



**Universidade Federal de Pernambuco  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Síntese e caracterização elétrica de óxidos  
Perovskita contendo os elementos Pb, Sr, Y, Ca,  
Cu, e sua viabilidade como sensor de oxigênio**

por

**Reginaldo Gomes de Lima Júnior**

**Recife – Pernambuco  
2010**



**Universidade Federal de Pernambuco  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Síntese e caracterização elétrica de óxidos  
Perovskita contendo os elementos Pb, Sr, Y, Ca,  
Cu, e sua viabilidade como sensor de oxigênio**

por

**Reginaldo Gomes de Lima Júnior**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco  
como etapa final para obtenção do título de Mestre em Ciências.

**Orientador:**

**Prof. Dr. José Albino Oliveira de Aguiar (DF - UFPE)**

**Recife – Pernambuco  
2010**

Lima Júnior, Reginaldo Gomes de.

Síntese e caracterização elétrica de óxidos Perovskita contendo os elementos Pb, Sr, Y, Ca, Cu, e sua viabilidade como sensor de oxigênio. / Reginaldo Gomes de Lima Júnior. - Recife: O Autor, 2010.

vii, 79 folhas.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência dos materiais, 2010.

Inclui bibliografia e apêndice.

1. Engenharia de materiais. 2. Perovskita. 3. Sensor. 4. Oxigênio. I. Título.

620.1 CDD (22.ed.)

FQ 2010-021

## **Agradecimentos**

A Deus, pela ajuda nesta verdadeira “batalha”.

A minha família, por compreender minha ausência e me apoiar sempre.

A minha esposa Rosana, pela paciência e compreensão.

Aos Professores José Marcílio, José Albino, Ingrid Weber e Helaine Sivini, pelo apoio.

Aos grandes amigos, Sergio, Alan, Priscila e Joacir, pela amizade incondicional.

Aos amigos, Paula (secretária da Graduação), Virgínia, Daniele, Rômulo, Eduardo, Claudilene, Viriato (meu eterno professor), Pedro Paulo, pelo apoio nas horas mais difíceis.

Ao trio inesquecível João Carlos, Blênio e Marcos. Vocês me ajudaram muito e palavras me faltam para agradecer a vocês.

A todo o pessoal da biblioteca do CCEN, pelo enorme apoio.

A dona Ângela, Carlos e Ezaú, pelo apoio nesta trajetória tão tortuosa da minha vida.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE MESTRADO**

**Reginaldo Gomes de Lima Júnior**

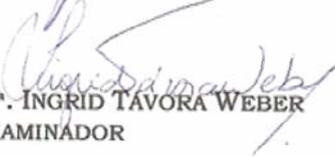
*"SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE ÓXIDOS PEROVSKITA CONTENDO OS ELEMENTOS Pb, Sr, Y, Ca, Cu E SUA VIABILIDADE COMO SENSOR DE OXIGÊNIO"*

A Banca Examinadora composta pelos Professores José Albino Oliveira de Aguiar (*Presidente*) e Ingrid Távora Weber, ambos da Universidade Federal de Pernambuco, e Helaine Sivini Ferreira, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, considera a Dissertação do candidato:

APROVADA    ( ) EM EXIGÊNCIA    ( ) REPROVADA

Secretaria do Programa de Pós Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, aos 10 dias do mês de março de 2010.

  
PROF. JOSÉ ALBINO OLIVEIRA DE AGUIAR  
PRESIDENTE E 1º EXAMINADOR

  
PROFª. INGRID TÁVORA WEBER  
2º EXAMINADOR

  
PROFª. HELAINE SIVINI FERREIRA  
3º EXAMINADOR

---

## Resumo

Algumas cerâmicas supercondutoras apresentam um comportamento semicondutor em temperaturas acima da temperatura crítica, o que proporciona uma possibilidade de seu estudo em relação ao comportamento eletrônico de superfície com a pressão de oxigênio. Para os compostos da família  $\text{PbSr}(\text{YCa})\text{CuO}$  esse comportamento semicondutor aparece em diversas composições, o que nos levou ao seu estudo e sua possível aplicação como um sensor de oxigênio.

A rota de síntese proposta na literatura foi repetida, porém, houve difusão do chumbo, o que nos levou a rotas alternativas à mencionada pelo autor supracitado. Encontramos uma rota ideal, sintetizamos um grupo de amostras para estudo, fizemos o estudo dos compostos por difração de raios-X e encontramos fases distintas da requerida, como, por exemplo, a fase  $\text{SrPbO}_3$ .

Fizemos um estudo da variação da concentração do Ca e a sua influência na formação da estrutura  $\text{PSYCCUO}$ , assim como estudamos os efeitos da atmosfera de sinterização (oxigênio e nitrogênio).

Caracterizamos as amostras utilizando difração de raios-Xe fizemos análises de condutividade eletrônica de superfície, usando o método das quatro pontas, em atmosfera e sob pressão de oxigênio (teste de sensor). Os resultados mostram que a amostra 1, tratada em atmosfera de oxigênio e cuja fase encontra-se acima, apresentou o melhor resultado dentre as demais.

**Palavras-chave:** perovskita, sensor, oxigênio.

---

## Abstract

Some superconducting ceramics exhibit a semiconducting behavior at temperatures above the critical temperature, which provides an opportunity to study their behavior in relation to electronic surface with the oxygen pressure. For compound to the family PbSr (YCa) CuO semiconducting behavior that appears in various guises, which led us to his study and its possible application as an oxygen sensor.

