



**Daniel de Barros
Monteiro**

**Desenvolvimento e caracterização de fibras de
titanato de Ca e Sr**



Universidade de Aveiro Departamento de Física
2011

**Daniel de Barros
Monteiro**

**Desenvolvimento e caracterização de fibras de
titanato de Ca e Sr**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica da Doutora Florinda Mendes da Costa e do Doutor Manuel Almeida Valente, Professores Associados do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais, irmão, cunhada e sobrinha.

o júri

presidente

Prof^a. Dr^a. Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro
Professora Associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

orientador

Prof^a. Dr^a. Florinda Mendes da Costa
Professora Associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Prof. Dr. Manuel Almeida Valente
Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

arguente

Prof. Dr. Rui Alberto Garção Barreira do Nascimento Igreja
Professor Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

agradecimentos

Quero agradecer à Dr^a. Florinda Costa e ao Dr. Manuel Almeida Valente, orientadores desta dissertação, pelo acompanhamento que sempre me deram, determinante para a realização e conclusão desta dissertação.

Um agradecimento ao Dr. Filipe Amaral por toda a disponibilidade e ajuda prestada na discussão dos resultados.

Ao Dr. António José Fernandes por todo o conhecimento, apoio, simpatia e disponibilidade prestada no âmbito deste trabalho.

Ao aluno de doutoramento Ricardo Carvalho, pelo seu companheirismo, apoio no laboratório e pela sua contribuição ao longo de todo este trabalho.

Ao aluno de doutoramento Nuno Ferreira pelo companheirismo e pela disponibilidade demonstrada ao longo do trabalho e pelo auxílio prestado.

Ao Prof. Doutor Luís Cadillon Costa pelas medidas da constante dielétrica através do método da cavidade ressonante.

À minha família por toda a paciência e apoio.

Agradeço também a todas as pessoas envolvidas na realização desta dissertação que não estão mencionadas.

palavras-chave

CaTiO₃, SrTiO₃, Ca_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃, Fusão de Zona com Laser, constante dielétrica, medidas elétricas.

resumo

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento e a caracterização de fibras de CaTiO₃, SrTiO₃ e Ca_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃ crescidas pela técnica de fusão de zona com laser a 100mm/h 50 mm/h e 20 mm/h.

Os materiais desenvolvidos foram objeto de uma caracterização estrutural e microestrutural recorrendo às técnicas de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrónica de varrimento (SEM). As fibras de CaTiO₃ crescidas a 100 mm/h são monofásicas e evidenciam elevada concentração de imperfeições microestruturais, as quais diminuem significativamente com a redução da velocidade de crescimento, desaparecendo quase por completo nas fibras crescidas a 20 mm/h. Esta característica confere-lhes um carácter praticamente monocristalino.

As fibras de SrTiO₃ são policristalinas em toda a gama de velocidade estudada. À velocidade mais lenta, 20 mm/h, as fibras tornam-se monofásicas, observando-se um aumento do tamanho das cristalites. As fibras de Ca_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃ são monofásicas para todas as velocidades de crescimento. As fotomicrografias de microscopia eletrónica de varrimento não evidenciam a presença de fronteiras de grão, o que faz prever uma natureza monocristalina para todas as fibras desta composição.

A caracterização dielétrica foi feita na gama de temperaturas dos 90 K aos 350 K e para frequências dos 10³ Hz aos 10⁶ Hz. Os resultados das medidas da constante dielétrica evidenciam um aumento significativo do valor da constante dielétrica com a diminuição da velocidade de crescimento e um aumento do valor da constante dielétrica com a diminuição da temperatura. As fibras de SrTiO₃ apresentam valores de constante dielétrica superiores aos das fibras de CaTiO₃ e Ca_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃ em toda a gama de temperaturas. A fibra de SrTiO₃ de 50 mm/h apresenta um valor de ϵ' de 950 a 90 K e 10 kHz, enquanto as fibras de CaTiO₃ e Ca_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃ exibem valores de 475 e 553 respetivamente. Os valores da constante dielétrica obtidos na fibra de CaTiO₃ são superiores aos encontrados na literatura. As propriedades dielétricas das fibras de CaTiO₃ e SrTiO₃ também foram medidas a altas frequências (2,7 GHz) pelo método da cavidade ressonante, tendo-se obtido uma constante dielétrica de 27,9 para o CaTiO₃ e 80,2 no SrTiO₃, à velocidade de crescimento de 50 mm/h. As medidas de condutividade dc e ac foram efetuadas numa gama de temperaturas de 90 a 360K.

keywords

CaTiO₃, SrTiO₃, Ca_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃, Laser Floating Zone, dielectric constant, electrical measurements.

abstract

The aim of this work was the development and characterization of CaTiO₃, SrTiO₃ and Ca_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃ fibres grown by laser floating zone technique at 100 mm/h, 50 mm/h and 20 mm/h.

The microstructural and structural characterization was performed by scanning electron microscopy (SEM) technique and X-ray diffraction (XRD) analysis. The CaTiO₃ fibres grown at 100 mm/h have a unique phase. This fibres exhibit a high concentration of small microstructural imperfections, which almost disappear at the lowest rate giving a single-crystal character. The SrTiO₃ fibres have a polycrystalline nature for all speed range studied. The fibres pulled at the lowest rates have a bigger crystallite size. The Ca_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃ fibres are monophasic for all grown rates. Grain boundaries were not observed in the photomicrographs taken at scanning electron microscope, prompting predictions a monocrystalline nature.

The dielectric constant was evaluated in the temperature range of 90 to 350 K and frequency between 10³ Hz and 10⁶ Hz. The electric measurements in all material show an increase of dielectric constant valor for a simultaneously decrease of growth rates and temperature.

The SrTiO₃ fibres show higher dielectric constant value than the CaTiO₃ and Ca_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃ of all temperature range. The 50 mm/h SrTiO₃ fibres show a ε' 950 at 90k and 10 kHz, while the CaTiO₃ and Ca_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃ exhibit a dielectric constant of 475 and 553, respectively. The constant dielectric value of CaTiO₃ was over than literature results. The dielectric properties of CaTiO₃ and SrTiO₃ were also measured a high frequency (2,7GHz) by resonant cavity method. Dielectric constant values of the 27,9 and 80,2 were obtained for CaTiO₃ and SrTiO₃, respectively, for fibres grown at 50 mm/h. The dc and ac conductivity were evaluated in the temperature range of 90 to 360 K.

Índice

1. Introdução/Motivação/Estrutura.....	1
2. Estado da Arte	3
2.1. Materiais ferroelétricos	3
2.2 Titanato de cálcio	5
2.3 Titanato de estrôncio	7
2.4 Titanato de cálcio e estrôncio.....	8
2.5 Diagrama de fases	9
2.6 Propriedades físicas.....	9
3. Técnicas de crescimento e de caracterização	11
3.1 Fusão de zona com laser – LFZ	11
3.2 Microscopia eletrônica de varrimento –SEM.....	13
3.3 Difração de raios-X	14
3.4 Caracterização elétrica	15
3.4.1 Medidas dielétricas.....	15
3.4.2 Suscetibilidade elétrica.....	16
3.4.3 Modelos de relaxação.....	16
3.4.3.1 Modelo de Debye	16
3.4.3.2 Modelo de Cole-Cole	17
3.4.4 Método de cavidade ressonante.....	18
3.4.5 Condutividade dc.....	19
4. Preparação e caracterização das fibras	21
4.1 Preparação dos pós e precursores.....	21
4.2 Crescimento pela técnica de fusão de zona com laser.....	21
4.3 Caracterização microestrutural e física.....	22
4.4 Caracterização das propriedades elétricas e dielétricas.....	29
4.4.1 Condutividade ac.....	35
4.4.2 Cole-Cole	35
4.4.4 Suscetibilidade elétrica.....	37
4.4.3 Condutividade dc.....	38
5. Conclusões e sugestões de trabalho futuro.....	43
Bibliografia	45

Índice de Figuras

Figura 1- Ciclo de histerese típico de materiais ferroelétricos [2].	3
Figura 2 - Estrutura tipo perovskite (A e B – Iões e O – Oxigénio) [3].	4
Figura 3- Transições estruturais que ocorrem na estrutura tipo perovskite com o aumento da temperatura. Da esquerda para a direita: romboédrica, monoclinica, tetragonal e cúbica [8].	4
Figura 4 -Dependência da constante dielétrica de uma amostra monofásica de CaTiO_3 com a temperatura à frequência de 1 kHz [11].	6
Figura 5 -a) Dependência da constante dielétrica de CaTiO_3 em função da temperatura a 100 kHz e b) perdas dielétricas em função da temperatura para as frequências de 1,10 e 100 kHz [15].	6
Figura 6 - Estrutura de SrTiO_3 : a) fase cubica a altas temperaturas e b) fase tetragonal a baixas temperaturas [20].	7
Figura 7– Constante dielétrica e respetivas perdas dielétricas do SrTiO_3 em função do logaritmo da temperatura [19].	8
Figura 8– Diagrama de fases CaTiO_3 - SrTiO_3 [28].	9
Figura 9 - Esquema da técnica por fusão de zona com laser [4].	11
Figura 10 - Equipamento de fusão de zona com laser do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, onde foi realizado este trabalho.	12
Figura 11 -Trajetória do feixe laser dentro da câmara de crescimento [41].	13
Figura 12 – Condições da difração de raios-X [49].	14
Figura 13 – Relaxação tipo Debye na representação Cole-Cole [55].	17
Figura 14 – Representação da constante dielétrica complexa de uma relaxação do tipo Cole-Cole [59].	18
Figura 15 – Transmissão da cavidade ressonante vazia e com amostra.	18
Figura 16 - Imagens das fibras crescidas por fusão de zona com laser a diferentes velocidades	22
Figura 17– Fotomicrografias de SEM da secção longitudinal das fibras de CaTiO_3 crescidas por fusão de zona com laser a 100 mm/h (a, b), 50 mm/h (c, d) e 20 mm/h (e, f).	23
Figura 18 - Difractogramas de raios-X das fibras de CaTiO_3 crescidas por LFZ: a 100 mm/h, 50 mm/h e 20 mm/h.	24
Figura 19 – Fotomicrografias de SEM da superfície longitudinal das fibras de SrTiO_3 crescidas por fusão de zona com laser a 100 mm/h (a, b), 50 mm/h (c, d) e 20 mm/h (e, f).	25
Figura 20 – Imagem da SEM e análise química EDS da fibra de SrTiO_3 crescida a 100 mm/h.	26
Figura 21– Difractogramas de raios-X das fibras de SrTiO_3 crescidas por LFZ a 100 mm/h, 50 mm/h e 20 mm/h.	27
Figura 22– Fotomicrografias da secção longitudinal das fibras de $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ crescidas por fusão de zona com laser a 100 mm/h (a, b), 50 mm/h (c, d) e 20 mm/h (e, f).	28
Figura 23 – Difractogramas de raios-X das fibras de $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ crescidas por LFZ a 100 mm/h, 50 mm/h e 20 mm/h.	29
Figura 24 – Dependência de ϵ' em função da frequência para as fibras de CaTiO_3 crescidas por LFZ : a) a 110 K e b) à temperatura ambiente.	29
Figura 25 – Dependência de ϵ' das fibras de CaTiO_3 em função da temperatura a 10 kHz.	30
Figura 26– Dependência de ϵ' em função da frequência para as fibras de SrTiO_3 crescidas por LFZ : a) a 110 K e b) à temperatura ambiente.	31
Figura 27 – Dependência de ϵ' das fibras de SrTiO_3 em função da temperatura a 10 kHz.	31
Figura 28 – Dependência de ϵ' em função da frequência para as fibras de $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ crescidas por LFZ: a) a 110 K e b) à temperatura ambiente.	32
Figura 29 - Dependência de ϵ' das fibras de $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ em função da temperatura a 10 kHz.	32
Figura 30 – Dependência da constante dielétrica em função da temperatura a uma velocidade de crescimento de 50 mm/h do CaTiO_3 , $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ e SrTiO_3 : a) 110 K e b) à temperatura ambiente.	33
Figura 31 – Dependência do ϵ'' em função da frequência a várias temperaturas da fibra de SrTiO_3 crescida a 20 mm/h.	35
Figura 32– Gráfico Cole-Cole da constante dielétrica complexa com o aumento da temperatura para as fibras: a) CaTiO_3 20 mm/h, b) SrTiO_3 20 mm/h e c) Zoom da zona de altas frequências do CaTiO_3 a 270 K d) $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$.	36

Figura 33 - Gráfico M'' versus M' do CaTiO_3 a 20 mm/h à temperatura ambiente.....	37
Figura 34 – Dependência do inverso da susceptibilidade em função da temperatura: a. CaTiO_3 , b. SrTiO_3 e c. $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$	37
Figura 35 - Dependência da condutividade dc com o inverso da temperatura do CaTiO_3 a 100 mm/h (a) e 20 mm/h (b), do SrTiO_3 a 100 mm/h (c) e 20 mm/h (d) e do $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ a 50 mm/h (e) e 20 mm/h (f).	39
Figura 36 - Dependência do logaritmo da condutividade dc com o inverso da temperatura para uma tensão fixa de 50 e 100 V. Para o CaTiO_3 figura a) 50V e b) 100V, o SrTiO_3 figura c) 50V e d) 100V e o $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ figura e) 50V e f) 100V.	40

Índice de Tabelas

Tabela 1- Algumas propriedades do CaTiO_3 e do SrTiO_3 à temperatura ambiente [11, 14, 18, 29-37].	10
Tabela 2– Perdas dielétricas ($\tan \delta$) a 100 kHz para as três velocidades de crescimento do CaTiO_3 , SrTiO_3 e $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$	34
Tabela 3- Valores obtidos de ϵ' , ϵ'' à frequência de 2.7 GHz das fibras de CaTiO_3 e SrTiO_3 crescidas por LFZ.	34
Tabela 4- Resultados do ajuste da função cole-cole aos dados experimentais à temperatura ambiente.	36
Tabela 5 – Valores de T_c para o CaTiO_3 , o SrTiO_3 e o $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$	38
Tabela 6 - Valores da temperatura de Curie-Weiss obtidos por alguns autores.	38
Tabela 7– Valores das energias de ativação dc para uma tensão de 100 V e 50 V com os respectivos erros.	41
Tabela 8– Energia de ativação para temperaturas entre 330 K a 500 K calculadas por El-Mallah [23].	41

Lista de símbolos

A – Área das faces da amostra

B - Constante de Curie

C- Capacidade

D- Distância entre faces.

d- Espessura

d_{hkl} - Separação entre planos cristalinos

ϵ' - Constante dielétrica

ϵ'' – Parte imaginária da constante dielétrica

ϵ_0 - Permittividade e dielétrica no vazio

ϵ_∞ - Constante dielétrica para altas frequências

ϵ_s – Constante dielétrica numa frequência nula

ϵ^* - Permittividade complexa

E_a – Energia de ativação

f – Frequência

f_0 - frequência de ressonância com porta amostras vazio

f_m - frequência de ressonância com a introdução da amostra

f_t - frequência de ressonância com a introdução do teflon

I – Intensidade

K_B – Constante de Boltzmann

m – Declive da reta

M' – Módulo da impedância em fase

M'' – Módulo de impedância em quadratura

n- Ordem de difração

P_0 - Perdas do porta amostras vazio

P_m – Perdas com a introdução das amostras

P_t - Perdas com a introdução do teflon

r- Raio da fibra

R- Resistência elétrica

R_A , R_B e R_0 – Raios iônicos dos iões constituintes

R_B' , R_B'' – Raios iônicos dos íons constituintes em diferentes estados de oxidação

r_s - Raio do provete de alimentação

t_f – Fator de tolerância

t – Tempo

T - Temperatura

$\tan \delta$ – perdas dielétricas

T_c – Temperatura de Curie

V – Tensão

V_a - Velocidade de deslocamento da fibra

V_s - Velocidade de deslocamento da haste de alimentação

Z - Impedância

α - Interação dipolar

θ - Ângulo de difração

λ - Comprimento de onda da radiação

ρ_{dc} – Resistividade elétrica

σ_0 - Fator pré-exponencial

σ_{ac} – Condutividade ac

σ_{dc} – Condutividade dc

τ_D – Tempo de relaxação

Φ_p – Função de polarização

Φ_{p0} - Função de polarização inicial

χ – Suscetibilidade elétrica

ω - Frequência angular

1. Introdução/Motivação/Estrutura

Nos dias de hoje é de extrema importância a necessidade de criar novos dispositivos micro e nanoeletrônicos com elevado desempenho. O desenvolvimento dos materiais cerâmicos, particularmente dos materiais dielétricos e isoladores elétricos, tem sofrido um incremento devido à tendência crescente para a sua utilização em dispositivos móveis e eletrônicos. Com o aumento da complexidade dos equipamentos, como é o caso das novas gerações de telemóveis, em regra o número de componentes capacitivos supera o número de componentes resistivos e indutivos. A diminuição do tamanho e aumento de capacidade dos componentes eletrônicos em dispositivos de microondas e de condensadores em memórias de acesso aleatório dinâmico (DRAM) é fundamental. Esta necessidade, obriga ao estudo e desenvolvimento de novos materiais dielétricos através de diversas técnicas de processamento, com o objetivo de aumentar a constante dielétrica (ϵ') e diminuir as perdas dielétricas ($\tan(\delta)$) numa vasta gama de frequências e temperaturas.

Foi com esta perspectiva que me propus desenvolver e caracterizar diferentes materiais dielétricos recorrendo a uma técnica de crescimento pouco explorada, o método de fusão de zona com laser. Os materiais foram selecionados tendo em consideração a sua potencial aplicação na região das micro-ondas. Assim, foram selecionados o titanato de cálcio (CaTiO_3), o titanato de estrôncio (SrTiO_3) e uma mistura dos dois, o titanato de cálcio e estrôncio ($\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$), os quais têm sido muito explorados atendendo às suas propriedades dielétricas.

Esta dissertação encontra-se estruturada em 5 capítulos. No primeiro faz-se uma introdução ao trabalho, apresentam-se as motivações e a estrutura da tese. O segundo capítulo é dedicado ao estado da arte, fazendo-se referência ao fenómeno ferroelétrico, à estrutura tipo perovskite e às principais características dos diferentes tipos de materiais que vão ser desenvolvidos e caracterizados no âmbito deste trabalho.

No terceiro capítulo descrevem-se sucintamente a técnica de crescimento (fusão de zona com laser) e as técnicas de caracterização estrutural e microestrutural (difração de raios-X e microscopia eletrónica de varrimento). Ainda neste capítulo são descritas as técnicas de caracterização elétrica e dielétrica. No quarto capítulo descreve-se a preparação do material e o crescimento por fusão de zona com laser, e apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos. Por último, no capítulo cinco, é apresentada a conclusão final do trabalho e são feitas sugestões de trabalho futuro.

2. Estado da Arte

2.1. Materiais ferroelétricos

Um material pode ser definido como ferroelétrico quando tem duas características: polarização espontânea na ausência de um campo elétrico externo e reversibilidade da polarização. A polarização espontânea pode ser representada pela histerese ferroelétrica, como ilustrado na figura 1 [1-4].

Nos pontos 1, 4 e 7 do ciclo de histerese da figura 1, a orientação do domínio de polarização está aleatoriamente distribuída. Os pontos 2 e 5 representam a saturação do domínio com a aplicação de um campo elétrico e a sua polarização está orientada com a mesma orientação que o campo elétrico. Após a remoção do campo elétrico (pontos 3 e 6) o domínio de polarização continua orientado.

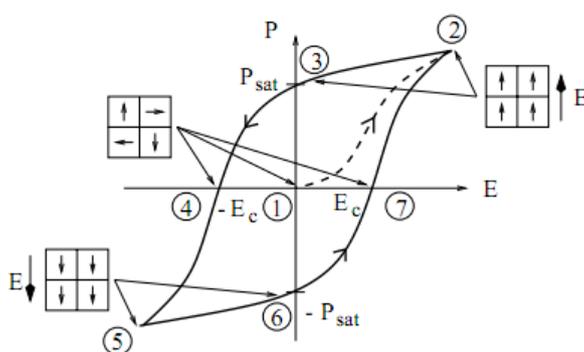


Figura 1- Ciclo de histerese típico de materiais ferroelétricos [2].

