] Markéta Ilčíková, Jaroslav Mosnáčeka, Miroslav Mrlík, Tomáš Sedláček, Katarína Csomorová, Klaudiva Czaniková and Igor Krupa, “*Influence of surface modification of carbon nanotubes on interactions with polystyrene-b-polyisoprene-b-polystyrene matrix and its photo-actuation properties*”, *Polymers Advance Technologies*, 2014.
- [69] informação retirada de: <https://en.wikipedia.org/wiki/Styrene>, 2015.
- [70] informação retirada de: <https://en.wikipedia.org/wiki/Isoprene>, 2015.
- [71] informação retirada de: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Cobre>, 2015.
- [72] G.A.Kontos, A.L. Soulintzis; “*Electrical relaxation dynamics in TiO2 – polymer matrix composites*”, *Express Polymer Letters*; 2007.
- [73] Informação retirada de: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAA9XUAF/dta>, acedido em 2015.
- [74] Imagem retirada de: https://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_Raman , acedido em 2015.