Gas sensors, especially oxygen sensors, are applied in very diverse areas of knowledge, and require control of several parameters in use, such as temperature, speed of response, among others. This makes the ceramics with perovskite structure large candidates for use as oxygen sensors.

The synthesis route proposed by Cava and coworkers was repeated, however, there was diffusion of lead, which led us to alternative routes to the author mentioned above. Find an optimal route we synthesized a group of samples, study the compounds by X-ray diffraction and found distinct phases of required, for example, in sample 1 whose stage was found in the highest percentage SrPbO<sub>3</sub>.

We checked the influence of Ca on the formation of structure PSYCCUO as well as the effects of sintering atmosphere (oxygen and nitrogen).

Finally, we analyzed the electronic conductivity of the surface, using the method of four points in the atmosphere and pressure of oxygen (test sensors). The results show that sample 1, treated in oxygen atmosphere and whose stage is up, showed the best result by reading us synthesize it another time and conduct a new test.

**Keywords:** perovskite, sensor, oxygen

**Resumo**

**Abstract**

<b>Capítulo 1 - Introdução</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2 – Fundamentação Teórica</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Estrutura do tipo perovskita simples</b>	<b>3</b>
<b>2.1.1. O arranjo dos íons nas cerâmicas</b>	<b>3</b>
<b>2.2. A estrutura do tipo perovskita</b>	<b>5</b>
<b>2.2.1. A estrutura perovskita simples</b>	<b>5</b>
<b>2.2.2. A estrutura perovskita dupla</b>	<b>7</b>
<b>2.2.3. A estrutura cristalina do tipo Perovskita da série                 Ruddlesden – Popper</b>	<b>8</b>
<b>2.3. A família PbSr(YCa)CuO</b>	<b>14</b>
<b>2.4. Propriedades elétricas das cerâmicas</b>	<b>21</b>
<b>2.4.1. Condutividade e Resistividade</b>	<b>21</b>
<b>2.4.2. Comportamento semicondutor</b>	<b>23</b>
<b>2.4.3. Semicondutividade em óxidos</b>	<b>25</b>
<b>2.5. Propriedades elétricas da família PbSr(YCa)CuO</b>	<b>26</b>
<b>2.6. O processo de reação de superfície</b>	<b>30</b>
<b>2.6.1. O mecanismo de adsorção</b>	<b>30</b>
<b>2.6.2. Energia de ativação e a Equação de Arrhenius</b>	<b>34</b>
<b>2.6.3. Sensores de gás</b>	<b>35</b>
<b>2.6.4. Sensores de oxigênio</b>	<b>38</b>
<b>2.6.5. Os efeitos da pressão de oxigênio na condutividade                 dos óxidos</b>	<b>39</b>
<b>2.6.6. Condutividade eletrônica de superfície</b>	<b>42</b>
<b>2.6.7. Sensores de oxigênio com estrutura perovskita</b>	<b>45</b>
<b>Capítulo 3 – Materiais e Métodos</b>	<b>49</b>
<b>3.1. Materiais e métodos.</b>	<b>49</b>

3.1.1. Síntese das cerâmicas com estrutura $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y}_x\text{Ca}_{1-x})\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ . . . . .	49
3.1.2. Caracterização das cerâmicas com estrutura $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y}_x\text{Ca}_{1-x})\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ . . . . .	51
3.1.3. Caracterização elétrica das cerâmicas com estrutura $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y}_x\text{Ca}_{1-x})\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ . . . . .	52
4. Capítulo 4 – Resultados e discussões . . . . .	55
4.1. Sinterização. . . . .	55
4.2. Avaliação da influência do elemento dopante (cálcio). . . . .	57
4.2.1. Propriedades estruturais das amostras 1, 2 e 3 . . . . .	57
4.2.2. Propriedades elétricas de superfície das amostras 1, 2 e 3 . . . . .	61
4.2.3. Propriedades elétricas de superfície das amostras 4, 5 e 6 . . . . .	64
4.2.4. Propriedades elétricas de superfície das amostras 4, 5 e 6 . . . . .	67
4.3. Avaliação da influência da atmosfera de sinterização . . . . .	68
4.3.1. Comparação entre as amostras 1 e 4; 2 e 5; 3 e 6. . . . .	68
4.4. Teste de Sensores . . . . .	70
Conclusões e Perspectivas . . . . .	76
Apêndice . . . . .	77
Referências . . . . .	78

## Capítulo 1 – Introdução

Os materiais cerâmicos com estrutura do tipo Perovskita apresentam diversas propriedades físicas devido às diversas disposições cristalográficas, variando de estruturas simples a mais complexas. Essa variedade no arranjo estrutural, bem como as possibilidades de substituição de íons na rede e a variação na concentração do ânion (geralmente oxigênio), tornam estes materiais de grande interesse científico e tecnológico.

As Perovskitas duplas, por exemplo, representa uma classe importante em relação à pesquisa, tanto na área de física do estado sólido, quanto na área de química do estado sólido. Podemos encontrar propriedades como magnetoresistência colossal no  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  [2], ou como substrato para filmes finos de materiais supercondutores, tais como os substratos de  $\text{LaBa}_2\text{HfO}_{5.5}$  [3] e  $\text{NdBa}_2\text{SbO}_6$  [4]. Outra área de interesse nas pesquisas é a utilização destas perovskitas duplas em catálise. Estas cerâmicas possuem o arranjo específico para os cátions B, o que pode ser de grande interesse no âmbito da catálise. Sendo assim, de acordo com a natureza do cátion, e seus respectivos estados de oxidação, temos as propriedades determinantes dos catalisadores, o que pode ser visto no caso do  $\text{A}_2\text{FeMoO}_6$ , onde A pode ser Ca, Sr e Ba [5].