A propriedade ferroelétrica surge no material devido a um desequilíbrio de cargas elétricas, ou seja, o centro de cargas positivas não coincide com o centro de cargas negativas. Com o aumento da temperatura podem ocorrer transições de fase no material. À temperatura que acontece a transição da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica a essa temperatura chama-se Temperatura de Curie (T_c). Acima de T_c a polarização espontânea deixa de existir e o material passa de ferroelétrico para paraelétrico. Nos materiais policristalinos, de um modo geral, a temperatura de transição de fase do material diminui com a diminuição do tamanho de grão [1].

As propriedades dos materiais ferroelétricos nomeadamente as dielétricas, elásticas e térmicas, variam significativamente quando se verifica a transição de fase. As propriedades dielétricas antes e depois de uma transição de fase são das que mais sofrem variação, sendo normalmente utilizada como indicador da transição [6]. As propriedades de materiais ferroelétricos permitem uma ampla gama de aplicações que vai desde os sensores, aos dispositivos óticos e às memórias [4].

Os materiais com propriedades ferroelétricas podem ser divididos em quatro grupos: tendo em consideração as características estruturais: i) materiais com estrutura tipo perovskite, ii) pirocloros, iii) tungsténio-bronze e iv) estrutura de camadas de bismuto[1,4]. Os materiais com estrutura tipo perovskite são os mais comuns e, por isso, os mais amplamente estudados, sendo também este o tipo de estrutura dos materiais que se pretende estudar no âmbito desta dissertação.

Os materiais com estrutura tipo perovskite apresentam genericamente como fórmula química

ABO_3 , onde A e B são cátions e O o átomo de oxigênio. A célula unitária típica da estrutura tipo perovskite pode ser visualizada na figura 2, onde A são os íons maiores e estão presentes nos vértices dos cubos, B são os íons menores e estão localizados no centro do cubo, enquanto os oxigênios estão nas faces dos cubos [1,5].

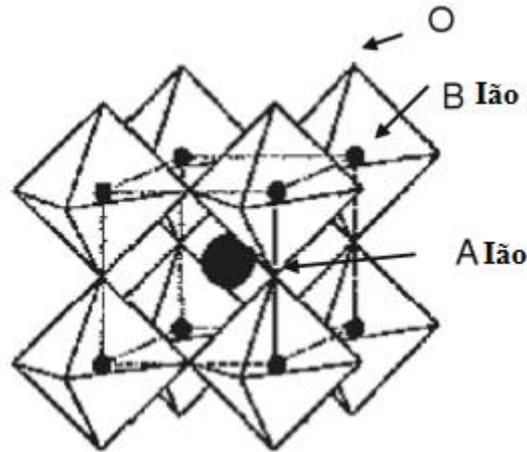


Figura 2 - Estrutura tipo perovskite (A e B – Íons e O – Oxigênio) [3].

A estrutura ideal da perovskite é cúbica e cada íon A encontra-se rodeado por 12 aniões O^{2-} e cada íon B por 6 aniões O^{2-} . A geometria depende da composição química, pressão, temperatura e em alguns casos, do campo elétrico aplicado. A estrutura ideal na maioria dos materiais ferroelétricos do tipo perovskite é apenas observada na fase paraelétrica. A adoção de uma estrutura com determinado tipo de simetria é determinada, essencialmente pela natureza da ligação cátion-anião e pelos raios iônicos relativos dos cátions [1,5,6].

A estrutura tipo perovskite pode sofrer distorções a partir da estrutura cúbica ideal, a qual é típica das altas temperaturas. A diminuição da temperatura pode permitir a existência de um grande número de variedades estequiométricas com uma vasta gama de simetrias, como por exemplo: tetragonal, ortorrômbica, monoclinica e romboédrica, como se pode observar na figura 3 [8].

Segundo *Hirata et al.*, a substituição de cátions A ou B por outros cátions com diferentes relações entre raio/carga pode dar origem à formação de compostos do tipo $A_{1-x}A'_xBO_3$ ou $AB_{1-x}B'_xO_3$, os quais apresentam alterações nas propriedades físicas, em particular nas propriedades eletrônicas [7].

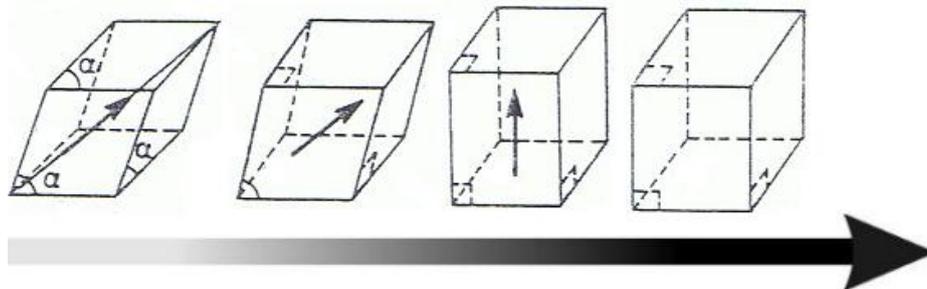


Figura 3- Transições estruturais que ocorrem na estrutura tipo perovskite com o aumento da temperatura. Da esquerda para a direita: romboédrica, monoclinica, tetragonal e cúbica [8].

O fator de tolerância “t” foi sugerido inicialmente por *Megaw*, para determinar a estabilidade da fase perovskite para um determinado conjunto de aniões e catiões [5,8]. O fator de tolerância e o parâmetro de célula da perovskite são dois importantes parâmetros relacionados com a simetria de rede que afetam significativamente as propriedades dielétricas.

Goldschmidt definiu o fator de tolerância (t) para determinar os limites do tamanho de catiões para formar uma estrutura tipo perovskite como:

$$t_f = \frac{R_A + R_0}{\sqrt{2} (R_B + R_0)} \quad (1)$$

onde R_A , R_B e R_0 são os raios iônicos dos iões constituintes. Para perovskites complexas do tipo $A(B'_{1/2}B''_{1/2})$ a equação (1) é modificada para,

$$t_f = \frac{R_A + R_0}{\sqrt{2 \left[\frac{R'_B + R''_B}{2} + R_0 \right]}} \quad (2)$$

onde R'_B e R''_B são os raios iônicos dos iões constituintes em diferentes estados de oxidação. Geralmente a fase perovskite é formada quando o valor de t_f é próximo de 1, não se formando quando o valor de t_f é distante de 1 [5,9,10].

2.2 Titanato de cálcio

O químico alemão e mineralogista *Gustav Rose* descobriu o mineral titanato de cálcio (CaTiO_3) em 1839, sendo também conhecido como o primeiro investigador a estudar materiais com estrutura tipo perovskite. A rede cristalina mais frequente do CaTiO_3 é a ortorrômbica, com grupo espacial de simetria Pbnm. A dimensão da célula unitária é $a=5,3880 \text{ \AA}$, $b=7,644 \text{ \AA}$ e $c=5,444 \text{ \AA}$ [8]. Com o aumento da temperatura entre 295 K e 1600 K o CaTiO_3 transforma-se de ortorrômbico (Pbnm) para ortorrômbico (Cmcm) e depois para tetragonal (I4/mcm) e por fim para uma estrutura cúbica (Pm3m). No entanto, *Sasaki et al.* tal como *Buttner e Maslen* afirmaram que para altas temperaturas a estrutura tipo perovskite cúbica do CaTiO_3 é distorcida [12,13].

O titanato de cálcio tem sido produzido de diferentes formas e usando vários métodos, como por exemplo: método de fluxo, sol-gel, reação estado sólido, conversão topoquímica, entre outros [11,14,17].

Jian Y. et al., em 1997, estudaram as propriedades dielétricas do CaTiO_3 preparado por reação de estado sólido, na gama de temperaturas de 23,15 K a 523,15 K, obtendo à temperatura ambiente e a 100 KHz uma constante dielétrica (ϵ') de 140 [15]. Os mesmos autores, em 1998, cresceram fibras monocristalinas de CaTiO_3 com estrutura ortorrômbica ao longo das direções cristalinas [101] e [010], usando o método de fusão de zona com laser e velocidades compreendidas entre 22 e 30 mm/h [13]. As suas propriedades dielétricas foram estudadas na frequência de ressonância para temperaturas entre 23,15K e 373K. Os resultados evidenciaram valores de constante dielétrica ligeiramente mais altos nas fibras crescidas na direção cristalina [101] do que na direção [010] em toda a gama de temperaturas. À temperatura ambiente e para a frequência de 100 kHz obtiveram para a constante dielétrica das fibras [101] e [010], 155,99 e 142,8 respetivamente. As perdas dielétricas são da ordem dos 0,0017 e 0,0016. Estes autores não observaram nenhuma transição de fase nas medidas dielétricas na gama de temperaturas compreendida

entre os 23,15 K e os 373,15 K [14].

Lemanov et al. publicaram, em 1999, um estudo sobre as propriedades dielétricas em função da temperatura de amostra monofásicas de CaTiO_3 preparadas por reação de estado sólido para frequências entre 10 Hz e 1 MHz. Os resultados mostraram uma diminuição da constante dielétrica com o aumento da temperatura, tendo para 1 kHz à temperatura ambiente uma constante dielétrica de 169, figura 4 [11].

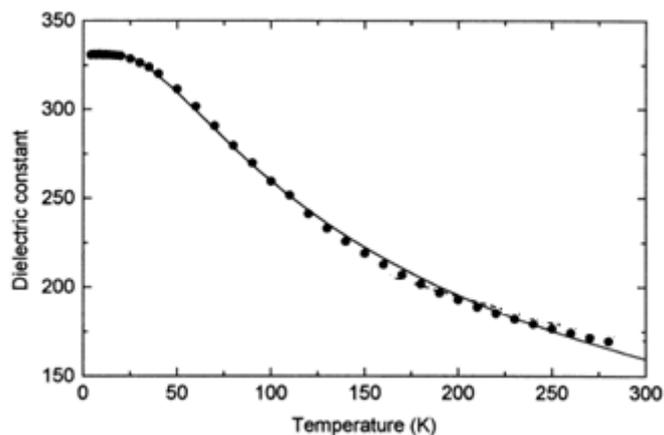


Figura 4 -Dependência da constante dielétrica de uma amostra monofásica de CaTiO_3 com a temperatura à frequência de 1 kHz [11].

Cheng Ang et al., em 2001, estudaram o comportamento dielétrico em função da temperatura do CaTiO_3 preparado por reação do estado sólido, tendo obtido um valor de constante dielétrica de 320 para 100 kHz a 12 K, figura 5a). Além da constante dielétrica, determinaram também as perdas dielétricas como se pode visualizar na figura 5 b. Concluíram que a constante dielétrica diminui com o aumento da temperatura [16].

Saito Y. et al., em 2008, preparam amostras policristalinas de CaTiO_3 através do método de conversão topoquímica. Usaram como reagentes o $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ e o CaCO_3 tendo removido o Bi_2O_3 através de uma dissolução com ácido nítrico. Após sucessivas filtrações, obtiveram isoladamente o CaTiO_3 . Estes autores estudaram as propriedades dielétricas do CaTiO_3 na região das micro-ondas em função da temperatura, tendo obtido à temperatura ambiente um valor de constante dielétrica de 175 [17].

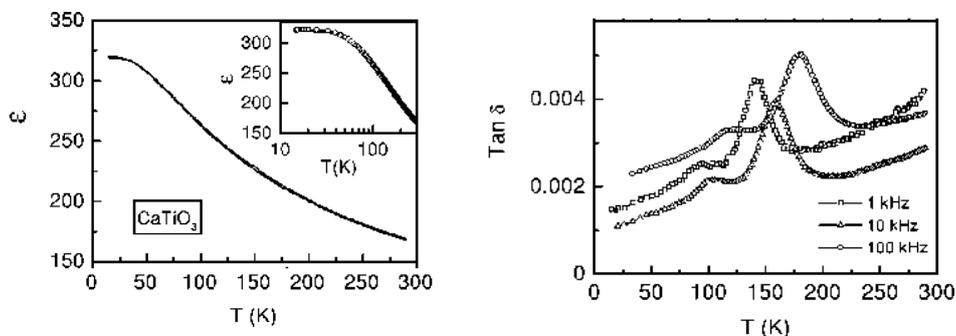


Figura 5 -a) Dependência da constante dielétrica de CaTiO_3 em função da temperatura a 100 kHz e b) perdas dielétricas em função da temperatura para as frequências de 1,10 e 100 kHz [15].

2.3 Titanato de estrôncio

O titanato de estrôncio (SrTiO_3) é um dos materiais eletrocerâmicos com estrutura tipo perovskite com mais interesse tecnológico, devido às suas propriedades dielétricas e por ter um gap de energia de 3,2 eV [7,16].

O SrTiO_3 tem uma estrutura cúbica tipo perovskite a altas temperaturas como se pode verificar na figura 6a), e a 105 K sofrem uma distorção passando para uma fase tetragonal, figura 6b) [17,18].

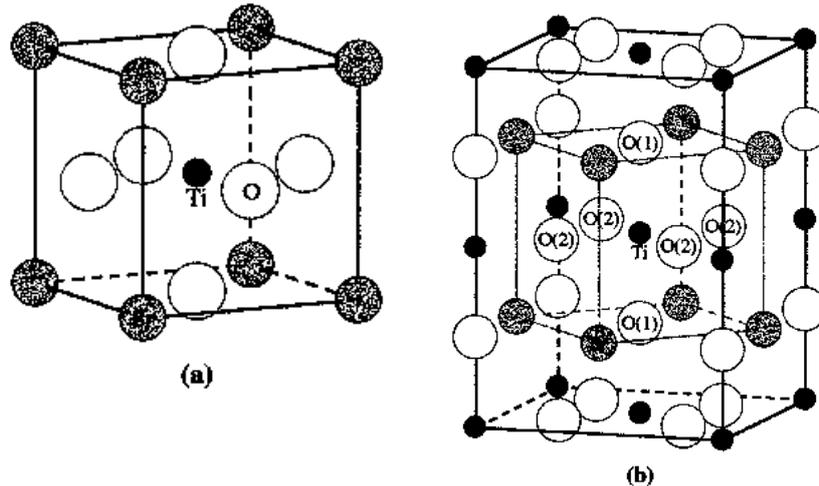


Figura 6 - Estrutura de SrTiO_3 : a) fase cúbica a altas temperaturas e b) fase tetragonal a baixas temperaturas [20].

À semelhança do que acontece com o CaTiO_3 , também a estrutura do SrTiO_3 é dependente da temperatura. No entanto uma característica deste material é que a distorção estrutural não afeta as propriedades dielétricas, sendo a transição não-ferroelétrica [20].

O SrTiO_3 é caracterizado por ter boa resistência mecânica, alta estabilidade térmica e química, baixo coeficiente de expansão térmica, elevada temperatura de fusão, grande coeficiente ótico não linear, constante dielétrica elevada e baixas perdas [18]. Contudo, devido ao elevado ponto de fusão do SrTiO_3 (cerca de 2400 °C), o crescimento de cristais com métodos que usam cadinhos apresenta problemas, devido à grande reatividade química do fundido. A técnica mais comum para a produção comercial do SrTiO_3 com grandes diâmetros é o método de Verneuil. Contudo, os cristais têm tendência a apresentar tensões internas, fronteiras de grão e elevada densidade deslocações [21].

Muller, em 1979, verificou que à medida que a temperatura diminui a constante dielétrica do SrTiO_3 monocristalino aumenta, atingindo valores da ordem dos 10^4 aos 4 K, mantendo-se estável abaixo desta temperatura [22].

Viana et al., em 1994, estudaram a dependência da constante dielétrica real e imaginária em função da temperatura para frequências compreendidas entre 10^{-3} Hz e 10^8 Hz de fibras monocristalinas de SrTiO_3 . Os estudos da constante dielétrica em função de logaritmo da temperatura e respectivas perdas podem ser visualizados na figura 7 [19]. Estes resultados corroboram aqueles que foram obtidos por *Muller* [22].

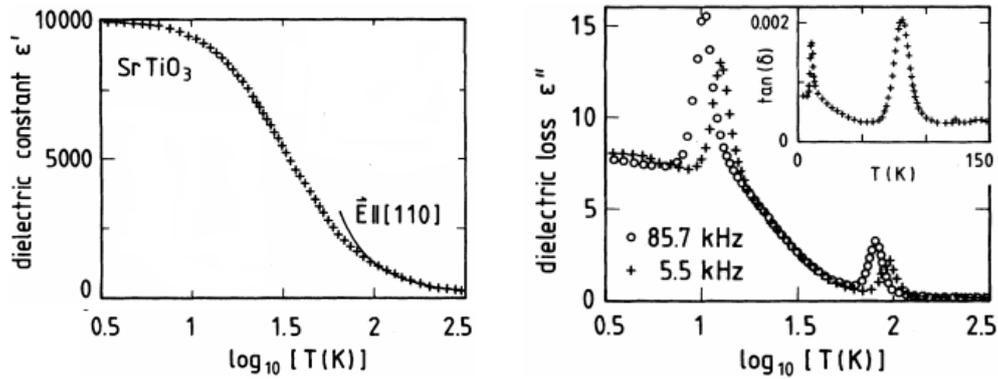


Figura 7– Constante dielétrica e respectivas perdas dielétricas do SrTiO₃ em função do logaritmo da temperatura [19].

Nabokin et al., em 2003, cresceram monocristais de SrTiO₃ de elevada qualidade pelo método de fusão de zona. Contudo a caracterização realizada sobre os monocristais desenvolveu-se limitou-se ao estudo da sua estrutura cristalina, tendo sido determinada uma densidade de deslocação de $1-5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ [21].

Mais recentemente, em 2009, *George et al.* estudaram as propriedades dielétricas de nanopartículas monofásicas de SrTiO₃ sintetizadas pelo processo de combustão [18]. A constante e perda dielétricas à temperatura ambiente e a 5 MHz foram de 281 e 6×10^{-4} respetivamente. Segundo os autores, estes resultados das perdas dielétricas são os mais baixos apresentados na literatura.

2.4 Titanato de cálcio e estrôncio

Combinando o titanato de cálcio com o titanato de estrôncio (Ca_{1-x}Sr_xTiO₃) é possível obter uma perovskite complexa, com mais de que um tipo de ião na mesma posição cristalográfica. Cada posição é assim partilhada com outros iões, sendo possível ocupar essas posições ordenadamente. No Ca_{1-x}Sr_xTiO₃, o Sr²⁺ é substituído na posição do Ca²⁺ e o valor de x tem um efeito elevado não só na constante dielétrica como nas fases do material [23].

Granicher e Jakits, estudaram a existência da fase ortorrômbica, romboédrica, tetragonal e cúbica com o aumento da proporção de SrTiO₃ à temperatura ambiente, mas não mediram parâmetros de rede para cada uma destas fases [26]. *McQuarrie* encontrou apenas fase ortorrômbica, tetragonal e cúbica [27]. *Shmolenskii et al.*, estudaram a transição cristalográfica no intervalo de temperatura de 423K a 473K e concluíram que com a diminuição da temperatura, o pequeno ião de cálcio é substituído pelo maior ião de estrôncio. O estudo das propriedades dielétricas e mecânicas do Ca_{1-x}Sr_xTiO₃ não foram sistematicamente investigados [23,24].

C. Ball et al. publicaram, em 1998, um estudo da estrutura do CaTiO₃-SrTiO₃ através da difração de raios-X e obtiveram para o Ca_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃ uma estrutura pseudo-tetragonal com grupo espacial *Cmcm*. Contudo, concluíram que é difícil distinguir o grupo espacial *Cmcm* e *Pnma* através de técnicas de difração de pó [27].

Howard et al., em 2001, com base em *C. Ball et al.* estudaram a estrutura da perovskite

$\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ através da difração de elétrons à temperatura ambiente e concluíram que o grupo espacial não é *Cmcm* mas é *Pnma*. [26].

El-Mallah et al., em 2007, estudaram as propriedades ac e dielétricas da perovskite $\text{Ca}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ em função da temperatura e da frequência para valores de $x=0, 0,1$ e $0,5$. As propriedades dielétricas do $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ em função da frequência para diferentes temperaturas mostram um aumento do ϵ' com o aumento da frequência até 15 kHz [25]. Estes resultados não estão de acordo com o previsto teoricamente uma vez que a constante dielétrica devia diminuir com o aumento da frequência.

2.5 Diagrama de fases

O titanato de cálcio e o titanato de estrôncio têm propriedades interessantes para a indústria de materiais cerâmicos e ferroelétricos daí a importância de conhecer o diagrama de fases do binário CaTiO_3 - SrTiO_3 , o qual está representado, na figura 8.

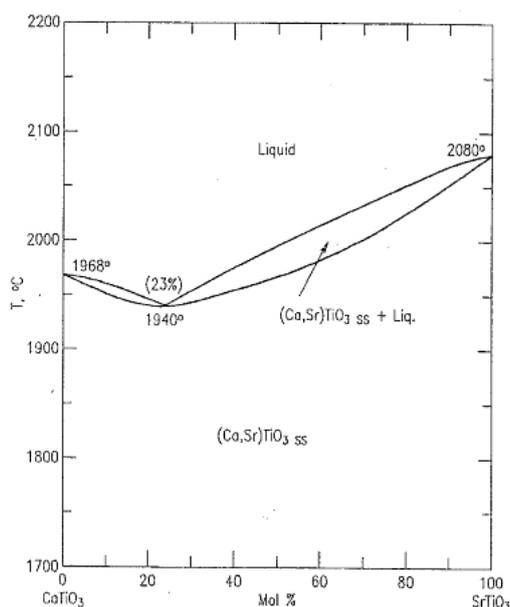


Figura 8– Diagrama de fases CaTiO_3 - SrTiO_3 [28].

Este diagrama permite mostrar que há uma solução sólida completa das fases de CaTiO_3 e SrTiO_3 para temperaturas acima dos 1700°C. Este resultado permite inferir que é possível ter substituição completa dos cátions de Ca e de Sr na rede um do outro à temperatura ambiente. O diagrama binário representado mostra também a ausência de outras fases, para além do CaTiO_3 e do SrTiO_3 .

2.6 Propriedades físicas

O titanato de cálcio e o titanato de estrôncio são materiais que possuem excelentes propriedades dielétricas e baixas perdas, o que faz despertar o interesse para uma ampla gama de aplicações, particularmente em dispositivos eletrônicos. Uma alta constante dielétrica é particularmente importante para sistemas de comunicação de satélites e telemóveis. O titanato de cálcio é utilizado como material cerâmico em aplicações eletrônicas e na imobilização de resíduos altamente radioativos, não sendo, no entanto,

tão usado como titanato de estrôncio.

O titanato de estrôncio tem importantes aplicações em condensadores, termístores, dispositivos eletrônicos, dispositivos eletromecânicos e memórias dinâmicas de acesso direto (DRAM) [18].

A tabela 1 resume um conjunto importante de propriedades dos dois titanatos.

Tabela 1- Algumas propriedades do CaTiO_3 e do SrTiO_3 à temperatura ambiente [11, 14, 18, 29-37].

Propriedades / Materiais	CaTiO_3	SrTiO_3
Estrutura cristalina	Ortorrômbica	Cubica
Parâmetro de rede	a=5,432 Å, b=7,637 Å, c=5,375 Å	a=3,903 Å
Ponto de fusão (K)	2248	2400
Densidade (g/cm^3)	4,02	5,117
Condutividade térmica (W/m.k)	1,7	11,2
Energia de Gap (eV)	3,5	3,2
Expansão térmica (K^{-1})	$7,86 \times 10^{-6}$	$9,4 \times 10^{-8}$
Modulo de young (GPa)	X=253,60 Y=265,18 e Z=285,12	225
Dureza (GPa)	7,9	9,5
Tenacidade a fratura ($\text{MPam}^{-1/2}$)	5,18	1
Constante dielétrica	162 (1,49GHz)	190 (1,22 GHz)
Fator de qualidade da constante dielétrica	8700 (1,49GHz)	2460 (1,22 GHz)
Coefficiente de temperatura da constante dielétrica (MK^{-1})	859	1647

3. Técnicas de crescimento e de caracterização

3.1 Fusão de zona com laser – LFZ

O desenvolvimento e a caracterização de fibras de CaTiO_3 e SrTiO_3 pela técnica de fusão de zona com laser (LFZ), poderá ser de extrema importância para compreender a resposta do material a diferentes temperaturas e frequências uma vez que é possível alterar a microestrutura fazendo variar os parâmetros de crescimento [38,39].

A técnica de LFZ tem a capacidade de permitir crescer materiais monocristalinos ou policristalinos com orientação preferencial de grãos. Este método consiste em fundir uma pequena região do material precursor, podendo ser usadas várias fontes de calor: laser, lâmpada focada, feixe de elétrons, aquecimento por resistências e indução [38]. O aquecimento por feixe laser (CO_2 ou Nd:YAG) é a fonte de calor mais prática pois permite uma focagem mais fina e diretamente na fibra. O tamanho do feixe pode ser idêntico às dimensões da fibra, o qual pode variar entre microns até vários milímetros. O diâmetro da fibra é determinado pela razão entre as taxas de deslocamento da semente de alimentação:

$$r = r_s \sqrt{\frac{V_s}{V_a}} \quad (3)$$

Onde, r representa o raio da fibra, r_s o raio do provete de alimentação, V_s e V_a dizem respeito às velocidades de deslocamento da haste de alimentação e da fibra, respetivamente.

A fonte laser pode ser usada em atmosfera ambiente, reativa, inerte ou em vácuo, existindo lasers com níveis de potência suficientes para fundir em poucos segundos qualquer material. O método de fusão de zona com laser é uma técnica que normalmente se usa em materiais muito reativos quando fundidos, não podendo por isso ser preparados com elevado grau de pureza em técnicas convencionais usando cadinhos.

No processo de fusão de zona por laser temos duas hastes, a semente e a barra de alimentação. O topo da barra de alimentação é fundido por um laser e a semente é mergulhada na zona fundida. Semente e a barra de alimentação rodam normalmente em sentidos opostos, como se pode visualizar na figura 9 [40].

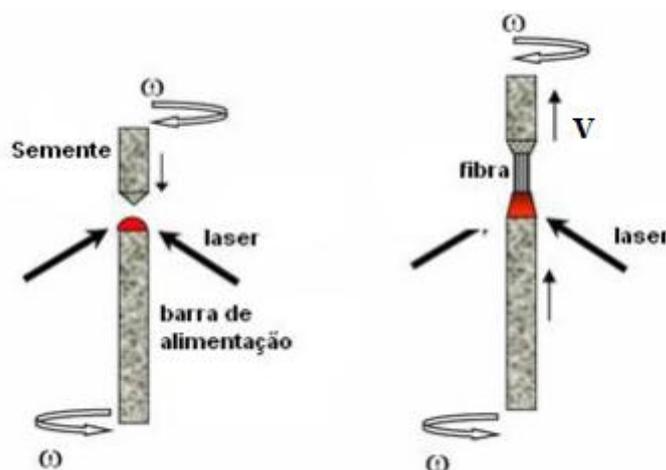


Figura 9 - Esquema da técnica por fusão de zona com laser [4].

Depois da semente estar em contacto com a zona fundida é puxada para cima de forma a promover o arrefecimento do material fundido, formando uma fibra. Ao mesmo tempo a zona fundida é alimentada pela barra de alimentação, sendo, desta forma, o volume da zona fundida mantido constante controlando da potência do laser, a velocidade de crescimento e de alimentação [43,44]. A estabilidade da fibra durante o crescimento requer que o volume e a altura da zona fundida sejam constantes. Para isso é necessário manter a temperatura da região fundida constante, e garantir que há conservação da massa. A temperatura da zona fundida deve ser devidamente controlada, através da potência do laser, de modo a garantir a tensão superficial suficiente para manter a união da fibra e do material precursor. Os principais parâmetros que influenciam a qualidade da fibra crescida por fusão de zona com laser são [38,39,41]:

1. Velocidade de crescimento da fibra, a qual afeta o gradiente de temperatura axial;
2. A razão de velocidades fibra/barra de alimentação, que afeta a uniformidade do diâmetro da fibra e a dimensão desta;
3. A potência do laser, que controla a temperatura do fundido e os gradientes radial e axial da temperatura;
4. A extensão e distribuição de correntes de convecção;
5. A atmosfera de crescimento.

A técnica de LFZ gera elevados gradientes térmicos na interface fibra/fundido, da ordem dos 10^4 °C/cm, o que permite crescer materiais com alinhamento preferencial de cristais e a velocidades de crescimento elevadas. No entanto, este mesmo gradiente térmico condiciona o diâmetro máximo do cristal que pode ser crescido sem fissuras. Além disso, a potência gerada pela fonte de aquecimento pode provocar numa pequena área da superfície da zona fundida, a evaporação de componentes voláteis dos sistemas [41,45].

Na figura 10 apresenta-se uma fotografia do sistema de fusão de zona com laser do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, que foi utilizado para a realização desta dissertação. Basicamente o sistema é constituído por uma fonte laser, uma fonte de alimentação, uma câmara de crescimento, quatro motores e um sistema de controlo [39,41]. A fonte laser usada na fusão do material é um laser de CO₂ que têm um comprimento de onda de 10,6 µm e uma potência de 200 W.



Figura 10 - Equipamento de fusão de zona com laser do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, onde foi realizado este trabalho.

Os quatro motores são controlados por um computador, através de um programa que foi desenvolvido em LABview, em que dois deles são responsáveis pelo movimento de translação da fibra e da barra de alimentação, fazendo os outros dois o movimento de rotação da fibra (W_s) e da barra de alimentação (W_i). O movimento de rotação em conjunto com as correntes de convecção permite que o material fundido pelo laser seja o mais homogêneo possível [39, 41].

A câmara de crescimento, apresenta no seu interior um sistema ótico que é composto por um reflexicone, um espelho plano e um espelho parabólico. Todos estes componentes são revestidos a ouro, visto que o coeficiente de reflexão deste material é aproximadamente um para o comprimento de onda da radiação utilizada. O sistema ótico é o responsável pela trajetória do feixe de laser, desde que este entra na câmara de crescimento e é convertido de feixe cilíndrico para coroa circular pelo reflexicone, até ao momento em que incide no topo da barra de alimentação, como se pode verificar na figura 11 [41].

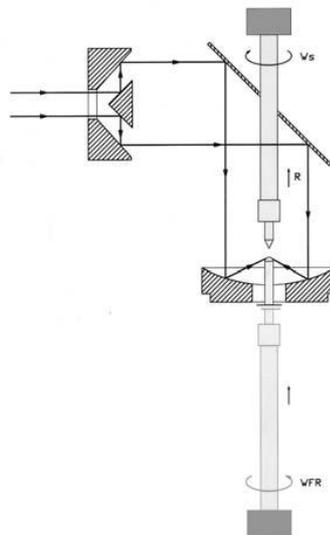


Figura 11 -Trajetória do feixe laser dentro da câmara de crescimento [41].

Antes de se dar início ao processo de crescimento é preciso verificar se a semente e a barra de alimentação estão alinhadas verticalmente. O feixe laser incide na parte superior da barra de alimentação durante algum tempo para se ter a garantia de que a zona fundida está homogênea e só depois é mergulhada lentamente a semente na zona fundida, procedendo-se de seguida ao início do crescimento da fibra, com os parâmetros já inseridos previamente no programa de controlo do sistema [44].

3.2 Microscopia eletrónica de varrimento –SEM

Na microscopia eletrónica de varrimento utiliza-se um feixe de eletrões com energias entre 1 e 30 keV [45]. Para criar uma imagem de SEM, o feixe de eletrões faz um varrimento por toda a superfície da fibra ponto a ponto. Os sinais que mais interessam para obter informações são os eletrões secundários, os eletrões retrodispersos e os raios-X. Os eletrões secundários têm baixas energias, ou seja, estes podem

ser facilmente desviados e atraídos pelo campo elétrico do coletor. Os elétrons retrodispersos têm altas energias e por isso são insensíveis ao campo do coletor. Quando se faz a análise dos elétrons secundários recolhidos depois da interação do feixe de elétrons com a fibra, é possível obter-se uma sensibilidade de algumas dezenas de Angströms, ou seja, têm-se uma elevada resolução espacial. A resolução espacial é o parâmetro mais importante do microscópio. As imagens através desta técnica têm uma melhor profundidade de campo e uma maior ampliação quando comparada com outras técnicas óticas convencionais [46].

O SEM é um instrumento versátil que permite uma análise das características microestruturais de objetos sólidos, em particular a determinação da morfologia e tamanho de grão [47]. O sistema de SEM utilizado (*Hitachi 4100*) tem acoplado um sistema de análise química (EDS), que permite a identificação qualitativa e quantitativa dos vários elementos químicos que constituem cada fase.

3.3 Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X permite caracterizar as estruturas cristalinas de diferentes materiais, uma vez que o comprimento de onda é da mesma ordem de grandeza que a separação entre planos cristalinos. Este fenómeno é descrito pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (4)$$

onde n é a ordem de difração, d_{hkl} a separação entre planos cristalinos, λ o comprimento de onda da radiação e θ o ângulo de difração, figura 12 [48].

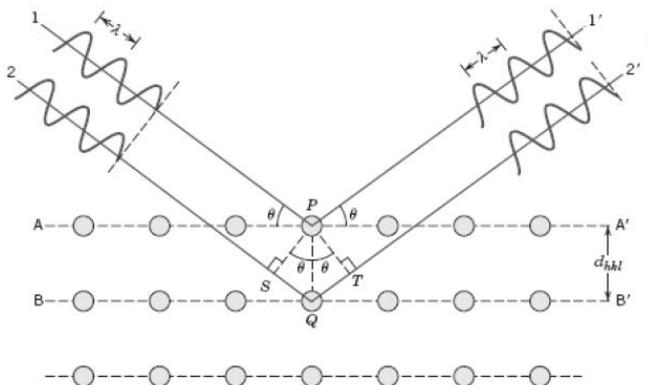


Figura 12 – Condições da difração de raios-X [49].

A condição de difração de Bragg é verificada quando as ondas refletidas pelos átomos que se encontram num plano estão em fase com as ondas provenientes dos planos paralelos, figura 12 [48]. A eficiência de uma análise de difração de raios-X depende da distribuição dos elétrons num determinado átomo, assim como do arranjo dos átomos na estrutura do cristal [50]. Esta técnica além de permitir determinar o tipo de estrutura cristalina e as fases presentes numa fibra, permite ainda medir o tamanho médio das cristalites e a tensão interna das estruturas cristalinas da fibra [48].

A difração de raios-X foi realizada no laboratório central de Análises (LCA), localizado na Universidade de Aveiro. A aquisição foi feita à temperatura ambiente, num sistema *X'Pert da Philips*, no qual a produção de raios X é realizada numa ampola de cobre, emitindo radiação $K\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) com um filtro de níquel e um monocromador de grafite. O varrimento contínuo foi realizado no intervalo de

19,996° a 79,993°, com uma velocidade do goniómetro igual a 1,5°/minuto. A identificação das fases cristalinas é realizada utilizando a base de dados disponibilizada pela JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

3.4 Caracterização elétrica

As fibras foram preparadas na forma de cilíndrica ($\phi=1,3$ mm, $d= 3$ mm) com as faces paralelas, de modo a que o modelo do condensador de faces paralelas pudesse ser aplicado, para a determinação da constante dielétrica. Os elétrodos resultaram da colocação de uma camada de tinta de prata (*Silver paint, Agar*) sobre as faces das fibras. A secagem decorreu em aproximadamente 24h à temperatura ambiente, para que a tinta aderisse de forma eficaz às superfícies da fibra. No âmbito deste trabalho foram realizadas, também, medidas da constante dielétrica complexa (ϵ^*) às fibras crescidas por fusão de zona com laser, usando o método da cavidade ressonante para a frequência de 2,7 GHz.

3.4.1 Medidas dielétricas

Na realização deste trabalho foi utilizado um sistema que é composto por um controlador de temperatura IT54 da Oxford Research que permite efetuar medições numa gama de temperatura de 90 a 360K, um crióstato de banho, com um sistema de LCR – *Agilent 4294a (Technologies)*. A configuração utilizada foi C em paralelo com R, onde C é a capacidade e R a resistência com a seguinte expressão [51]:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + \frac{iR\omega C}{R} \quad (5)$$

A constante dielétrica complexa ($\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$) foi calculada com base nos valores de Z^* e sabendo que $Z^* = 1/(\mu\epsilon^*)$, onde $\mu = i\omega C_0$ com $i = \sqrt{-1}$, em que ω a frequência angular e C_0 a capacidade em vazio.

Sabendo que a capacidade do vazio (C_0) é:

$$C_0 = \epsilon_0 \left(\frac{A}{d} \right) \quad (6)$$

Onde ϵ_0 é denominado como permitividade do vazio ($8,845 \times 10^{-2}$), A a área do elétrodo e d a espessura.

O cálculo da constante dielétrica, com base nesta técnica é:

$$\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon'' = \left(C \frac{d}{A\epsilon_0} \right) + i \left(\frac{d}{\omega R A \epsilon_0} \right) \quad (7)$$

Sabendo que

$$R = \frac{d}{\sigma_{ac}} A \quad (8)$$

Obtém-se

$$\sigma_{ac} = \omega \epsilon_0 \epsilon'' \quad (9)$$

Onde σ_{ac} é a condutividade elétrica, ϵ_0 a permitividade no vazio.

Uma vez conhecidos ϵ' e ϵ'' é possível calcular as perdas do material, fazendo a razão entre ϵ'' e ϵ' [52].

Sabendo que as perdas dielétricas são dadas por $\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$ obtemos a seguinte expressão [53]:

$$\sigma_{ac} = 2\pi f \tan \delta \varepsilon_0 \varepsilon' \quad (10)$$

3.4.2 Suscetibilidade elétrica

Em materiais ferromagnéticos a magnetização espontânea perde-se para temperaturas acima da temperatura de Curie, tornando-se paramagnético. Do mesmo modo, os ferroelétricos perdem a polarização intrínseca a temperaturas acima de uma temperatura de transição tornando-se paraelétrico. Acima da temperatura de transição, a suscetibilidade elétrica, χ , segue a lei [54]:

$$\chi = \frac{B}{T - T_C} \quad (11)$$

onde B é constante de Curie.

A capacidade está relacionada com a suscetibilidade através da seguinte expressão:

$$C = \frac{\varepsilon_0 A}{d} (1 + \chi) \quad (12)$$

Pelo que, a suscetibilidade elétrica pode ser relacionada com a constante dielétrica através da equação

$$\chi = \varepsilon' - 1 \quad (13)$$

Sendo o inverso da suscetibilidade elétrica dado por:

$$\frac{1}{\varepsilon' - 1} = \frac{T - T_C}{B} \quad (14)$$

3.4.3 Modelos de relaxação

3.4.3.1 Modelo de Debye

O modelo de Debye é usado para descrever a relaxação dielétrica, que tem origem em dipolos rígidos, imersos num meio viscoso, que na presença de um campo elétrico são orientados de acordo com esse campo. Os dipolos regressam à posição de equilíbrio após a remoção do campo elétrico. Este modelo considera que não há interação entre os dipolos, devido à não existência de deslocamento entre a tensão aplicada e o campo. De acordo com o modelo de Debye, o facto da polarização ser proporcional a si própria conduz ao decaimento exponencial da função da polarização (ϕ_p) através da expressão:

$$\phi_p = \phi_{p0} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (15)$$

onde ϕ_{p0} corresponde à função de polarização inicial, τ ao tempo de relaxação e t ao tempo [55].

No modelo de Debye a equação da constante dielétrica complexa em função da frequência pode ser dada pela seguinte expressão [56]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (16)$$

onde o ϵ_s é o valor do ϵ' para uma frequência nula e o ϵ_∞ é o valor para altas-frequências, em que a soma das duas é denominado como força dielétrica. Separando a componente real e imaginária da constante dielétrica complexa obtêm-se as seguintes equações:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega^2\tau^2} \quad (17)$$

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega^2\tau^2} \omega\tau \quad (18)$$

A figura 13 representa a curva típica de uma relaxação tipo Debye na representação Cole-Cole.