Os materiais cerâmicos supercondutores apresentam, em sua maioria, essa estrutura. Existem diversos arranjos estruturais, tais como  $\text{YBaCuO}$ ,  $\text{CaLaBaCuO}$ ,  $\text{BiSrCa,CuO}$ ,  $\text{TlBaCaCuO}$ , todos eles supercondutores de alta temperatura. Existem diversas aplicações para esses materiais, sempre se valendo da resistividade nula, que em alguns equipamentos elétricos é sinônimo de eficiência máxima, como por exemplo, na aplicação em equipamentos de ressonância magnética nuclear (RMN), onde são gerados campos magnéticos de grande intensidade.

Descoberta em 1988, o composto da família  $\text{PbSr}(\text{YCa})\text{CuO}$  apresenta supercondutividade em diversas estequiometrias, e várias possibilidades de substituição do Ca no sítio do Y. Além do que, a quantidade de oxigênio no composto é fundamental para as propriedades físicas. Variações na quantidade de oxigênio podem tornar o composto supercondutor, semicondutor ou metálico, para certas temperaturas. Sendo assim, com

controle desse parâmetro no processo de síntese do material, podemos obter amostras para uma aplicação específica.

Após pesquisa na literatura, não encontramos estudos de aplicação de cerâmicas da família  $\text{PbSr}(\text{YCa})\text{CuO}$  em sensores de gás, o que nos motivou a fazer o estudo desses materiais cerâmicos como possíveis sensores de pressão de oxigênio, utilizando a alterações de condutividade de superfície como fonte de medida.

Inicialmente, dividimos o trabalho de pesquisa em duas etapas: 1º sintetizar a amostra e caracterizá-la, 2º realizar medidas de condutividade elétrica de superfície utilizando o método das quatro pontas, medindo a condutividade com e sem a presença de oxigênio (teste de sensor).

Sendo assim, o capítulo 2 traz a fundamentação teórica a respeito do material, suas propriedades de estrutura, elétrica e sua caracterização por meio de difração de raios-X.

O capítulo 3 apresenta de que forma a amostra foi preparada, os testes preliminares para se obter, dentre outras, a melhor amostra, escolhendo assim a rota de síntese. Este capítulo mostra ainda os parâmetros utilizados para a caracterização do material.

O capítulo 4 traz os resultados obtidos, sempre com sua respectiva discussão em cada tópico, as comparações entre as diferentes estequiometrias sintetizadas, além de comparações entre as amostras com relação aos resultados de condutividade elétrica de superfície e os testes em atmosfera de oxigênio.

Por fim, o capítulo 5 – Conclusões e Perspectivas – revela as perspectivas geradas com os resultados obtidos e discutidos, discussão sobre os melhores resultados, limitações deste trabalho e a projeção para futuros trabalhos.

## Capítulo 2 – Fundamentação Teórica

Este capítulo trata de pastilhas cerâmicas com estrutura perovskita da família  $\text{PbSr}(\text{YCa})\text{CuO}$ . Inicialmente, será apresentada a fundamentação teórica sobre as cerâmicas perovskitas, algumas características estruturais, uma breve revisão sobre as propriedades elétricas das cerâmicas, especialmente as da família conhecida como PSYCCO, (abreviação devido aos elementos Pb, Sr, Y, C, Cu e O), e por fim, uma revisão sobre o mecanismo de reação de superfície, a utilização de óxidos como sensores, e sensores de gases, em especial, sensores de oxigênio.

### 2.1 Introdução

#### 2.1.1. O arranjo dos íons nas cerâmicas

Quando átomos se combinam para formar sólidos, seus elétrons exteriores entram em novos estados, os quais internos aos orbitais, permanecendo assim em configurações de baixa energia ao redor dos núcleos [1].

As posições dos átomos na estrutura são determinadas pelas forças existentes entre eles. Em materiais iônicos, por exemplo, a primeira influência (e a mais forte) é a carga iônica que conduz íons de sinal elétrico semelhante até onde se tenha as mais baixas energias. Isso ocorre quando os íons estão distantes entre si, ou se possível, e de preferência, com íons de sinais opostos entre eles. A segunda influência é o efeito relativo do tamanho dos íons, os quais governam a maneira de se empacotarem e que claramente determina a estrutura cristalina.

Finalmente, há forças de ‘troca’ mecânico – quânticas, fundamentalmente de origem eletrostática, e consistem na atração e repulsão existente entre os elétrons exteriores e os íons vizinhos, que podem ter uma influência significativa na configuração. Em cristais ligados covalentemente, os elétrons exteriores são compartilhados entre átomos vizinhos e as forças de troca são determinantes na estrutura cristalina. Há muitos estados intermediários entre

ligações covalentes e iônicas, e combinações de ambas as formas são comuns em cerâmicas, particularmente nos silicatos.

O tamanho iônico é determinado a partir das distâncias entre os centros dos íons em diferentes combinações e é aproximadamente constante para um determinado elemento, em uma extensa gama de combinações, levando em conta a carga do íon e o número de vizinhos próximos com cargas opostas (o número de coordenação).