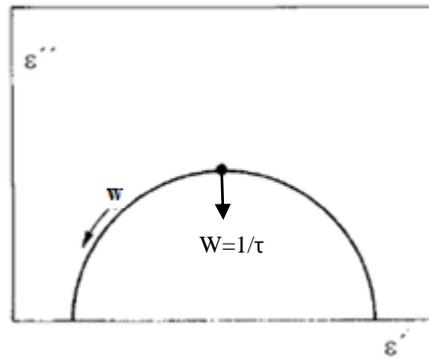


Figura 13 – Relaxação tipo Debye na representação Cole-Cole [55].

3.4.3.2 Modelo de Cole-Cole

A representação cole-cole (ϵ' versus ϵ'') evidencia normalmente a presença de semicírculos não centrados sobre o eixo do ϵ' , que pode ser justificado com a existência de uma distribuição de tempos de relaxação, em vez de um só. A distribuição de tempos de relaxação, corresponde à função cole-cole:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (19)$$

onde τ é o tempo de relaxação e α o parâmetro que reflete a interação dipolar cujos valores variam entre 0 e 1 [57,58]. O ângulo entre o eixo real e a linha que une o centro do semi-círculo à interseção nas altas frequências corresponde ao valor dado por $\alpha\pi/2$, como se verifica na figura 14 [59].

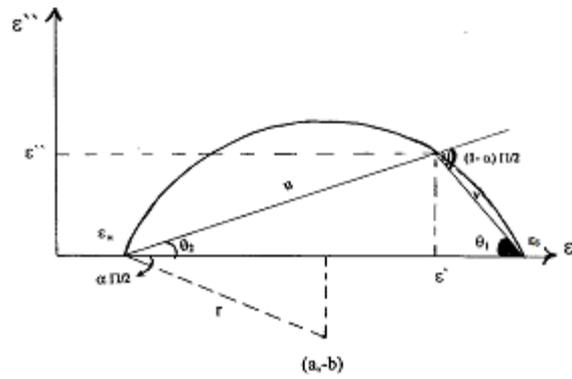


Figura 14 – Representação da constante dielétrica complexa de uma relaxação do tipo Cole-Cole [59].

3.4.4 Método de cavidade ressonante

O método da cavidade ressonante é baseado no princípio de que a introdução da amostra na cavidade provoca uma alteração no sinal transmitido, conforme mostra a figura 15.

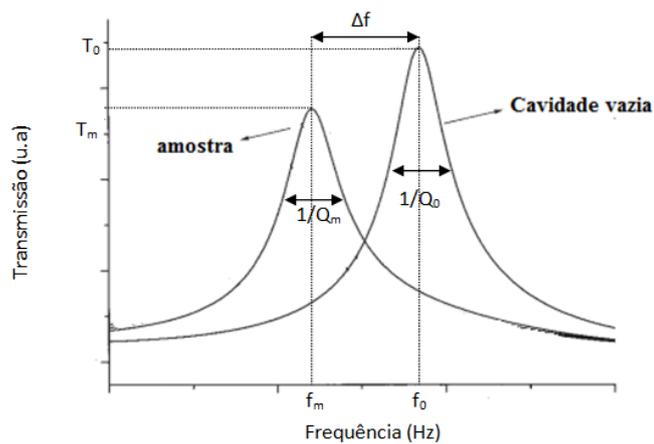


Figura 15 – Transmissão da cavidade ressonante vazia e com amostra.

A variação observada da frequência de ressonância da cavidade, Δf , está associada à grandeza da parte real da constante dielétrica complexa (ϵ'), enquanto a variação do inverso do fator de qualidade, $\Delta(1/Q)$, medido a partir da largura a meia altura, está associada à parte imaginária da constante dielétrica complexa (ϵ'').

Para o cálculo da constante dielétrica complexa e imaginária foi usado neste trabalho como material de referência o teflon com dimensões equivalentes às das amostras. A razão entre a constante dielétrica do material em estudo (ϵ') e a constante dielétrica do teflon (ϵ'_t), resulta na seguinte expressão:

$$\epsilon' = \frac{f_0 - f_m}{f_0 - f_t} (\epsilon'_t - 1) + 1 \quad (20)$$

A qual depende apenas das frequências de ressonância da cavidade nas três situações em causa (com o porta-amostras vazio, f_0 , com a introdução da amostra, f_m , e com a introdução do teflon, f_t). Para a parte imaginária da constante dielétrica do material em estudo (ϵ''), resulta a expressão:

$$\epsilon'' = \frac{P_0 - P_m}{P_0 - P_t} \epsilon_t'' \quad (21)$$

em que P designa as perdas referentes às várias situações descritas e se relaciona com a transmissão (T) através da expressão $P=T^{1/2}$ [55].

3.4.5 Condutividade dc

O sistema utilizado para a medição da condutividade dc consiste numa fonte de tensão variável e num eletrómetro (*Keithley 617*), o qual aplica uma tensão constante na fibra até 100V. O controlador *IT54-Oxford Instruments* é usado para controlar a temperatura.

O Cálculo da condutividade é feito recorrendo à lei de Ohm:

$$V = R I \quad (22)$$

onde V é a tensão aplicada, I corresponde a intensidade da corrente e R a resistência da fibra, que é calculada através da seguinte expressão:

$$R = \rho_{dc} \frac{d}{A} \quad (23)$$

onde d é a espessura e A a área da fibra.

A condutividade relaciona-se com a resistividade da seguinte forma [60]:

$$\sigma_{dc} = \frac{1}{\rho_{dc}} \quad (24)$$

Pelo que, substituindo a equação 25 na equação 26, se obtém a seguinte expressão para a condutividade dc:

$$\sigma_{dc} = \frac{1}{V} \frac{d}{A} \quad (25)$$

A equação de Arrhenius é dada pela dependência da condutividade dc com a temperatura, sendo descrita pela seguinte fórmula [61, 62]:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 e^{\frac{-E_A}{K_B T}} \quad (26)$$

onde σ_0 é um fator pré-exponencial, T representa a temperatura em kelvins, K_B é a constante de Boltzmann (J/K) e E_A é a energia de ativação que é calculada através do valor do declive da função após a sua logaritmização:

$$\ln(\sigma_{dc}) = -\frac{E_A}{K_B T} + \ln(\sigma_0) \quad (27)$$

Sendo a energia de ativação dada por:

$$E_A = -mK_b \quad (28)$$

onde m é o declive da reta $\ln(\sigma_{dc})$ versus $1/T$.

4. Preparação e caracterização das fibras

4.1 Preparação dos pós e precursores

No presente trabalho pretende-se desenvolver e caracterizar três composições distintas o titanato de cálcio (CaTiO_3), o titanato de estrôncio (SrTiO_3) e o titanato de cálcio e estrôncio ($\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$). Os reagentes utilizados para a preparação das composições a estudar foram os seguintes:

- Carbonato de cálcio, CaCO_3 (99,9% pureza, Aldrich)
- Carbonato de estrôncio, SrCO_3 (99,9% pureza, Merck)
- Dióxido de titânio, TiO_2 (99,9% pureza, Aldrich)

A pesagem dos reagentes foi realizada com recurso a uma balança digital tendo em conta as composições químicas a preparar: CaTiO_3 , SrTiO_3 e $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$. Os reagentes foram colocados num contentor de ágata com bolas do mesmo material. Os contentores foram colocados num moinho planetário durante 30 minutos a uma velocidade de rotação de 250 rpm para efetuar a mistura e moagem dos reagentes. De seguida, os materiais foram colocados em cadinhos de alumina e levados a um forno para serem calcinados a 1300 °C durante 24 h. Depois da calcinação, os materiais foram colocados novamente no moinho para efetuar nova moagem, uma vez que os pós se encontravam agregados.

Após a preparação dos pós, foi necessário preparar os precursores e sementes que serão usados na etapa de crescimento das fibras. Para isso é necessário preparar um aglomerador orgânico, que neste caso foi o PVA (Polyvinyl Alcohol, da Merck) numa solução aquosa de 100 g/l. O pó obtido e o PVA são misturados, até adquirirem a plasticidade necessária para o processo de extrusão. A pasta obtida é colocada num molde metálico de extremidade circular com o diâmetro pretendido para o precursor. Um êmbolo é posteriormente inserido para pressionar e compactar o material no molde, forçando-o a sair pelo bico da extrusora na forma cilíndrica, como pretendido. Os precursores são deixados a secar ao ar durante vários dias, para garantir uma secagem uniforme. Depois do processo de secagem, estes vão ser usados como semente e barras de alimentação no processo de crescimento por fusão de zona com laser.

4.2 Crescimento pela técnica de fusão de zona com laser

As velocidades de crescimento selecionadas para a realização deste trabalho foram: 100 mm/h, 50 mm/h e 20 mm/h para cada um dos materiais que se pretende estudar. Em todas as fibras crescidas usou-se uma relação variável entre a velocidade de crescimento e a velocidade de alimentação, pelo que, dependendo do material, esta relação variou entre 1,5 e 2. É também de salientar que a velocidade de rotação da fibra e da barra de alimentação usadas foram iguais a 5 rpm, mas com rotação em sentidos opostos. A potência usada para o crescimento das fibras dos diversos materiais variou entre 44 W e 65 W.

O crescimento das fibras a maior velocidade revelou-se mais fácil, tendo-se iniciado, por isso, o crescimento das fibras mais rápidas, as de 100 mm/h, com o objetivo de adquirir mais sensibilidade para a etapa de crescimento, a qual é crucial para o desenvolvimento de materiais de elevada qualidade. As dificuldades encontradas no processo de crescimento não permitiram obter fibras com grandes dimensões, como se pode observar na figura 16. O SrTiO_3 foi o material que se revelou mais estável durante o crescimento e que por isso permitiu o crescimento de fibras mais compridas. O mesmo não se passou com os

outros dois materiais estudados, o CaTiO_3 e $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ os quais desenvolvem fissuras internas, que levaram em muitos casos à rutura da fibra quer durante o crescimento quer à posteriori.



Figura 16 - Imagens das fibras crescidas por fusão de zona com laser a diferentes velocidades

4.3 Caracterização microestrutural e física

A caracterização microestrutural foi realizada recorrendo à microscopia eletrónica de varrimento. Estas observações foram realizadas em superfícies polidas de cortes longitudinais das fibras. Após polimento das fibras com pasta de diamante foi necessário depositar um filme fino de carbono para tornar a superfície condutora. A figura 17 mostra a superfície longitudinal das fibras de CaTiO_3 crescidas pela técnica LFZ.

As fotomicrografias das fibras de CaTiO_3 crescidas à velocidade mais elevada (100 mm/h) revelam a presença de elevada concentração de imperfeições microestruturais, as quais tendem a diminuir à medida que se reduz a velocidade de crescimento. De facto, as fibras crescidas à velocidade intermédia (50 mm/h) apresentam apenas imperfeições lineares de pequeno comprimento, as quais desaparecem quase por completo nas fibras crescidas mais lentamente, 20 mm/h. Estas características confere-lhes um carácter praticamente monocristalino, como referenciado por *Jian Y. et al.* para fibras crescidas por fusão de zona com laser a velocidades compreendidas entre 22 a 30 mm/h [14].

Corte Longitudinal

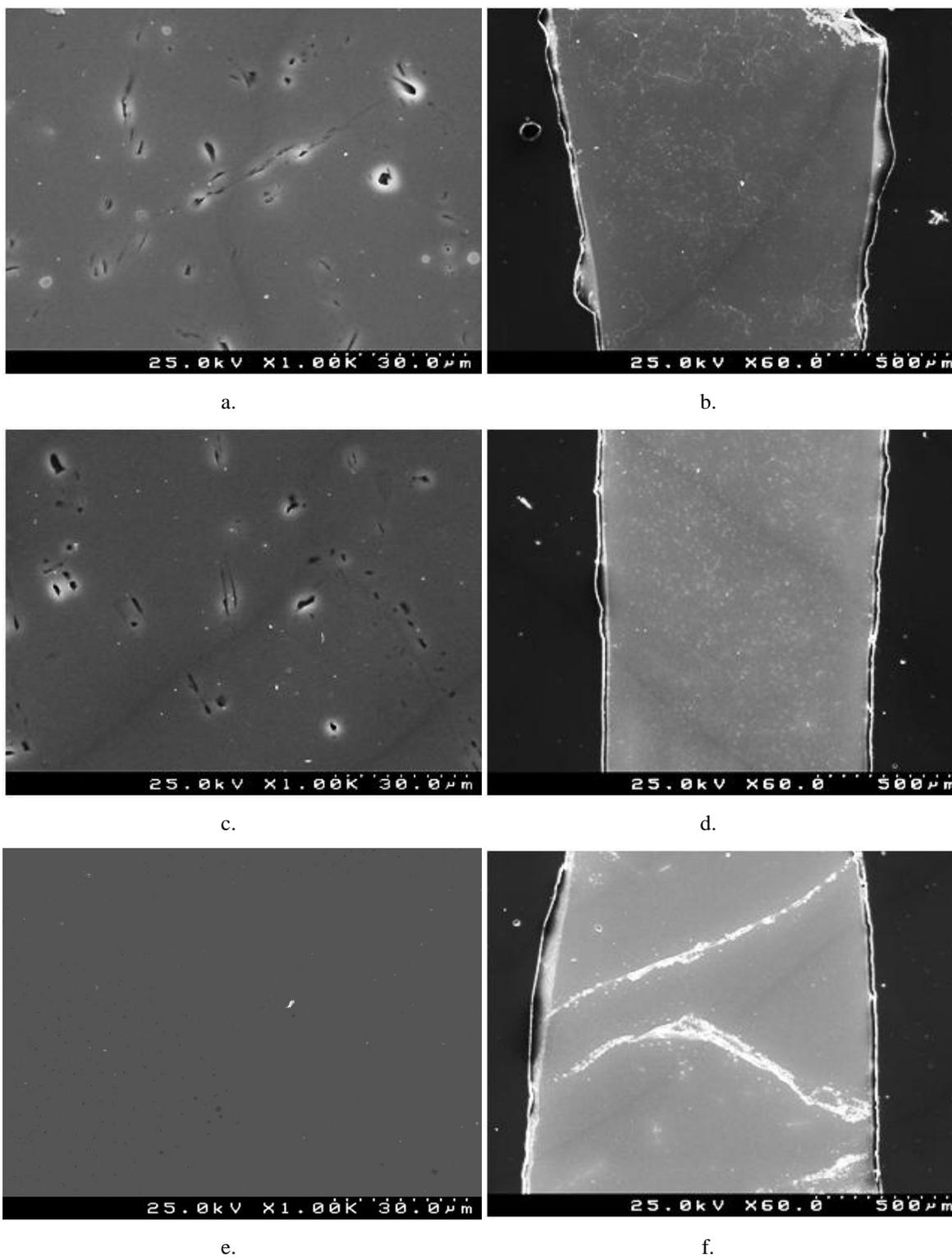


Figura 17– Fotomicrografias de SEM da secção longitudinal das fibras de CaTiO_3 crescidas por fusão de zona com laser a 100 mm/h (a, b), 50 mm/h (c, d) e 20 mm/h (e, f).

A análise das fases presentes nas fibras de CaTiO_3 crescidas por LFZ foi efetuada por difração de raios-X. O método utilizado foi o método dos pós pelo que as fibras foram moídas previamente. A figura 18 mostra os difratogramas dos pós das fibras de CaTiO_3 crescidas às várias velocidades. A análise dos

espetros mostra que todas as fibras apresentam como picos principais, $33,13^\circ$, $47,51^\circ$ e $59,83^\circ$, os quais foram todos indexados à fase de titanato de cálcio, a fase pretendida.

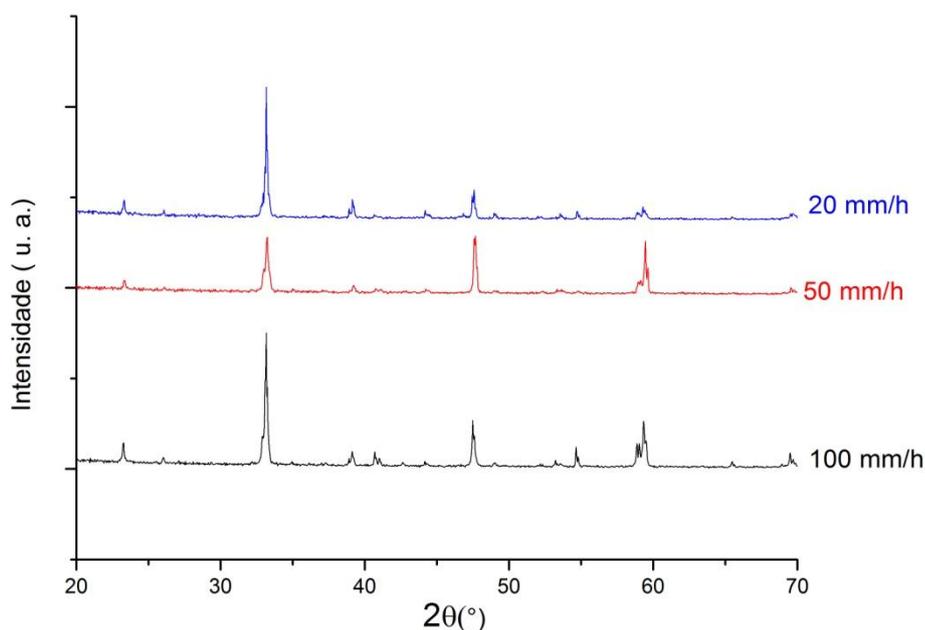


Figura 18 - Difratogramas de raios-X das fibras de CaTiO₃ crescidas por LFZ: a 100 mm/h, 50 mm/h e 20 mm/h.

A indexação dos espectros recorrendo à base de dados JCPDS revela que a única fase cristalina presente nas fibras é o CaTiO₃ com estrutura ortorrômbica. Contudo, a ficha JCPDS indexada automaticamente pelo sistema varia consoante a velocidade de crescimento da fibra.

Assim, à fibra crescida a maior velocidade (100 mm/h) foi indexada a ficha 01-081-0562, à qual correspondem os parâmetros de rede: $a=5,447 \text{ \AA}$, $b=7,654 \text{ \AA}$ e $c=5,338 \text{ \AA}$.

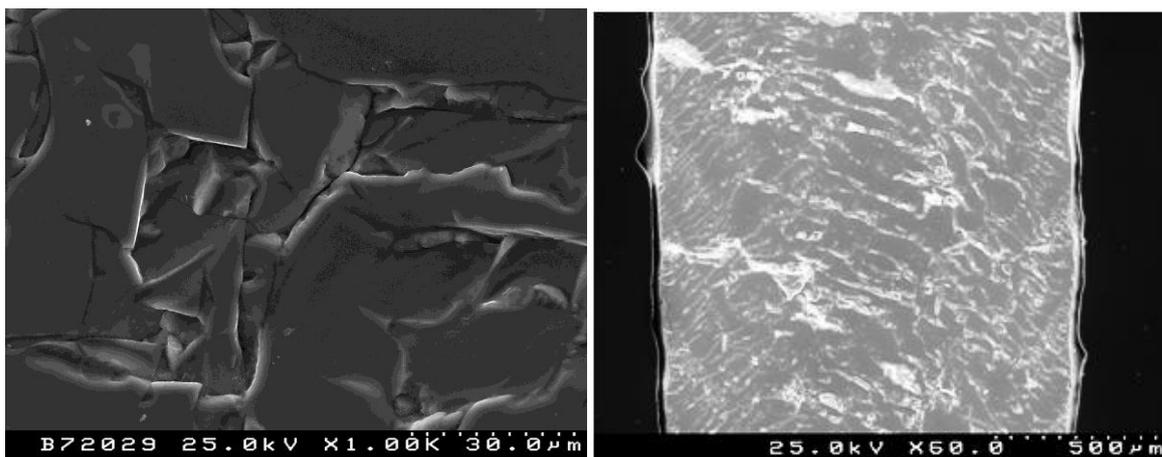
Para a fibra crescida a 50 mm/h a ficha indexada é 01-072-7907, sendo os parâmetros de rede: $a=5,439 \text{ \AA}$, $b=7,638 \text{ \AA}$ e $c=5,378 \text{ \AA}$.