O raio iônico, característica fundamental na formação dos sólidos, como mencionado anteriormente, sofre efeitos de diversas formas, sendo que um deles está relacionado ao número atômico ( $Z$ ). Neste caso, o raio iônico (identificado aqui por  $r_J$ , onde o subscrito  $J$  indica o número de coordenação) aumenta a medida que  $Z$  aumenta. Isto pode ser visto comparando  $\text{Sr}^{+2}$  ( $Z = 38$ ,  $r_6 = 116$  pm) com  $\text{Ca}^{+2}$  ( $Z = 20$ ,  $r_6 = 100$  pm). No entanto, para  $Z > 56$ , a “contração lantanídea” reduz fortemente o efeito da carga nuclear. Por exemplo, ambos  $\text{Nb}^{+5}$  ( $Z = 41$ ) e  $\text{Ta}^{+5}$  ( $Z = 73$ ) têm  $r_6 = 64$  pm. Verifica-se também que o número de coordenação altera  $r_J$ , como podemos verificar no caso do Ca. Para  $\text{Ca}^{+2}$ , temos  $r_8 = 112$  pm, enquanto que  $r_{12} = 135$  pm, ou seja, o raio iônico aumenta com o número de coordenação. Por fim, o raio decresce quando a carga positiva aumenta como ocorre, por exemplo, no Pb. Para  $\text{Pb}^{+4}$  temos  $r_6 = 78$  pm, e para  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $r_6 = 118$  pm.

A estrutura dos óxidos pode ser visualizada em um arranjo ordenado de cátions onde os íons  $\text{O}^{2-}$  podem substituir ou ocupar interstícios entre esses cátions. Geralmente, é verificado que redes de ânions acomodarão cátions de grande tamanho de maneira mais rápida do que cátions de tamanho reduzido [1]. A tolerância geral para íons de grande tamanho é compreensível com base na idéia de que o aumento resultante da distância entre os ânions reduz a energia eletrostática devido à força repulsiva entre as cargas.

Os íons de oxigênio são mais empacotados nas estruturas hexagonais e cúbicas de empacotamento fechado (close packing). Estas estruturas são idênticas em até duas camadas adjacentes, mas uma terceira camada pode ser somada de duas maneiras: a primeira com os íons adicionados verticalmente sobre a camada da base (empacotamento hexagonal), ou, numa segunda forma, com eles relativamente deslocados a ambas as camadas mais baixas (empacotamento cúbico) [1]. Assim, a seqüência das camadas pode ser definida como ab, ab,..., etc. no caso hexagonal, e como abc, abc,..., etc. no caso cúbico. Ambas as estruturas com empacotamento fechado contêm os mesmos dois tipos de interstícios, isto é, octaedros

cercados por seis ânions e tetraedros cercados por quatro ânions. As razões dos raios dos interstícios para raios dos ânions são 0.414 (no caso do octaedro) e 0.225 (no caso do tetraedro), de forma que no caso de redes de  $O^{2-}$ , os raios dos dois interstícios são 58 pm e 32 pm.

Na perovskita ( $CaTiO_3$ ) e seus isomorfos como  $BaTiO_3$ , por exemplo, os íons alcalinos de terra-rara grandes substituem os íons  $O^{2-}$  na rede de ânions e os íons  $Ti^{+4}$  ocupam todos os interstícios do octaedro que só é rodeado por íons  $O^{2-}$ , isto é, nenhum íon  $Ti^{+4}$  é imediatamente adjacente a cátions divalentes.

A partir deste arranjo de íons na formação da estrutura, podemos encontrar a estrutura conhecida como estrutura perovskita e suas formas secundárias. Estas estruturas são a base para diversos materiais, inclusive as cerâmicas supercondutoras de alta temperatura, como os sistemas  $YBaCuO$ ,  $CaLaBaCuO$ ,  $BiSrCaCuO$  e  $PbSr(YCa)CuO$ , sendo este último o nosso objeto de interesse.

## 2.2. A estrutura do tipo Perovskita

### 2.2.1. Estrutura Perovskita Simples (PS)

Descoberto em 1830 pelo geólogo Gustav Rose, o mineral perovskita<sup>1</sup> apresenta uma estrutura que é protótipo para diversos minerais.

A estrutura simples (ou simplesmente estrutura **PS**) é protótipo para diversos sólidos do tipo  $ABX_3$ , onde **A** e **B** representam cátions metálicos, e **X** representa um ânion não metálico (geralmente oxigênio). As figuras abaixo apresentadas as estruturas considerando a origem dos eixos no vértice do cubo.

A figura 1 apresenta o cátion **B** nos vértices do cubo coordenado por 6 ânions **X**, e o cátion **A** no centro do cubo coordenado por 12 ânions.

---

<sup>1</sup> O nome perovskita vem da homenagem prestada pelo Geólogo Gustav Rose ao mineralogista russo Count Lev A. von Perovski.

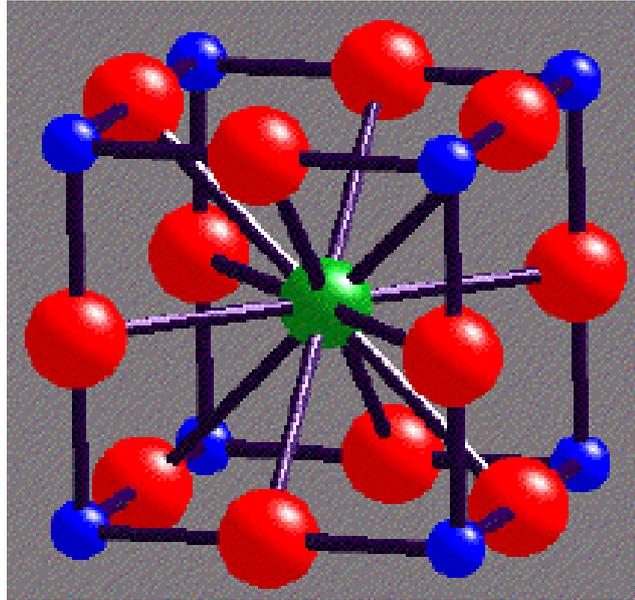


Figura 1- Estrutura Perovskita simples (PS) do BaTiO<sub>3</sub> com o íon B na origem.