Por último a fibra de 20 mm/h foi indexada com a ficha 04-006-7517, sendo os parâmetros de rede: $a=5,439 \text{ \AA}$, $b=7,641 \text{ \AA}$ e $c=5,381 \text{ \AA}$.

Não obstante, o sistema ter indexado automaticamente diferentes fichas, os resultados mostram que efetivamente os parâmetros de rede são todos muito semelhantes e correspondem todos à fase ortorrômbica. Os resultados obtidos estão de acordo com o estudo de *Jian Y. et al.*, que obteve uma estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede: $a=5,432 \text{ \AA}$, $b=7,637 \text{ \AA}$ e $c=5,375 \text{ \AA}$ [14].

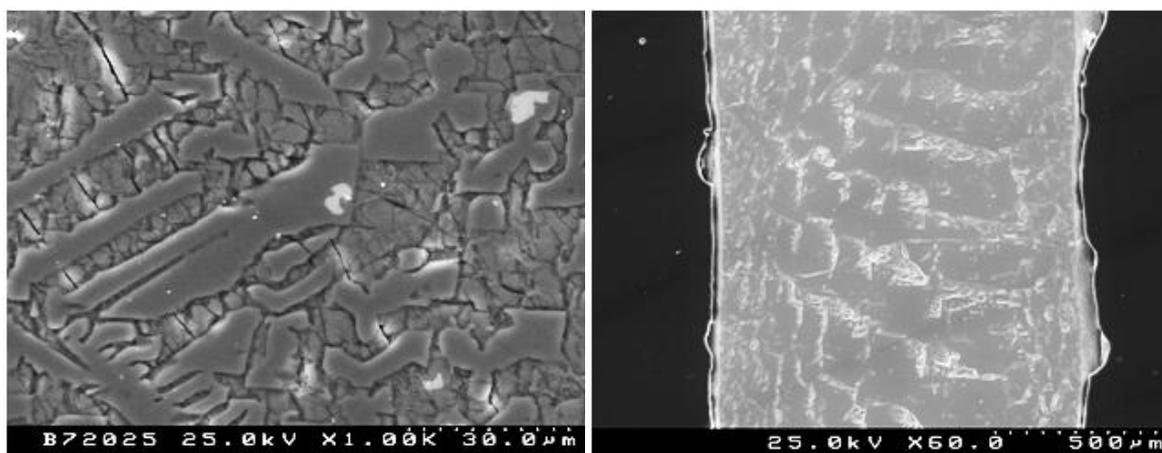
A figura 19 mostra as imagens de SEM da superfície longitudinal das fibras de SrTiO₃ crescidas pela técnica LFZ. As fotomicrografias mostram que todas as fibras, independentemente da velocidade de crescimento, são policristalinas, com um tamanho de grão que varia com a velocidade de crescimento.

Corte Longitudinal



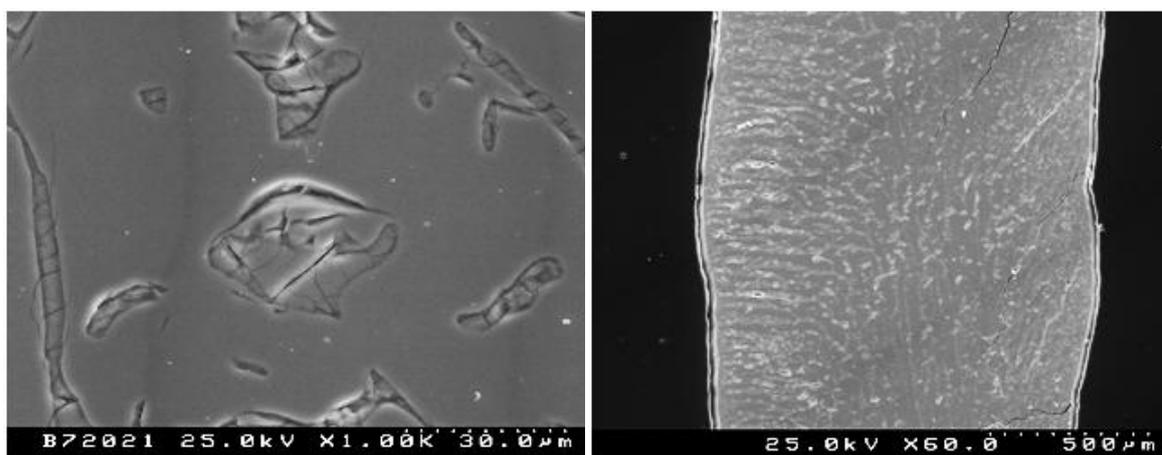
a.

b.



c.

d.



e.

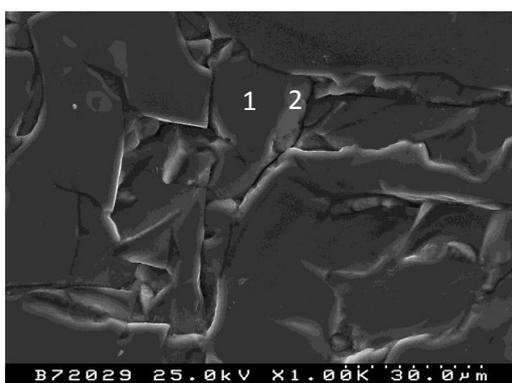
f.

Figura 19 – Fotomicrografias de SEM da superfície longitudinal das fibras de SrTiO₃ crescidas por fusão de zona com laser a 100 mm/h (a, b), 50 mm/h (c, d) e 20 mm/h (e, f).

A microestrutura das fibras de SrTiO₃ é substancialmente diferente das fibras de CaTiO₃ uma vez que exibem uma natureza fortemente policristalina, sobretudo as fibras que foram crescidas às veloci-

dades mais rápidas (100 e 50 mm/h) (figura 19 a-d). Estas fibras apresentam uma distribuição de grão bimodal, com os grãos mais pequenos distribuídos entre os grãos de maior dimensão. Com a diminuição da velocidade de crescimento, observa-se uma tendência para os grãos mais pequenos desaparecerem em favor dos maiores que tendem a crescer cada vez mais (19 e,f). As fronteiras de grão apresentam-se bem definidas sendo possível visualizar uma morfologia de grão muito irregular. Uma outra particularidade destas fibras é apresentarem uma orientação de grão diferente no centro da fibra e na periferia. Com efeito, nas fibras crescidas a 100 mm/h, os grãos na periferia tendem a apresentar um ângulo de aproximadamente 125° com o eixo da fibra. No caso da fibra crescida a 50 mm/h não se observa esta orientação preferencial.

As fibras crescidas a 20 mm/h continuam policristalinas, observando-se uma diminuição significativa do número de cristais e portanto um aumento do seu tamanho médio. A parte mais interior destas fibras também apresenta tendência para uma orientação preferencial dos grãos ao longo do eixo da fibra, não se observando o mesmo na periferia da fibra. É de referir que *Nabokin et al.* obtiveram fibras monocristalinas de SrTiO₃ pela técnica de fusão de zona, mas a velocidades mais lentas, 7-8 mm/h, do que aquelas estudados no presente estudo [21]. A análise química de EDS à fibra crescida a 100 mm/h (Figura 20) permitiu comprovar a existência de duas fases distintas, com a presença dos elementos químicos Sr e o Ti.



	Cristal 1	Cristal 2
	% atómica	% atómica
Sr	57,61	43,65
Ti	42,39	56,35

Figura 20 – Imagem da SEM e análise química EDS da fibra de SrTiO₃ crescida a 100 mm/h.

Os resultados da difração de raios-X apresentados na figura 21, mostram que para as velocidades de crescimento mais rápidas, 100 e 50 mm/h, as fibras são polifásicas, apresentando como fase principal o SrTiO₃ e como fases secundárias o Sr₃Ti₂O₇ e o Sr₂TiO₄. A fase principal das fibras crescida a 100 mm/h e 50 mm/h foi indexada à ficha 00-005-0634, à qual corresponde uma estrutura cúbica com parâmetro de rede: a=b=c=3,905 Å. Para o caso das fases secundárias, na fibra de 100 mm/h o Sr₃Ti₂O₇ foi indexado à ficha 00-011-0663 e apresenta estrutura tetragonal, com os parâmetros de rede: a=3,900 Å, b=3,900 Å e c=20,38 Å.

A fibra crescida a 50 mm/h, apresenta como fase secundária o Sr₂TiO₄ que foi indexado à ficha 00-025-0915 com estrutura tetragonal e parâmetros de rede: a=3,880 Å, b=3,880 Å e c=12,600 Å. No entanto, com a diminuição da velocidade de crescimento para 20 mm/h, as fases secundárias desaparecem, dando origem a uma fibra monofásica com a fase principal de SrTiO₃, com estrutura cúbica. Os parâmetros de rede obtidos na fibra de menor velocidade de crescimento, 20 mm/h, estão de acordo com

os obtidos por *George et al.* que preparam amostras monofásicas sintetizadas pelo processo de combustão, com estrutura cúbica de parâmetro de rede $a = 3,903 \text{ \AA}$ [18].

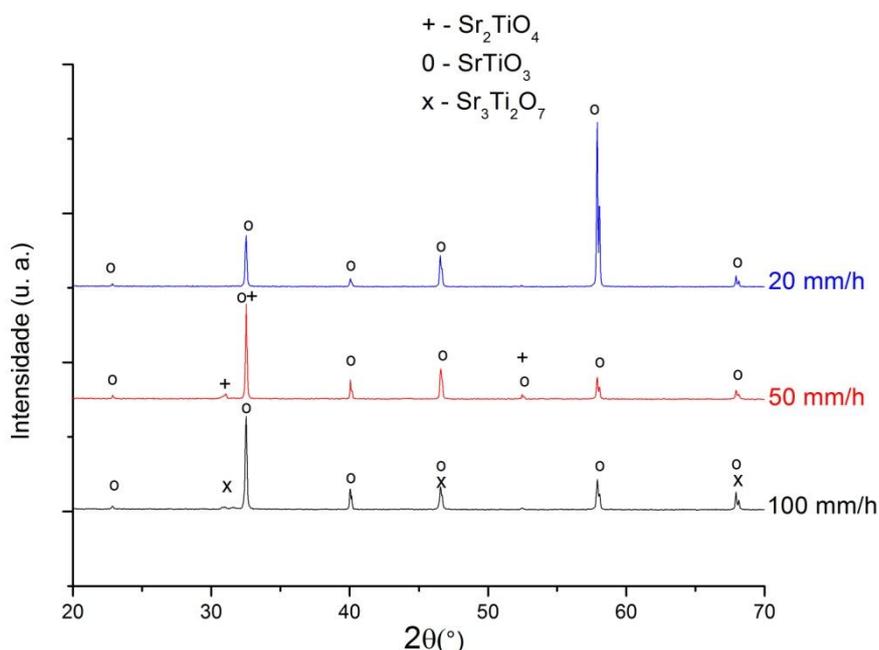


Figura 21– Difratomogramas de raios-X das fibras de SrTiO_3 crescidas por LFZ a 100 mm/h, 50 mm/h e 20 mm/h.

A figura 22 mostra as imagens de SEM da superfície longitudinal das fibras de $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ crescidas pela técnica LFZ. As fotomicrografias mostram que o $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ apresenta um carácter monocristalino para todas as velocidades, pois não são visíveis quaisquer fronteiras de grão ao longo de toda a fibra. Para as três velocidades de crescimento são apenas visíveis imperfeições lineares de pequeno comprimento. Na verdade, o crescimento destas fibras de $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ revelou-se particularmente difícil, possivelmente devido ao carácter monocristalino. As tensões internas eram muito elevadas o que levava com frequência à fratura do cristal. Algumas dessas fraturas são bem visíveis nas imagens de menor ampliação da figura 22.

A indexação dos espectros da difração de raios-X da figura 23, recorrendo à base de dados JCPDS, revela que a única fase cristalina presente nas fibras é o $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$. Todas as fibras apresentam como picos principais, $32,60^\circ$ e $58,38^\circ$, variando apenas a intensidade relativa deles. Contudo, de acordo com as fichas de indexação, esta fase tem estrutura ortorrômbica, mas com diferentes parâmetros de rede consoante a velocidade de crescimento. Assim, às fibras crescidas a 100 mm/h e 20 mm/h foi indexada a ficha 01-070-8506, à qual correspondem os parâmetros de rede: $a=5,498 \text{ \AA}$, $b=7,753 \text{ \AA}$ e $c=5,491 \text{ \AA}$, enquanto a fibra de 50 mm/h foi indexada à ficha 04-010-1310, com os parâmetros de rede: $a=5,472 \text{ \AA}$, $b=7,732 \text{ \AA}$ e $c=5,471 \text{ \AA}$. A natureza monofásica dada pelos resultados da difração de raios-X corrobora as observações realizadas no microscópio eletrónico de varrimento, onde só não se observou contrastes correspondentes a diferentes fases.

Corte Longitudinal

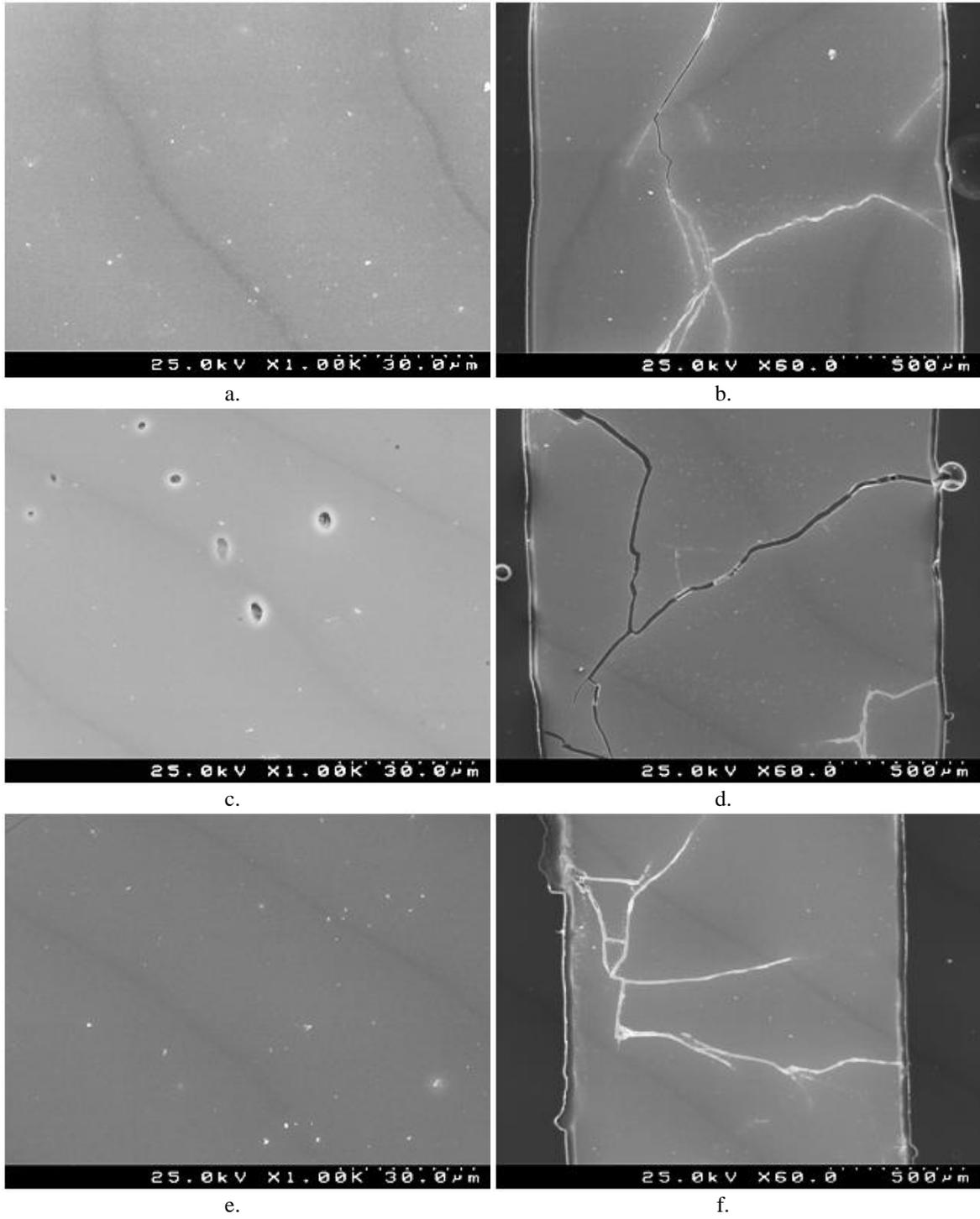


Figura 22– Fotomicrografias da seção longitudinal das fibras de $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ crescidas por fusão de zona com laser a 100 mm/h (a, b), 50 mm/h (c, d) e 20 mm/h (e, f).

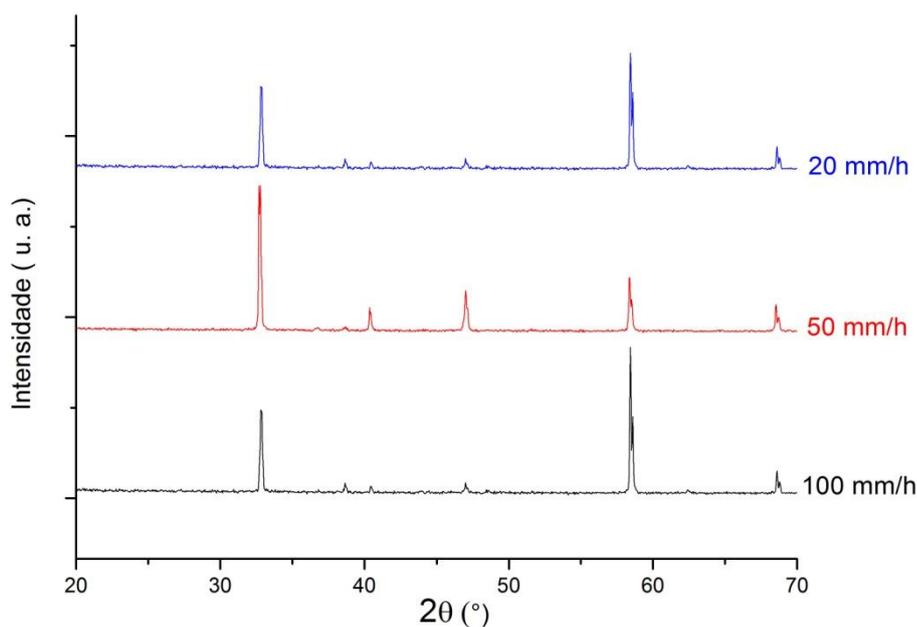


Figura 23 – Difratomogramas de raios-X das fibras de $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ crescidas por LFZ a 100 mm/h, 50 mm/h e 20 mm/h.

4.4 Caracterização das propriedades elétricas e dielétricas

A figura 24 mostra a dependência da parte real da constante dielétrica com a frequência a 110 K e à temperatura ambiente, para as fibras de CaTiO_3 crescidas por LFZ. O estudo da constante dielétrica em função da frequência é apresentado a partir de 1kHz, pois para frequências mais baixas os valores apresentam muito ruído.

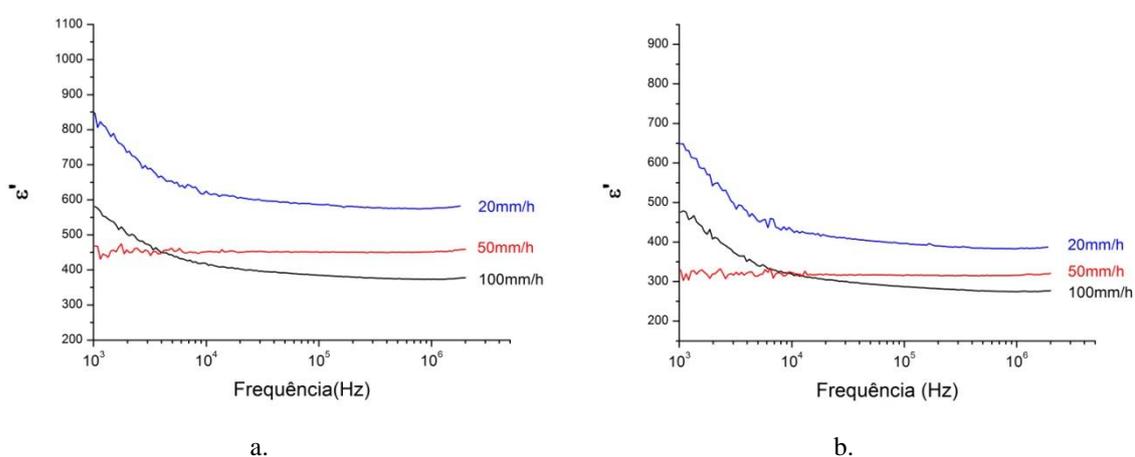


Figura 24 – Dependência de ϵ' em função da frequência para as fibras de CaTiO_3 crescidas por LFZ : a) a 110 K e b) à temperatura ambiente.

A fibra de CaTiO_3 crescida a 20 mm/h apresenta os valores mais elevados de ϵ' , sendo este valor de 425 para 100 kHz à temperatura ambiente. A fibra crescida a 50 mm/h apresenta valores de ϵ' mais elevados que a fibra crescida a 100 mm/h, mas apenas para frequências superiores a 6 kHz a 110K e 10 kHz à temperatura ambiente. É de salientar que todos estes valores são superiores aos obtidos por *Jian Y. et al.* [14], $\epsilon' = 155,9$ à temperatura ambiente com uma frequência de 100 kHz. As fibras preparadas por *Jian Y. et al.*, são monocristalinas e foram também preparadas por LFZ a velocidades de 22-30 mm/h.

A figura 25 mostra a dependência da constante dielétrica em função da temperatura das fibras de CaTiO_3 medida à frequência de 10 kHz. Os resultados mostram que com o aumento da temperatura a constante dielétrica diminui exponencialmente, como tem sido observado por outros autores [11,14]. Esta variação pode dever-se ao facto das fibras se encontrarem numa fase paraelétrica [11].

Em toda a gama de temperaturas, é bem visível o maior valor de ϵ' para a fibra crescida com menor velocidade, 20 mm/h, o que é reflexo da melhor qualidade cristalina das fibras crescidas mais lentamente, como se observou nas imagens de SEM, o que pode provocar uma orientação dos dípolos. É ainda de referir, que estes resultados revelam valores de ϵ' superiores aos referidos na literatura, como é o caso das amostras monofásicas preparadas por reação de estado sólido [11].

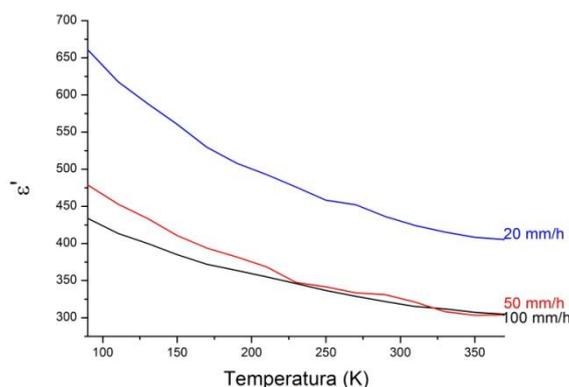


Figura 25 – Dependência de ϵ' das fibras de CaTiO_3 em função da temperatura a 10 kHz.

A dependência da constante dielétrica com a frequência a 110 K e à temperatura ambiente das fibras de SrTiO_3 são mostradas na figura 26. Os resultados mostram que com a diminuição da velocidade de crescimento das fibras os valores de ϵ' aumentam, para as duas temperaturas estudadas. Para as fibras com a velocidade de crescimento 20 mm/h e 50 mm/h existe uma ligeira diminuição do ϵ' com o aumento da frequência até 10 kHz. Após esta frequência os valores da constante dielétrica tornam-se praticamente constantes. Na fibra crescida a 100 mm/h a constante dielétrica mantém-se constante ao longo do intervalo de frequências estudado.

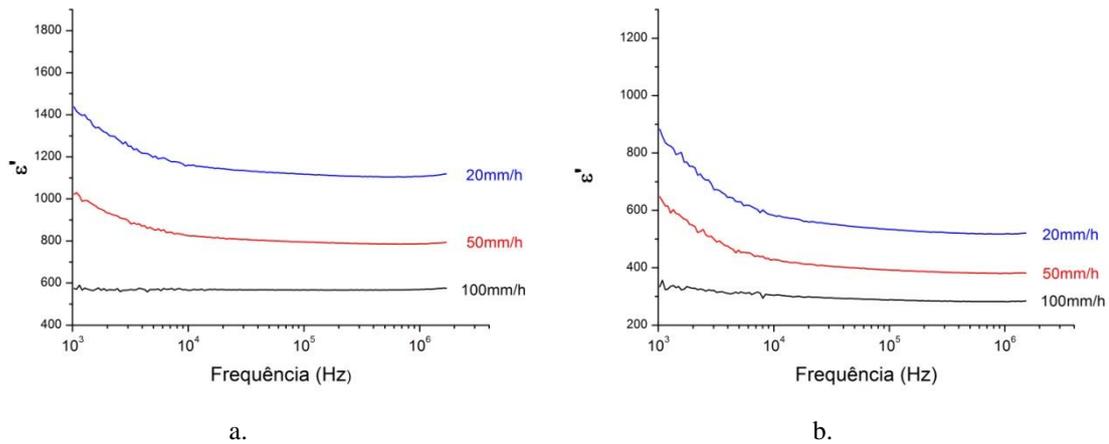


Figura 26– Dependência de ϵ' em função da frequência para as fibras de SrTiO_3 crescidas por LFZ : a) a 110 K e b) à temperatura ambiente.

A figura 27 mostra a dependência da constante dielétrica em função da temperatura das fibras de SrTiO_3 . Os resultados mostram que com o aumento da temperatura a constante dielétrica diminui exponencialmente, o que pode ser atribuído ao facto das fibras se encontrarem numa fase paraelétrica [11]. O valor de ϵ' para a fibra crescida a 20 mm/h a 90 K é de 1350 sendo superior aos valores de ϵ' para as fibras crescidas a 50 mm/h e 100 mm/h que são de 950 e 670, respetivamente.

Os resultados da fibra crescida a 20 mm/h são os que apresentam uma maior aproximação aos resultados referidos por *Viana et al.* em amostras monocristalinas com um valor de $\epsilon' \approx 1500$ a 90 K e a 5,5 kHz [18]. Contudo, as fibras crescidas a 100 mm/h e 50 mm/h apresentam valores inferiores, isto pode dever-se ao facto destas fibras exibirem uma natureza fortemente policristalina como se verificou nas imagens de SEM, o que pode provocar uma desorientação dos dípolos.

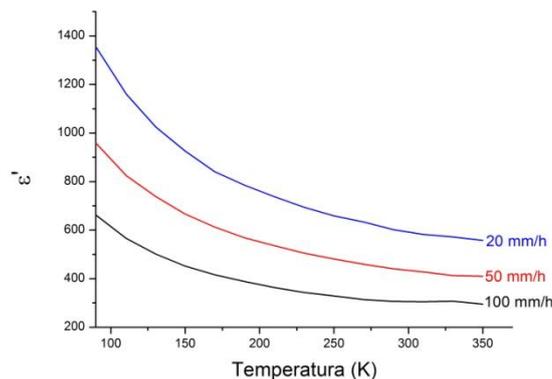


Figura 27 – Dependência de ϵ' das fibras de SrTiO_3 em função da temperatura a 10 kHz.

Na figura 28 são apresentados os valores da constante dielétrica para a terceira composição estudada, o $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ a 110K e à temperatura ambiente.

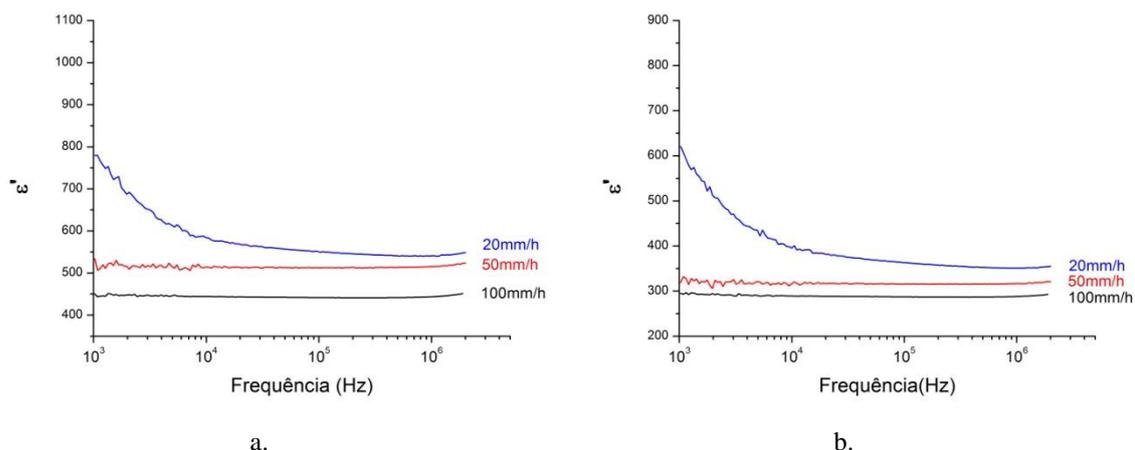


Figura 28 – Dependência de ϵ' em função da frequência para as fibras de $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ crescidas por LFZ: a) a 110 K e b) à temperatura ambiente.

Os resultados obtidos mostram uma diminuição da constante dielétrica com o aumento da velocidade de crescimento, como seria de esperar e tal como aconteceu nas fibras de SrTiO_3 e CaTiO_3 . Este resultado está fortemente relacionado com o aumento da qualidade cristalina das amostras com a diminuição da velocidade de crescimento, como se viu nas imagens de microscopia e nos espectros de difração de raios-X. A fibra crescida a 20 mm/h apresenta uma ligeira diminuição da constante dielétrica com o aumento da frequência enquanto as fibras de 50 mm/h e 100 mm/h apresentam um valor aproximadamente constante ao longo da frequência estudada, dentro do limite do erro de medidas de ϵ' ($\pm 0,3$).

A figura 29 mostra a dependência da constante dielétrica em função da temperatura para as fibras de $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$. A constante dielétrica tem o mesmo comportamento para esta composição de mistura que a exibida pelos materiais individuais de CaTiO_3 e SrTiO_3 , isto é, diminui exponencialmente com o aumento da temperatura, por estar numa fase paraelétrica. Para as velocidades de crescimento de 100 mm/h e 50 mm/h os valores da constante dielétrica do $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ a 90 K são de 475 e 550, respetivamente. Velocidade de crescimentos menores, 20 mm/h, apresentam valores de ϵ' superiores, 640 a 90 K.

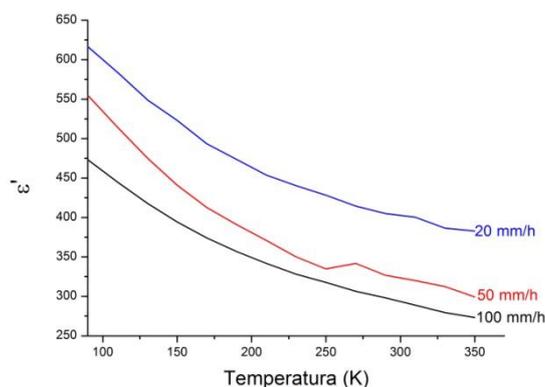


Figura 29 - Dependência de ϵ' das fibras de $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ em função da temperatura a 10 kHz.

Com o objetivo de comparar as três composições, na figura 30, está representada a dependência da constante dielétrica nas diferentes fibras crescidas a 50 mm/h em função da frequência a 110 K e à temperatura ambiente para os três materiais estudados.

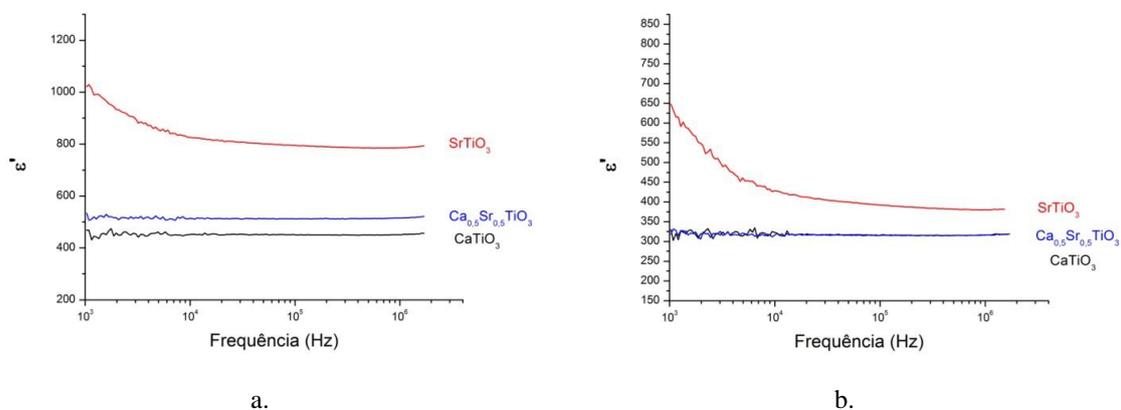


Figura 30 – Dependência da constante dielétrica em função da temperatura a uma velocidade de crescimento de 50 mm/h do CaTiO_3 , $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ e SrTiO_3 : a) 110 K e b) à temperatura ambiente.

Os resultados da figura 30 mostram que o titanato de estrôncio é o material que apresenta sempre maior constante dielétrica.

À temperatura de 110K os valores de ϵ' do $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ estão entre os valores de SrTiO_3 e CaTiO_3 , contudo à temperatura ambiente os valores de ϵ' do $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ são praticamente iguais aos de CaTiO_3 . Os materiais em estudo demonstram um ϵ' superior a baixas temperaturas e com o aumento da temperatura o ϵ' vai diminuindo. Os valores de ϵ' das fibras de SrTiO_3 são superiores aos das fibras de CaTiO_3 , possivelmente devido ao raio iônico do Sr ser maior do que o Ca provocando, dessa forma, uma maior distorção na rede [63].

A maior semelhança entre as propriedades dielétricas do $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ e do CaTiO_3 quando comparado com o SrTiO_3 pode dever-se ao facto de o estrôncio estar a entrar na rede do cálcio, e não o contrário [23]. Esta ideia também é corroborada pela microestrutura das fibras, em que se observa uma natureza monocristalina tanto no $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ como no CaTiO_3 e ao contrário do SrTiO_3 que é policristalino.

A tabela 2 apresenta as perdas dielétricas a 100 kHz dos três materiais às diferentes velocidades de crescimento. Os resultados mostram que, de um modo geral, as fibras de $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ são as que apresentam valores mais baixos de perdas dielétricas. Estes resultados são sobretudo evidentes nas velocidades mais elevadas, que é onde se regista maior diferença nas características microestruturais nas diferentes composições. Esta diferença quase desaparece por completo nas fibras crescidas à velocidade mais lenta, o que se deve possivelmente à maior semelhança da microestrutura dos três materiais. A existência das perdas baixas significa que têm uma resistividade ac muito elevada. Convém no entanto salientar, que os valores apresentados na tabela 2 para o CaTiO_3 são uma ordem de grandeza superiores aos apresentados por *Cheng et al.* preparados por reação de estado sólido ($\tan \delta = 0,003$, a 10 kHz) [16]. Os valores de

SrTiO₃, tal como aconteceu com o CaTiO₃, também são uma ordem de grandeza superiores aos de *Viana et al.* que obteve em amostras monocristalinas um $\tan \delta=0,002$ a 5,5 kHz [19].

Tabela 2– Perdas dielétricas ($\tan \delta$) a 100 kHz para as três velocidades de crescimento do CaTiO₃, SrTiO₃ e Ca_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃.

	100 mm/h	50 mm/h	20 mm/h
CaTiO ₃	0,0556	0,0694	0,0477
SrTiO ₃	0,0255	0,0439	0,0478
Ca _{0,5} Sr _{0,5} TiO ₃	0,0037	0,0018	0,0484

Dado o interesse deste material para aplicação na região das micro-ondas, foram realizadas medidas dielétricas a altas frequências (2,7 GHz), usando o método da cavidade ressonante, tabela 3. Para a realização destas medidas foi necessário utilizar um provete de teflon com dimensões idênticas às fibras para servir como fibra de referência.

Tabela 3- Valores obtidos de ϵ' , ϵ'' à frequência de 2.7 GHz das fibras de CaTiO₃ e SrTiO₃ crescidas por LFZ.

		100 mm/h	1/tan δ	50 mm/h	1/tan δ	20 mm/h	1/tan δ
CaTiO ₃	ϵ'	26,1	21750	27,9	23250	38,8	32333
	ϵ''	1,2e ⁻³		1,2e ⁻³		1,2e ⁻³	
SrTiO ₃	ϵ'	43,4	36166	80,2	66833	84,2	70166
	ϵ''	1,2e ⁻³		1,2e ⁻³		1,2e ⁻³	

Os resultados obtidos na tabela 3 mostram que, mesmo nesta região de frequências, há um aumento da constante dielétrica com a diminuição da velocidade de crescimento, como seria de esperar, dada a melhor qualidade cristalina das fibras, pois o número de grãos e de fronteiras de grão diminui significativamente com a redução da velocidade, assim como o número de imperfeições lineares. As fibras de SrTiO₃ são as que apresentam os maiores valores de ϵ' , sendo o valor da fibra crescida à velocidade mais lenta, 20 mm/h, o mais elevado de todas, 84,2. É de salientar que os valores do fator da qualidade (1/tan δ) obtidos quer para o CaTiO₃ quer para o SrTiO₃ são muito superiores a 8700 e 2460, respectivamente. Valores estes que foram apresentados na tabela 1 do estado da arte referentes a estes materiais e obtidos por *Wise et al.* preparados por reação do estado sólido [36].

Os valores de ϵ'' obtidos pelo método da cavidade ressonante são muito semelhantes para todas as fibras, independentemente da composição e da velocidade de crescimento. Contudo, é importante salientar que os resultados de ϵ'' devem ser analisados com cuidado, uma vez que é sabido que o método de cavidade ressonante não é muito sensível para valores da ordem de grandeza dos medidos [64].

É de referir que não foi possível calcular os valores de ϵ' e ϵ'' para as fibras de Ca_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃ devido à elevada fragilidade destas fibras, que tornaram impossível o corte com as dimensões adequadas para medir a constante dielétrica pelo método da cavidade ressonante.

4.4.1 Condutividade ac

A condutividade ac foi calculada através da equação (12) como se mostrou no capítulo 3.4.1. A figura 31 mostra os valores de ϵ'' em função da frequência da fibra crescida a 20 mm/h de SrTiO₃ para várias temperaturas. Os resultados mostram que o valor de ϵ'' é praticamente independente da temperatura, o que impossibilita o cálculo da energia de ativação. Estes resultados advêm da baixa condutividade das fibras, pelo que quando ativadas não são estimuladas termicamente, possivelmente porque o campo aplicado não é suficiente. É de referir que a tensão ac aplicada à medição da constante dielétrica foi de 1 V.

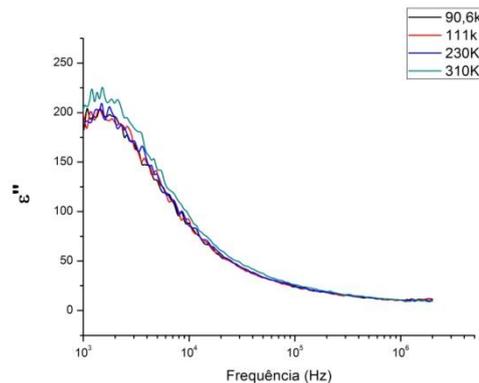


Figura 31 – Dependência do ϵ'' em função da frequência a várias temperaturas da fibra de SrTiO₃ crescida a 20 mm/h.