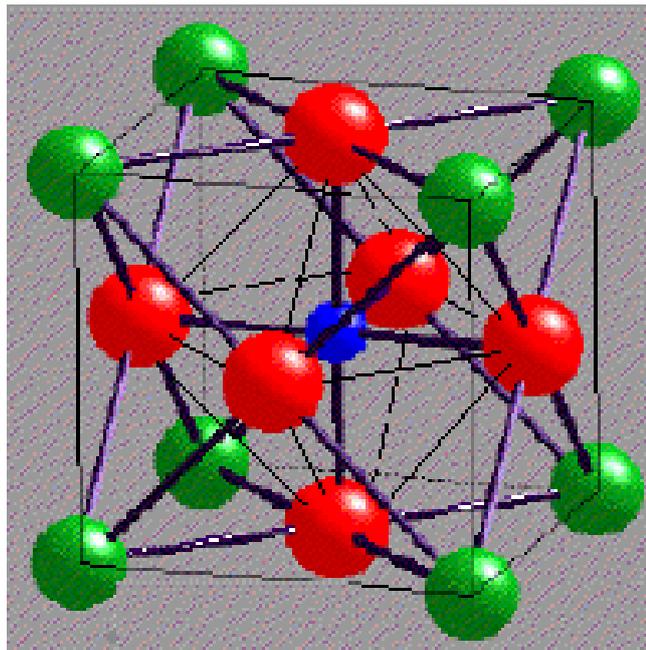


Figura 2- Estrutura Perovskita simples do BaTiO<sub>3</sub> com o íon A na origem.

O cátion **A** possui raio iônico maior e é geralmente um metal alcalino ou alcalino terroso, e ocupa, na estrutura, um sítio octaédrico sendo rodeado por 12 ânions **X**, ou seja, número de coordenação correspondente a 12, como mencionado anteriormente. O cátion **B** tem menor raio iônico e é geralmente um metal de transição, ocupando um sítio octaédrico e com número de coordenação 6. Esses cristais possuem grande flexibilidade com relação aos seus parâmetros de rede, a cela unitária respeita a simetria de espaço de grupo  $Pm3m$ , e a soma dos

íons **A** e **B** deve ser seis, o qual pode ser atingido de diversas formas, por exemplo, na forma de óxidos mistos ( $A(B_{0.5}B'_{0.5})O_3$ ) ou como nas estruturas simples apresentadas na tabela 1 abaixo.

Tipo	Exemplo	Ion <b>A</b>	Ion <b>B</b>
$A^{3+}B^{3+}O_3^{2-}$	$La^{3+}Al^{3+}O_3^{2-}$	Sm, Nd, Ce, La, Y, Gd, Dy, Ho, Er, Eu, Pr.	Al, Ga, Cr, Fe, In, Ni, V, Co, Sc.
$A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$	$Ca^{2+}Ti^{4+}O_3^{2-}$	Ca, Cd, Sr, Pb, Ba, Mn, Fe, Zn, Mg.	Mn, Ti, Sn, Zr, Ce, Th.
$A^+B^{5+}O_3^{2-}$	$K^+Nb^{3+}O_3^{2-}$	K, Li.	Nb.
$B^{6+}O_3^{2-}$	$Re^{6+}O_3^{2-}$	-	Re, W.

Tabela 1 - Óxidos com estrutura PS [2].

Porém, as estruturas perovskitas podem se apresentar em sua forma complexa, cujas formas mais comuns são:  $A_2B'B''O_6$  e  $A_3B'_2B''O_9$ . Estas formas serão descritas com maiores detalhes no tópico a seguir.

### 2.2.2. Estrutura do tipo perovskita dupla

Esta subclasse de óxidos do tipo perovskita é chamada de “perovskitas duplas” e tem como representação a fórmula  $A_2B'B''O_6$ . Essa forma tem como característica íons  $B''$  substituindo aleatoriamente 50 % das posições dos íons  $B'$  e o parâmetro de rede ter o dobro do comprimento do parâmetro de rede da perovskita simples. A substituição dos íons  $B'$  deixa de ser aleatória à medida que o tratamento térmico é condicionado a certos valores, dependendo dos íons envolvidos. Isto leva à formação da chamada “superestrutura”. Quando o ordenamento das posições dos íons, citados acima, é perfeito, uma sub-estrutura do mesmo tipo do NaCl é observada na sub-rede B. A figura 3 apresenta a estrutura da perovskita dupla  $Sr_2FeMoO_6$ , onde as esferas de cor verde (íons de maior raio iônico) representam íons  $Sr^{+2}$ , as esferas de cor azul (íons localizados nos vértices da figura) representam íon  $Fe^{+2}$ , as esferas de cor laranja (íons localizados no centro das arestas laterais) representam íons  $Mo^{+6}$ , e os íons de cor cinza (íons de menor raio iônico) representam íons  $O^{2-}$ .