Este fenómeno foi observado em todas as fibras estudadas, independentemente da composição química. Estes resultados permitem comprovar que os materiais estudados crescidos por fusão de zona com laser apresentam uma alta resistividade e que esta é pouco variável com a temperatura. Verifica-se mesmo que são independentes da temperatura para frequências mais elevadas.

4.4.2 Cole-Cole

A figura 32 representa um ajuste dos gráficos de cole-cole da constante dielétrica complexa a 270 K, 290 K e 310 K para as fibras de CaTiO₃, SrTiO₃ e Ca_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃ crescidas a 20 mm/h.

O ajuste foi obtido através da equação da circunferência $y = \sqrt{b^2 - (x - a)^2} + c^2$. Os resultados mostram duas relaxações, comuns a todas as fibras, uma na região dos MHz, usualmente identificada como uma relaxação do tipo Maxwell-Wagner associada ao material e uma outra na região das baixas frequências, que pode ser resultante da formação de camadas de depleção nas interfaces [58]. Verificou-se também que não existe uma grande variação do ϵ'' em função da temperatura (figura 31), o que conduz a uma frequência de relaxação praticamente constante para as diversas temperaturas.

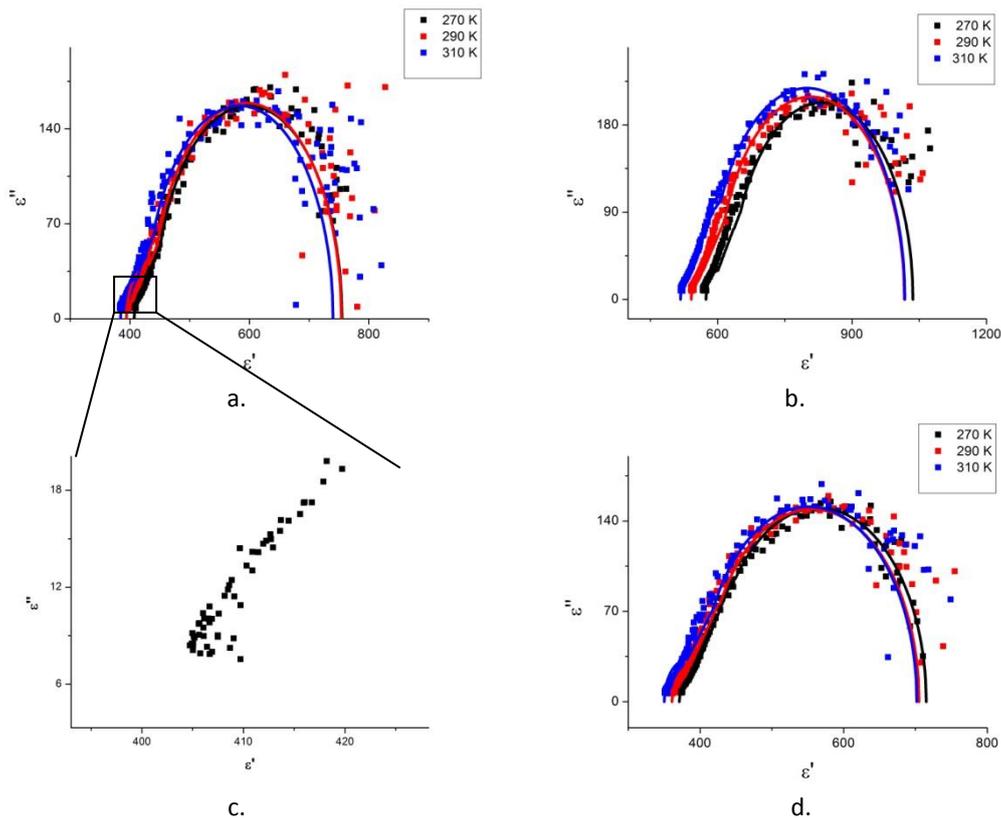


Figura 32– Gráfico Cole-Cole da constante dielétrica complexa com o aumento da temperatura para as fibras: a) CaTiO_3 20 mm/h, b) SrTiO_3 20 mm/h e c) Ampliação da zona de altas frequências do CaTiO_3 a 270 K d) $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$.

Após a verificação dos resultados e visualização das fissuras internas nas imagens de SEM, efetuou-se uma repetição do crescimento das fibras e respetivas medidas na tentativa da diminuição do ruído que estas apresentavam. Contudo, os resultados obtidos não sofreram alterações e as fibras continuaram a apresentar uma baixa condutividade ac praticamente independente da temperatura de medição.

Tabela 4- Resultados do ajuste da função cole-cole aos dados experimentais à temperatura ambiente.

	Relaxação elétrodo			Relaxação fibra		
	$\epsilon_s - \epsilon_\infty$	α	f_r (Hz)	$\epsilon_s - \epsilon_\infty$	α	f_r (Hz)
CaTiO_3	380	0,190	$2,0 \times 10^3$	30	0,235	$1,08 \times 10^5$
SrTiO_3	500	0,120	$1,7 \times 10^3$	38	0,449	$5,33 \times 10^4$
$\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$	355	0,190	$1,6 \times 10^3$	22	0,150	$1,27 \times 10^5$

Da análise da tabela 4 constata-se que o valor máximo da força dielétrica é atingido para a fibra de SrTiO_3 ($\Delta\epsilon=38$), seguindo-se um decréscimo na amostra de CaTiO_3 e $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$. Relativamente ao parâmetro que reflete a interação dipolar (α), o SrTiO_3 apresenta o valor mais elevado, 0,449.

Para além dos gráficos de cole-cole (ϵ'' vs ϵ'), foram feitos os gráficos do módulo da impedância em quadratura (M'') em função do módulo da impedância em fase (M') (figura 33) onde $M' = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}$ e $M'' = \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}$, na tentativa de minimizar os efeitos dos elétrodo a baixas frequências.

No gráfico 33 verificou-se o efeito dos eletrodos minimizados. Neste gráfico os valores correspondentes a frequências mais elevadas estão do lado direito.

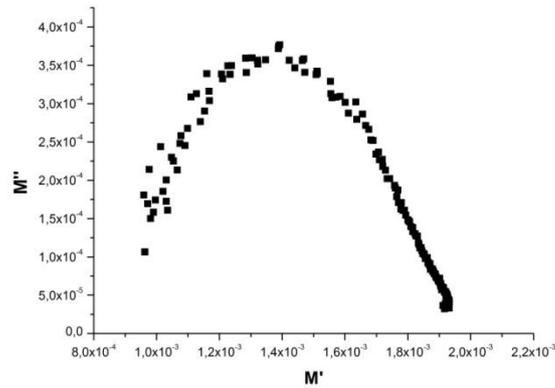


Figura 33 - Gráfico M'' versus M' do CaTiO_3 a 20 mm/h à temperatura ambiente.

4.4.4 Suscetibilidade elétrica

Os gráficos do inverso da suscetibilidade em função da temperatura estão apresentados na figura 34, para verificação do modelo da equação 11.

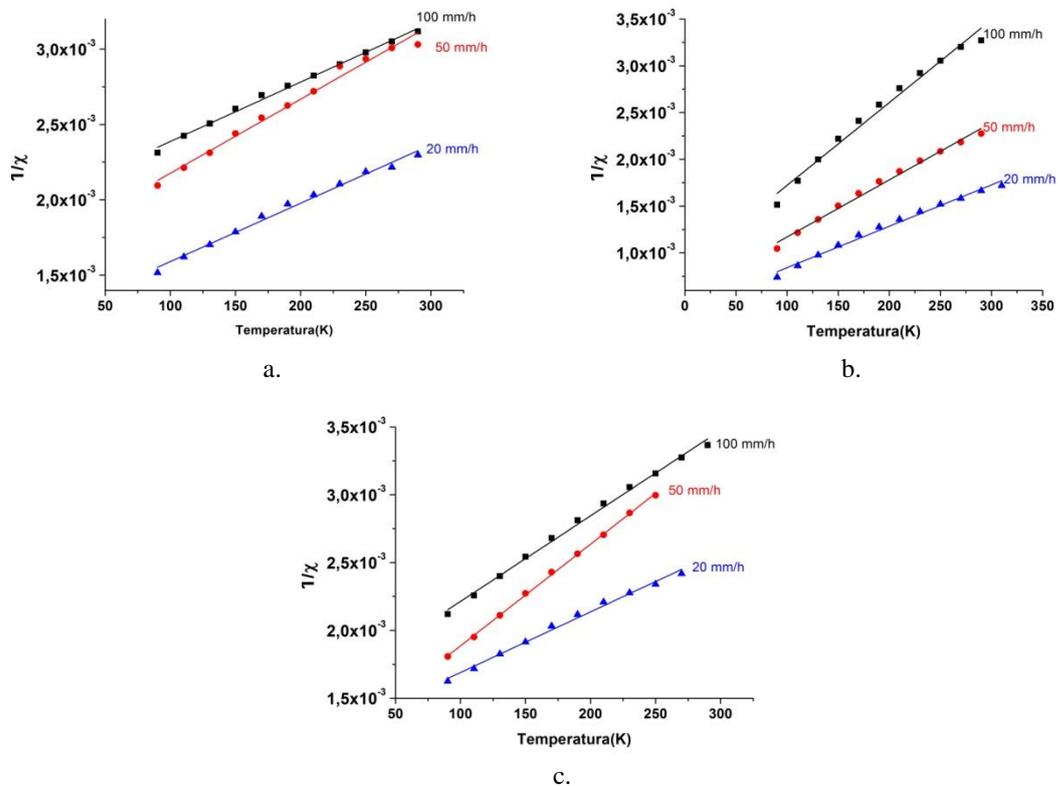


Figura 34 – Dependência do inverso da susceptibilidade em função da temperatura: a. CaTiO_3 , b. SrTiO_3 e c. $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$.

Os valores da temperatura de Curie (T_c) foram calculados a partir do declive dos gráficos da figura 35 e estão apresentados na tabela seguinte.

Tabela 5 – Valores de T_c para o CaTiO_3 , o SrTiO_3 e o $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$.

	100mm/h	50mm/h	20mm/h
CaTiO_3	-504 K	-344,08 K	-309,75 K
SrTiO_3	-94,72 K	-91,74 K	-90,26 K
$\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$	-250 K	-152 K	-291 K

Os resultados da tabela 5 mostram valores negativos da temperatura de Curie-Weiss para todas as fibras. O SrTiO_3 e o CaTiO_3 apresentam comportamento semelhantes, isto é, observa-se um aumento da temperatura de Curie-Weiss com a diminuição da velocidade de crescimento. As fibras de $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ apresentam valores intermédios entre o CaTiO_3 e SrTiO_3 . Não obstante, os resultados apresentarem valores inferiores aos apresentados na tabela 6, convém salientar que estes resultados não têm significado físico, devido ao T_c apresentar valores negativos. Segundo *Chen Ang et al.*, estes resultados podem classificar-se sem certeza como paraelétricos quânticos e a constante dielétrica pode vir de uma estrutura cristalina especial e uma localização especial dos catiões na rede, especialmente do Ti [14]. No entanto, *Rupprecht et al.* referem que os valores negativos da temperatura de Curie, podem dever-se ao facto da frequência nunca ser pequena suficiente para causar instabilidade na rede [65].

Tabela 6 - Valores da temperatura de Curie-Weiss obtidos por alguns autores.

Artigos	CaTiO_3	SrTiO_3
[65]	-172 K	
[11]	-111 K	35,5 K
[16]	-200 K	
[27]	-159 K	38 K

4.4.3 Condutividade dc

A figura 35 representa a dependência da condutividade dc em função do inverso da temperatura para os três materiais crescidos a 100, 50 e 20 mm/h. Para todos os casos as medições foram feitas a duas tensões diferentes: 50 e 100 V. Analisando a figura 35 verifica-se que para baixas temperaturas os valores da condutividade são muito semelhantes para as duas tensões, sendo o comportamento óhmico. Contudo, é preciso salientar que as correntes medidas são muito baixas, da ordem de grandeza de $10^{-11}/10^{-12}$, o que significa que estamos no limite da deteção do eletrómetro.

Para uma gama de temperaturas mais alta a corrente é significativamente maior, e portanto os valores são mais fiáveis. Nesta gama de temperaturas mais elevada, a condutividade não é a mesma para as duas tensões aplicadas.

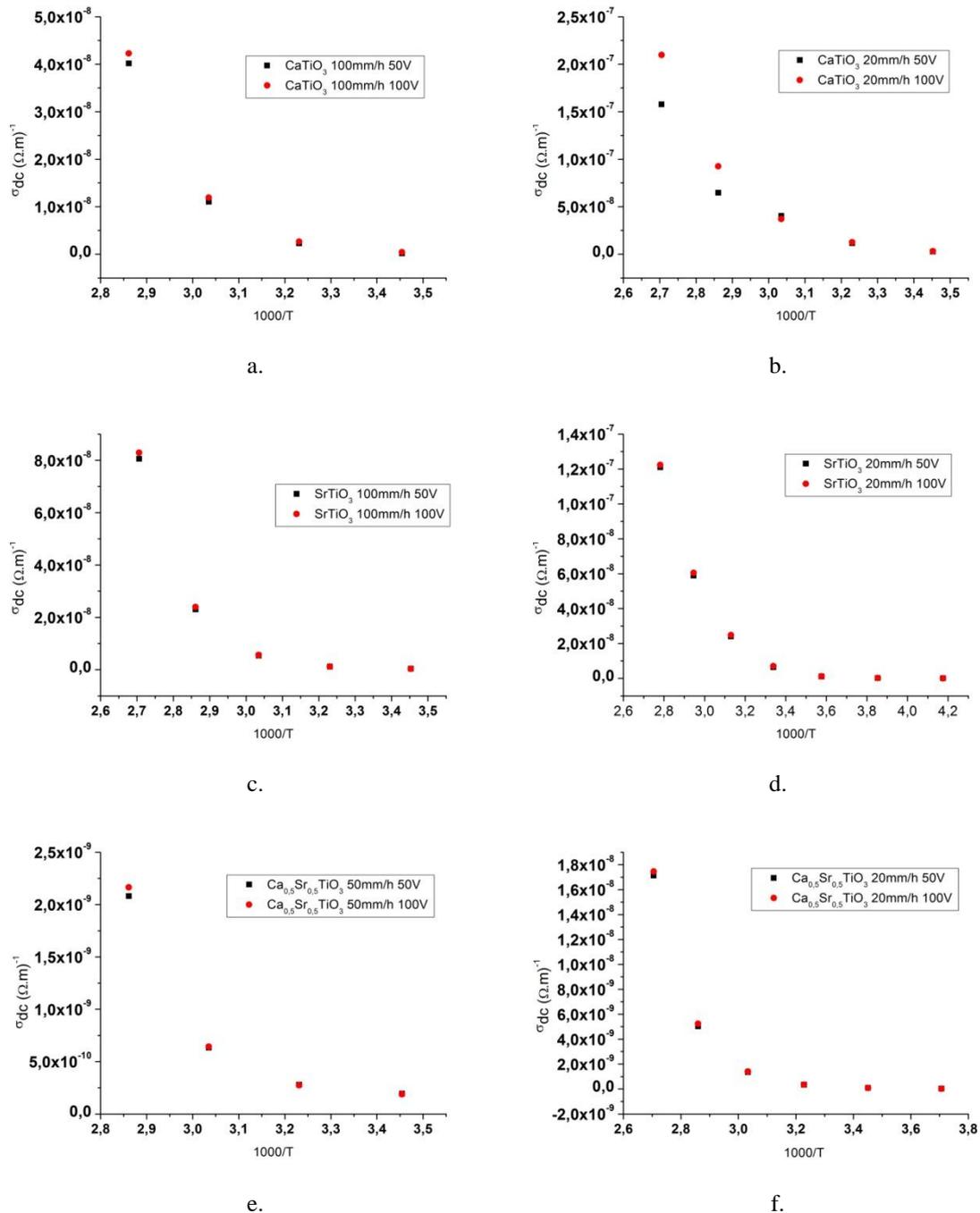
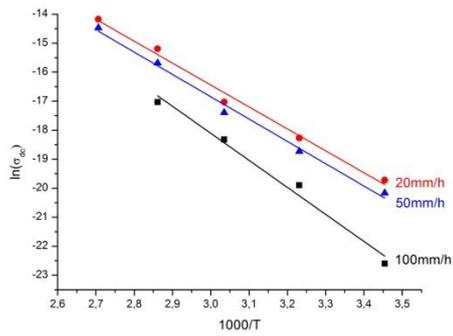
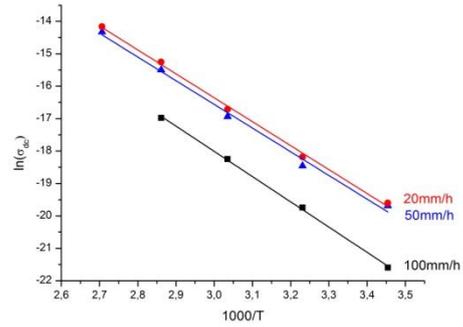


Figura 35 - Dependência da condutividade dc com o inverso da temperatura do CaTiO₃ a 100 mm/h (a) e 20 mm/h (b), do SrTiO₃ a 100 mm/h (c) e 20 mm/h (d) e do Ca_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃ a 50 mm/h (e) e 20 mm/h (f).

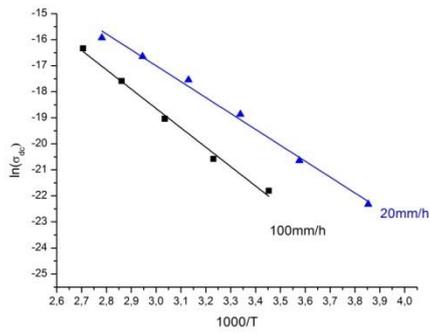
Para o cálculo das energias de ativação foram calculados os logaritmos da condutividade dc em função do inverso da temperatura através da equação de Arrhenius. Os resultados obtidos estão representados na figura 36, para duas tensões aplicadas, 50 e 100 V.



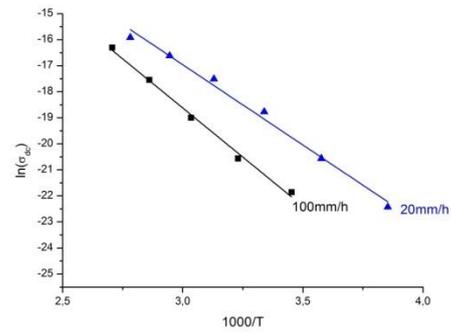
a.



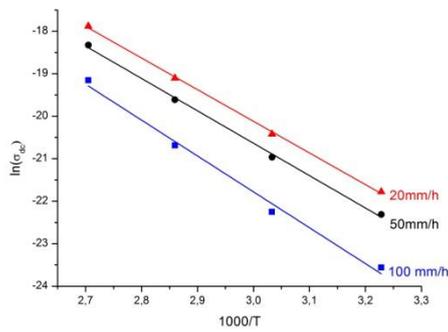
b.



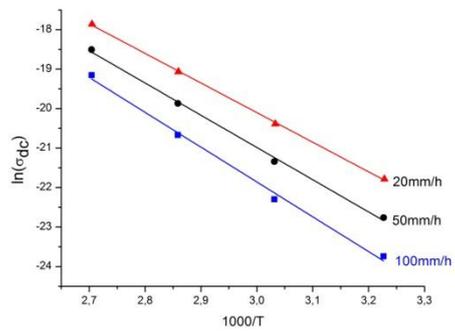
c.



d.



e.



f.

Figura 36 - Dependência do logaritmo da condutividade dc com o inverso da temperatura para uma tensão fixa de 50 e 100 V. Para o CaTiO_3 figura a) 50V e b) 100V, o SrTiO_3 figura c) 50V e d) 100V e o $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ figura e) 50V e f) 100V.

Os valores das energias de ativação foram calculados a partir do declive dos gráficos da figura 36 e estão representados na tabela 7.

Tabela 7– Valores das energias de ativação dc para uma tensão de 100 V e 50 V com os respectivos erros.