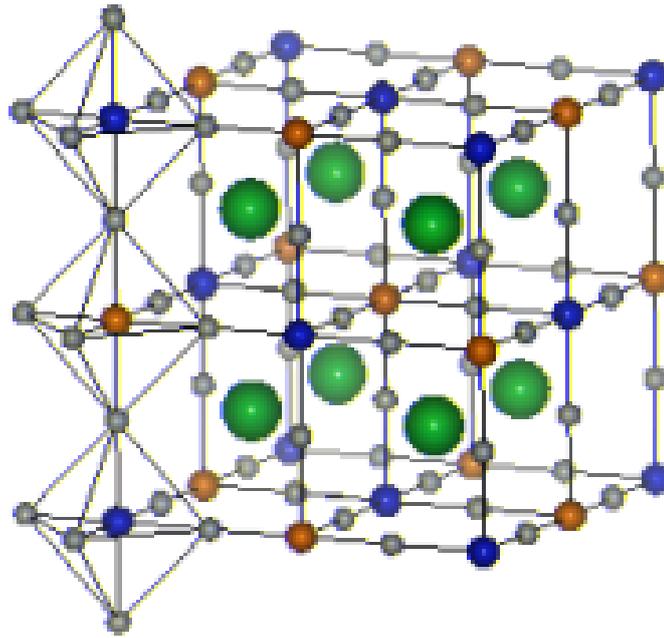


Figura 3 - Estrutura cristalina da perovskita dupla  $Sr_2FeMoO_6$ .

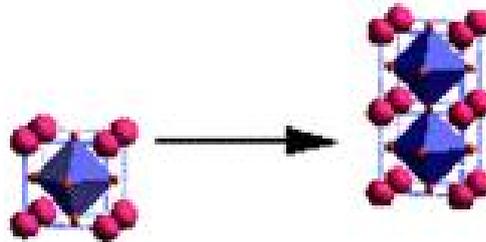
As perovskitas duplas representam um classe importante em relação a pesquisa, tanto na área de física do estado sólido, quanto na área de química do estado sólido. Podemos encontrar propriedades como magnetoresistência colossal no  $Sr_2FeMoO_6$  [2], ou como substrato para filmes finos de materiais supercondutores, tais como os substratos de  $LaBa_2HfO_{5.5}$  [3] e  $NdBa_2SbO_6$  [4].

Outra área de interesse nas pesquisas é a utilização destas perovskitas duplas em catálise. Estas cerâmicas possuem o arranjo específico para os cátions B, o que pode ser de grande interesse no âmbito da catálise. Sendo assim, de acordo com a natureza do cátion, e seus respectivos estados de oxidação, temos as propriedades determinantes dos catalisadores, o que pode ser visto no caso do  $A_2FeMoO_6$ , onde A pode ser Ca, Sr e Ba [5].

### 2.2.3. Estrutura cristalina do tipo Perovskita da série Ruddlesden – Popper

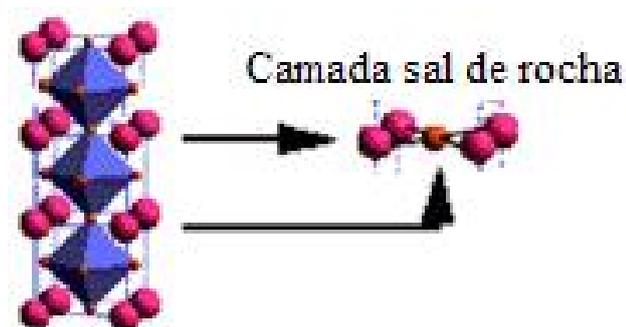
Existem duas formas de se construir a célula unitária de uma perovskita complexa a partir de estruturas perovskitas simples (PS). A forma de empilhamento dessas estruturas determina a fase final da perovskita complexa.

A primeira forma de empilhamento consiste em adicionar uma **PS** por sobre outra. O processo pode ser visto na figura 4 abaixo.



**Figura 4 - Empilhamento de perovskitas simples (PS) para formação da estrutura complexa.**

Por este processo, o plano que contém os íons A e X (plano A-X), existente entre as duas estruturas **PS**, tem um arranjo atômico de uma estrutura cristalina do tipo sal de rocha, sendo chamada de camada sal de rocha ou camada **SR**. A figura 5 apresenta essa camada.



**Figura 5 - Camada ou plano sal de rocha. Plano localizado entre as estruturas PS.**

Outra forma de se empilhar as perovskitas é colocar a segunda estrutura simples com a base deslocada em relação à primeira estrutura simples, ou seja, com arestas deslocadas  $a/2 + b/2$ . A figura 6 apresenta esta forma de empilhamento.



Figura 6 - Empilhamento com deslocamento entre blocos de perovskitas simples.

Quando a célula unitária da perovskita é formada por este caminho, a estrutura formada é conhecida como série Ruddlesden – Popper, e as camadas que compõe a junção entre os blocos de perovskitas simples formam blocos conhecidos como sal de rocha ou blocos **SR**. A figura 7 apresenta o bloco sal de rocha formado a partir da junção de três blocos de perovskitas simples. Essa estrutura pode ser considerada como um empilhamento na seqüência **SR – PS – SR – PS**.

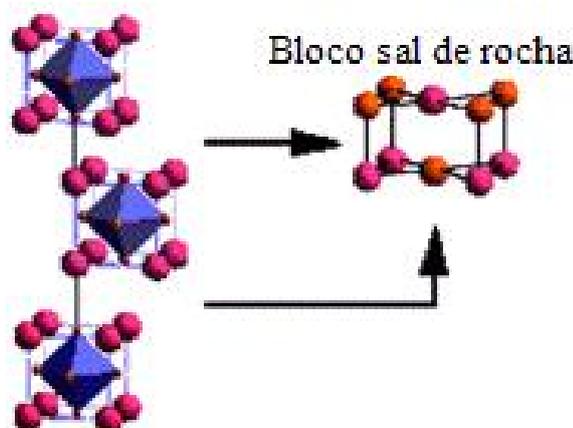


Figura 7 - Bloco formado a partir do empilhamento entre estruturas PS deslocadas entre as faces.

De acordo com Beznosikov e Aleksandrov [6] a fórmula geral da série Ruddlesden-Popper (**RP**) pode ser escrita como  $A_{n-1}A'_2B_nX_{3n+1}$ , onde  $A$ ,  $A'$  e  $B$  são cátions,  $X$  é um ânion, e  $n$  é o número de camadas do octaedro formado por  $B$ , sendo este coordenado por ânions  $X$  no empilhamento tipo perovskita. A fase hipotética tetragonal e as possíveis estruturas são apresentadas na figura 8.

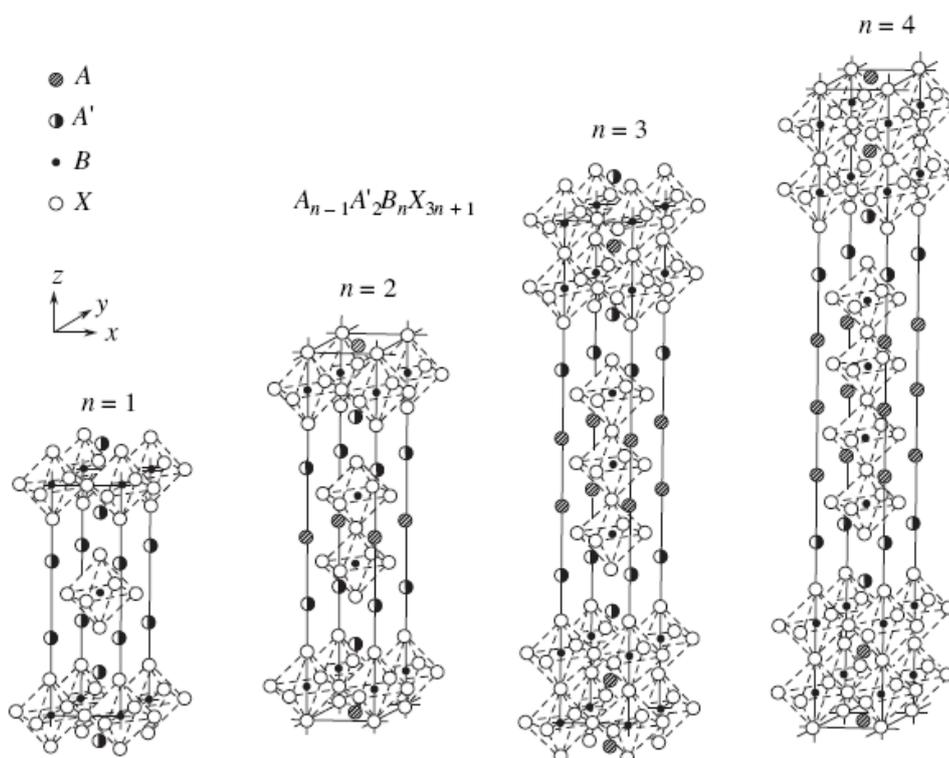


Figura 8 - Série Ruddlesden - Popper para  $n$  variando de 1 a 4 [11].

Os cátions  $A$  são caracterizados por coordenação aniônica cubo-octaédrica com número de coordenação  $n = 12$  e são mais internos neste tipo de empilhamento. Os cátions  $A'$  (com número de coordenação igual a 9) estão localizados nos contornos do empilhamento com uma camada de bloco intermediário. Já os cátions  $B$ , estão localizados dentro dos octaedros, pirâmides ou quadrados.

Estas fases são conhecidas como “closest successors” das estruturas perovskitas. A partir disto, várias redes cristalinas com este tipo de empilhamento, contendo octaedros, podem ser encontradas, como mostra a figura 8. No entanto, para uma composição deficiente de ânions, a figura 9 apresenta algumas características desta fase Ruddlesden-Popper.

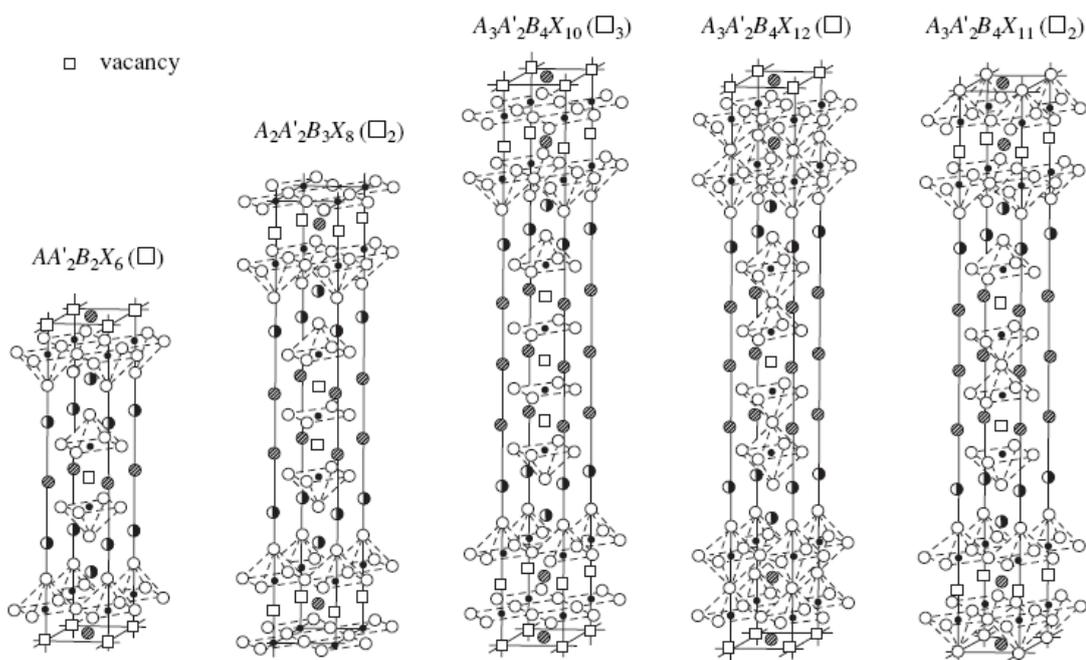


Figura 9 – Estruturas RP deficientes de ânions X [11].