Ea dc (eV)						
	100 V			50 V		
	100 mm/h	50 mm/h	20 mm/h	100 mm/h	50 mm/h	20 mm/h
CaTiO ₃	0,671±	0,630±	0,611±	0,803±	0,663±	0,652±
	0,014	0,027	0,017	0,070	0,032	0,035
SrTiO ₃	0,650±		0,532±	0,641±		0,526±
	0,026		0,025	0,030		0,022
Ca _{0,5} Sr _{0,5} TiO ₃	0,760±	0,704±	0,646±	0,727±	0,657±	0,642±
	0,036	0,023	0,009	0,053	0,076	0,014

Os resultados obtidos para as fibras de CaTiO₃ confirmam uma diminuição da energia de ativação com a diminuição de velocidade de crescimento. As fibras de CaTiO₃ apresentam valores superiores de energia de ativação para a tensão de 50 V, sendo a fibra crescida a 100 mm/h a que tem o valor mais elevado. As fibras de SrTiO₃ mostram também uma diminuição da energia de ativação com a diminuição da velocidade de crescimento, mas apresentam valores de energia de ativação superiores para a tensão de 100 V. Para a fibra de SrTiO₃ crescida a 50 mm/h não foi possível calcular a energia de ativação devido a erros consecutivos de leitura do equipamento. As fibras de Ca_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃ apresentam um comportamento semelhante ao CaTiO₃ e SrTiO₃, uma vez que a energia de ativação diminui com a diminuição da velocidade de crescimento. As fibras crescidas por fusão de zona com laser tiveram resultados de energia de ativação superiores aos apresentados por *El-Mallah* (tabela 8), preparados por reação de estado sólido. Contudo, *El-Mallah* apresenta a energia de ativação, mas não refere a tensão aplicada [23].

Tabela 8– Energia de ativação para temperaturas entre 330 K a 500 K calculadas por El-Mallah [23]

	Ea (eV)
CaTiO ₃	0,125
Ca _{0,5} Sr _{0,5} TiO ₃	0,135
SrTiO ₃	0,047

5. Conclusões e sugestões de trabalho futuro

O trabalho realizado no âmbito desta dissertação permitiu desenvolver e caracterizar o comportamento elétrico e dielétrico de fibras de CaTiO_3 , SrTiO_3 e $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ crescidas pela técnica de fusão de zona com laser. Os resultados obtidos permitiram observar uma diminuição de ϵ' com o aumento da temperatura, para os três materiais estudados.

A análise física efetuada às fibras de CaTiO_3 não revelou a presença de fases secundárias, sendo as fibras monofásicas para todas as velocidades de crescimento estudadas. A caracterização microestrutural do CaTiO_3 crescido por LFZ revelou que as fibras são praticamente monocristalinas, com imperfeições lineares de pequeno comprimento, as quais vão diminuindo em tamanho e em número com a redução da velocidade de crescimento. As fibras de CaTiO_3 crescidas mais lentamente apresentam os maiores valores da constante dielétrica, atingindo à frequência de 10 kHz e a 90 K um valor de 660 para ϵ' e de 0,0477 para as perdas dielétricas. É de salientar que os valores da constante dielétrica obtidos para as fibras de CaTiO_3 são superiores aos apresentados na literatura.

As fibras de SrTiO_3 crescidas a 100 mm/h e 50 mm/h revelam a presença de fases secundárias ($\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ e Sr_2TiO_4 , respetivamente) para além da fase principal de SrTiO_3 . Com a diminuição da velocidade de crescimento para 20 mm/h as fases secundárias desaparecem, permanecendo só a fase principal. A caracterização microestrutural do SrTiO_3 revelou fibras com uma natureza fortemente policristalina, sobretudo as que foram crescidas a velocidades mais rápidas (100 mm/h e 50 mm/h). Estas fibras apresentam uma distribuição de grão bimodal, com os grãos mais pequenos distribuídos entre os grãos de maior dimensão. Com a diminuição da velocidade de crescimento, observa-se uma tendência para os grãos mais pequenos desaparecerem em favor dos maiores. À velocidade de 20 mm/h as fibras continuam policristalinas mas observa-se uma diminuição significativa do número de cristais. São as fibras crescidas à velocidade mais lenta que apresentam os valores de constante dielétrica mais altos, com um $\epsilon' = 1350$ a 90 K e 10 kHz.

As fibras de $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ apresentam uma natureza monofásica com um reduzido número de imperfeições lineares de pequeno comprimento, sendo a fibra crescida a 20 mm/h aquela que apresentou os valores de constante dielétrica mais elevados, com um $\epsilon' = 620$ a 90 K e 10 kHz.

O comportamento dielétrico das fibras de CaTiO_3 e SrTiO_3 na gama de frequências das microondas é semelhante ao observado a baixas frequências, com o valor de ϵ' a aumentar com a diminuição da velocidade de crescimento. É de salientar que os valores de Q_f obtidos são superiores aos referenciados na literatura.

Relativamente ao cálculo da energia de ativação na condutividade ac, esta não foi possível realizar, devido ao facto dos valores de ϵ'' serem praticamente constantes com a temperatura. Isto pode dever-se à baixa condutividade que as fibras apresentam e ao campo aplicado não ser suficiente para as fibras serem estimuladas termicamente.

As medidas da condutividade dc permitem concluir que a baixas temperaturas os valores de condutividade são muito semelhantes para as duas tensões aplicadas, ou seja, todas as fibras apresentam um comportamento óhmico. Contudo, numa gama de temperaturas mais elevada a condutividade não é coincidente para as duas tensões aplicadas.

A energia de ativação calculada através da condutividade dc demonstrou uma diminuição do seu valor com a diminuição da velocidade de crescimento, sendo as fibras de SrTiO_3 as que apresentam valores mais baixos de energia de ativação, 0,532 eV para a velocidade de crescimento de 20 mm/h.

Numa perspectiva futura, pretende-se avaliar o efeito duma redução ainda maior da velocidade de crescimento no SrTiO_3 e CaTiO_3 , já que se observou uma certa tendência para as fibras crescidas a velocidades mais lentas apresentarem melhores propriedades. Um outro estudo que seria interessante fazer é analisar as propriedades dielétricas numa gama de temperaturas inferior a 90 K e a condutividade dc numa gama de temperaturas superior a 350 K.

Seria importante minimizar a presença de fissuras e tensões residuais nas fibras de $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$, para isso será necessário continuar a investigar o efeito dos parâmetros experimentais de crescimento.

Deverá ainda ser realizado um estudo detalhado do efeito da geometria das fibras nos valores absolutos das constantes dielétricas, nomeadamente um estudo sobre a influência da razão área /comprimento das fibras. Por último, e no caso das fibras monocristalinas seria interessante realizar um estudo sobre o efeito da direção cristalina das fibras nas propriedades dielétricas.

Bibliografia

- [1]. Galasso, Francis S., *Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds*. Pergamon press Inc 1969
- [2]. M. Kamlah, *Ferroelectric and ferroelastic piezoceramics – modeling of electromechanical hysteresis phenomena*, Continuum Mech. Thermodyn, 2001. **13**: p. 219-268.
- [3]. Tatsumi Ishihara, *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*. Springer Science, LLC 2009
- [4]. L.B. Kong, T.S. Zhang, J. Ma, F. Boey, *Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique*. Progress in Materials Science, 2008 **53**: p.207-322
- [5]. Mailadil Sebastian, *Dielectric materials for wireless communications*. Elsevier Ltd. 2008
- [6]. M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Chemical structures and performance of perovskite oxides*. Chem.Rev, 2001. 101:p. 1918-2017.
- [7]. T. Hirata, K. Ishioka, M. Kitajima, “*Vibrational spectroscopy and X-ray diffraction of perovskite compounds $Sr_{1-x}M_xTiO_3$ ($M=Ca, Mg; 0 \leq x \leq 1$)*”. Journal of Solid State Chemistry, 1996 p. 124-353
- [8]. Nava Setter, *Ferroelectrics ceramics: tutorial review, theory, processing and application*, Basel; Boston: Birkhauser 1993
- [9]. Chonghe Li, Kitty Chi Kwan Soh, Ping Wu, *Formability of ABO_3 perovskites*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. **372**: p 40-48.
- [10]. Xiang Chun Liu, Rongzi Hong, Changsheng Tian, *Tolerance factor and the stability discussion of ABO_3 -type ilmenite*, J. Matter Science: Mater Electron, 2009. **20**: p. 323-327.
- [11]. V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht, R. Kunze, *Perovskite $CaTiO_3$, as a nascent ferroelectric*. Solid state communications, 1999. **110**: p. 611-614.
- [12]. R.H. Buttner, E.N. Maslen, “*Electron difference density and structural parameters in $CaTiO_3$* ”. Acta Cryst. 1992. **B48**: p. 644-649.
- [13] Satoshi Sasaki, Charles T. Prewitt, Jay D. Bass, “*Orthorhombic perovskite $CaTiO_3$ and $CdTiO_3$: Structure and Space Group*”. Acta Cryst. 1987. **C43**:p. 1668-1674.
- [14]. Yijian Jiang, Ruyan Guo, A.S. Bhalla, *Growth and properties of $CaTiO_3$ single crystal fibers*. Journal of Electroceramics, 1998. **2:3**: p. 199-203.
- [15]. Yijian Jiang, Ruyan Guo, A.S. Bhalla, *LPHG grown crystal fibers of $MgTiO_3$ - $CaTiO_3$ eutectic system*. J. Phys. Chem solids, 1998. **59**: p.611-615.
- [16]. Cheng Ang, A. S. Bhalla, L.E. Cross, *Dielectric behavior of paraelectric $KTaO_3$, $CaTiO_3$, and $(Ln_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ under a dc electric field*. Physical review b, 2001. **64**: 184104.
- [17]. Yasuyoshi Saito, Hisaaki Takao, Kensuke Wada, *Synthesis of platelike $CaTiO_3$ particles by a topochemical microcrystal conversion method and fabrication of textured microwave dielectric ceramics*. Ceramics International, 2008. **34**: p.741-751.
- [18]. Chandy N. George, J.K. Thomas, R. Jose, H. Padma Kumar, M.K. Suresh, V. Ratheesh Kumar, P.R. Shobana Wariar, J. Koshy, *Synthesis and characterization of nanocrystalline strontium titanate through a modified combustion method and its sintering and dielectric properties*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **486**: p. 711-715.
- [19]. R. Viana, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, R. Bohmeier, A. Loidl, *Dielectric spectroscopy in $SrTiO_3$* , Physical Review B, 1994 **50**:p.1.

- [20]. T. Ikeda, T. Kobayashi, M. Takata, T. Takayama, M. Sakata, *Charge density distributions of strontium titanate obtained by the maximum entropy method*. Solid State Ioncs, 1998. **108**:p.151-157,
- [21]. P.I. Nabokin, D. Souptel, A. M. Balbashov, "Floating zone growth of high-quality SrTiO₃ single crystals", Journal of crystal growth 250 (2003), 397-404
- [22]. K. A. Muller, H. Burkard, *SrTiO₃: An intrinsic quantum paraelectric bellow 4K*. Physical review B, 1979. **19**: p.7.
- [23]. H.M. El-Mallah, *D.C.conduction mechanisms of certain perovskite ceramics*, Journal of materials science, 2004. **39**: p.1711-1715.
- [24]. R.Li, Q. Tang, S. Yin, H. Yamane, T. Sato, *Sintering and characterization of Ca_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃ ceramics with sintering additive*. Materials science and engineering A, 2004. **373**:p.175-179.
- [25]. H.M. El-Mallah, N. A. Hegab, *Studies on a.c. properties of Ca_{1-x}Sr_xTiO₃ perovskites*. J. Material science, 2007. **42**:p.332-336.
- [26]. C. J. Howard, R. L. Withers, B.J. Kennedy, *Space group and structure for the Pervoskite Ca_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃*. Journal of Solid State Chemistry, 2001. **160**:p. 8-12.
- [27]. C. J. Ball, B.D. Begg, D. J Cookson, G.J. Thorogood, E.R: Vance, *Structures in the system Ca-TiO₃/SrTiO₃*. Journal of Solid State Chemistry, 1998. **139**:p. 238-247.
- [28]. Robert Sr. Roth, Taki Nejas, Lawrence P. Cook, *Phase Diagrams for ceramics*. The American ceramic society, Inc. 1989. **IV**: figures: 5000-5590.
- [29]. F. Guyot, P. Richet, Ph. Courtial and Ph. Gillet, *High-temperature heat capacity and phase transitions of CaTiO₃ perovskite*. Physics and Chemistry of Minerals, 1993. **20**:p. 141-146.
- [30]. R.H. Buttner and E. N. Maslen, *Electron Difference density and structural parameters in CaTiO₃*. Acta Cryst. B, 1992. **48**:p.644-649.
- [31]. Karel Neufuss, Alexandra Rudajevova, "Thermal properties of the plasma-sprayed MgTiO₃-CaTiO₃ and CaTiO₃", Ceramics International, 2002 **28**:p. 93-97.
- [32]. C.J. Ball, G.J. Thorogood, E.R. Vance, *Thermal expansion coefficients of zirconolite (CaZrTi₂O₇) and perovskite (CaTiO₃) from X-ray powder diffraction analysis*. Journal of Nuclear Materials, 1992. **190**: 298-301.
- [33]. Strontium titanate single crystal, XIAMEN AOTK, Inc.
- [34] A. Boudali, A. Abada, M. Driss Khodja, B. Amrani, K. Amara, F. Driss Khodja, A. Elias, " Calculation of structural, elastic, electronic, and thermal properties of orthorhombic CaTiO₃, Physica B 2010, **405**:p.3879.3884.
- [35] Vineeta Gupta, K.K. Bamzai, P.N. Kotru, B.M. Wanklyn, " Mechanical characteristics of flux-grown calcium titanate and nickel titanate crystals", Material chemistry and Physics 2005. **89**: p.64-71.
- [36] P.L. Wise, I.M. Reaney, W.E. Lee, T.J. Price, D.M. Iddles, D.S. Cannell, " Structure-microwave property relations in (Sr_xCa_(1-x))_{n+1}Ti_nO_{3n+1}", Journal of the European Ceramic Society 2001. **21**:p. 1723-1726.
- [37] O. Bernard, M. Andrieux, S. Poissonnet, A.-M. Huntz, " Mechanical behaviour of ferroelectric films on perovskite substrate", Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**: p. 763-773.

- [38]. Florinda Mendes Costa, PhD Thesis, *Recristalização e supercondutividade de Fibras do Sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O processadas por fusão de zona com laser*, tese de doutoramento. Universidade de Aveiro, 1996.
- [39]. Orlandino Miguel Silva Lopes, Master thesis, *Fibras de Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ crescidas por fusão de zona com laser assistidas com corrente eléctrica*. Universidade de Aveiro, 2007.
- [40]. F.M. Costa, M.F. Carrasco, R.F. Silva, J.M. Vieira, *High Tc Superconducting fibers processed by conventional and electrical assisted laser floating zone*. Nova Science Publishers, Inc., 2005
- [41]. Maria de Fátima Guerreiro Carrasco, PhD Thesis, *Supercondutores crescidos por fusão de zona com laser assistida com corrente eléctrica*. Universidade de Aveiro, 2006 .
- [42]. P. RUDOLPH., T. FUKUDA, *Fiber Crystal Growth From the Melt*. Cryst. Res. Technol., 1999. 34:p. 3-40
- [43]. D.H. Yoon , *Crystal growth of the oxide fiber single crystal for optical applications*. Opto-Electronics review, 2004. 12: 199-112.
- [44]. Ricardo Gonçalves Carvalho, *Fibras de mulite crescidas pela técnica de fusão de zona com laser*. Universidade de Aveiro, 2009.
- [45]. Luís Filipe Carvalho da Silva, *Crescimento de cristais cintiladores para detecção de radiação gama*. Universidade de Aveiro, 2010
- [46]. Charles E. Lyman, Dale E. Newbury, Joseph I. Goldstein, David B. Williams, Alton D. Romig, Jr., John T. Armstrong, Patrick Echlin, Charles E. Fiori, David C. Joy, Eric Lifshin, Klaus-Ruediger Peters, *Scanning Electron Microscopy, X-ray Microanalysis and Analytical Electron Microscopy*. A laboratory Workbook, Plenum Press, 1990.
- [47]. Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, A.D. Romig, Jr., Charles E. Lyman, Charles Fiori, Eric Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Second Edition, Plenum Publishers, 1992.
- [48]. R. Jenkins, J.L. de Vries, *Practical X-ray Spectrometry*. Second Edition, Macmillan, 1970.
- [49]. William D. Callister, Jr., *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Inc. , 2001.
- [50]. Ron Jenkins, *An introduction to X-ray spectrometric*, Heyden, 1976
- [51]. Luís Manuel Cadillon Martins Costa, PhD Thesis, *Propriedades Eléctricas de vidros com alguns iões de terras raras, tese de doutoramento*. Universidade de Aveiro, 1995.
- [52]. Victor Fernando Santos Neto, *Investigação das propriedades de filmes de diamante depositados por TMCVD*. Departamento de Física, 2004.
- [53]. Mohd. Shakir, B. K. Singh, R. H. Gaur, Binay Kumar, G. Bhagavannara, M.A. Wahab, *Dielectric behavior and AC electrical conductivity analysis of ZnSe chalcogenide nanoparticles*. Chalcogenide letters, 2009. 6:p.655-660.
- [54]. Matthew Trainer, “Ferroelectrics and the Curie-Weiss law”, Eur. J. Phys 2000. 21:p.459-464.
- [55]. F. Amaral, PhD Thesis, *Preparação e caracterização de materiais com constante dieléctrica colossal baseados em CCTO*. Universidade de Aveiro, 2010.
- [56]. Yuri Feldman, Alexander Puzenko, Yaroslav Ryabov, “ Non-Debye dielectric relaxation in complex materials”. Chemical Physics 2002. 248:p. 139-168.

- [57]. K.S. Cole, R.H. Cole, *Dispersion and absorption in dielectrics*, Journal of chemical physics, 1941. **9**:p. 341-351.
- [58]. Evgenij Barsoukov, J. Ross Macdonald, *Impedance spectroscopy*. Wiley-Interscience 2005
- [59]. Samiha T. Bishay, "Numerical Methods for the calculation of the Cole-Cole parameters". Egypt. J. Sol. 2000. **23**:p. 179-188.
- [60]. N. Chand, and A. Nigrawal, *Investigations on dc conductivity behaviour of milled carbon fibre reinforced epoxy graded composites*, Chemistry and Materials Science 2008.
- [61]. Sylvio Indris, Paul Heitjans, Markus Ulrich, and Armin Bunde, *AC and DC Conductivity in Nano- and Microcrystalline Li₂O : B₂O₃ Composites: Experimental Results and Theoretical Models*, Z. Phys. Chem., 2005. **219**:p. 89–103.
- [62]. Mohd Hamzah Harun, Elias Saion, Anuar Kassim, Muhd Yousuf Hussain, Iskandar Shahrim Mustafa and Muhd Ahmad Ali Omer, *Temperature Dependence of AC Electrical Conductivity of PVA-PPy-FeCl₃ Composite Polymer Films*. Malaysian Polymer Journal (MPJ), 2008. **3**: p. 24-31.
- [63]. S Komine and E Iguch, *Dielectric properties in A-site substitution type relaxor ferroelectric perovskite titanates Ba_{1-x}(La_{0.5}Na_{0.5})_xTiO₃*. Journal of Physics: Condensed matter, 2002. **14**: p.2043–2051.
- [64]. C. P. L. Rubinger and L.C.Costa, *Building a resonant cavity for the measurement of microwave dielectric permittivity of high loss materials.* Microwave and Optical Technology Letters, 2007. **49**.
- [65]. M. Bassoli, M.T. Buscaglia, C. Bottino and V. Buscaglia, *Defect chemistry and dielectric properties of Yb³⁺: CaTiO₃ perovskites*. Journal of applied physics, 2008. **103**:p. 14-104.
- [66]. G. Rupprecht, R.O. Bell, "Dielectric constant in paraelectric perovskites". Physical review, 1964. **135**: A748-A752