As cinco fases apresentadas na figura 9 são hipotéticas e representam combinações dos empilhamentos do tipo perovskita como apresentado anteriormente. Três tipos dessas estruturas foram encontrados em compostos reais com a composição  $AA'_2B_2X_6$ ,  $A_2A'_2B_3X_8$  e  $A_3A'_2B_4X_{12}$  [7]. Não há registro até o momento das fases representativas  $A_3A'_2B_4X_{10}$  e  $A_3A'_2B_4X_{11}$ .

As estruturas **RP** deficientes de ânions  $X$  são muito comuns nos supercondutores de alta temperatura, conhecidos como HTSC<sup>2</sup>. No caso dos HTSC's, os ânions em questão são oxigênio, assim como os cátions  $B$  são usualmente cobre. Para um caso extremo onde o número de camadas seja infinito, no empilhamento responsável pela formação da série **RP**, e para o caso onde exista baixo conteúdo de oxigênio, o número de coordenação do Cu muda de 6 para 4, produzindo fatias planas e quadradas. Devido à mesma deficiência, o número de coordenação do cátion  $A$  muda de 12 para 8.

Em apenas uma camada da fase **RP**, os cátions  $A$  ocupam uma posição cristalográfica no contorno entre o empilhamento do tipo perovskita e a camada em bloco. Portanto, a fórmula

<sup>2</sup> A sigla HTSC vem de High Temperature Superconductor que significa supercondutor de alta temperatura.

geral dos compostos com  $n = 1$  podem ser escritos numa forma mais conveniente como  $A_2^I BX_4$  ou  $A_2 BX_4$ .

As fases **RP** de maior simetria tetragonal (simetria de grupo espacial  $I4/mmm$ ) contêm duas fórmulas unitárias por célula unitária. A fórmula de coordenação dos compostos de uma camada é escrita como  $A_2^{IX} B^{VI} X_4$  [6]. Alguns compostos são caracterizados pela perda de simetria da estrutura. Em alguns cristais, onde o tamanho do raio do cátion  $B$  ( $R_B$ ) excede o tamanho da vacância aniônica ( $R_B > 0,41 R_X$ ), o decréscimo da temperatura pode dar origem a transições de fase estrutural.

Em estruturas conhecidas como “cupretos”, tais como  $Nd_2CuO_4$  (Simetria de grupo espacial  $I4/mmm$ ), o cobre é localizado nos quadrados aniônicos, e os cátions  $A$  são usualmente trivalentes, formando uma camada intermediária como as estruturas do tipo  $CaF_2$ . Assim, as fases de **RP** nesses óxidos são muito prováveis se a valência de cátion for  $A = +1$  ou  $+2$ . Se a valência do cátion é igual a  $+3$ , ou excede  $+3$ , a estrutura do mesmo tipo dos cupretos é formada com a coordenação quadrada de cátions  $B$ .

A diferença entre as estruturas de duas camadas e as estruturas de uma camada se dá no seguinte aspecto: O cátion  $A$  em  $A_2 BX_4$  tem o número de coordenação igual a 9 e tem só uma posição para todos os cátions  $A$ . Considerando que em  $A_3 B_2 X_7$ , o cátion  $A$  tem duas posições diferentes na célula unitária, uma com o número de coordenação  $c.n._A = 9$  (isto é, igual ao da célula unitária de uma camada), cheio com cátions localizados no limite entre a pilha (proveniente do empilhamento) e o bloco de camadas, outra com o número de coordenação  $c.n._A = 12$ , situados dentro do empilhamento do tipo perovskita. Isto significa que em tal estrutura, as posições com número de coordenação  $c.n._A$  podem ser ocupados somente com cátions maiores e que a estrutura pode conter dois diferentes cátions  $A$ . Então, a fórmula geral da combinação de compostos de duas camadas deveria ser escrita como  $AA'_2 B_2 X_7 = [A^{XII} A_2^{IX} B_2^{VI} X_7]$ . Em estruturas de uma camada, os ânions podem preencher duas posições cristalográficas com  $(c.n.)_X = 6$ , mas com posições diferentes de cátions circunvizinhos. Nas estruturas de duas camadas, há três posições aniônicas com seis cátions circunvizinhos, mas as posições deles também são diferentes. Isto provê as condições anteriores para a formação destas estruturas em cristais com uma deficiência em ânions.

Quando  $n = 3$  na fórmula geral da série **RP**, cátions  $A$  também têm duas possíveis posições com número de coordenação 12 e 9. A fórmula de coordenação tem a forma

$[A_2^{XII}A_2^{IX}B_3^{VI}X_{10}]$ . Cátions B têm duas posições octaédricas e os ânions têm quatro posições. Com isso, existem maiores possibilidades para variação de composição.

As fases de **RP** são formadas se as posições dos cátions *A* forem ocupadas com os cátions maiores. Isto significa que estes cátions devem ter as valências +1 e +2.

### 2.3. A família **PbSr(YCa)CuO**

Descoberto em 1988, por Cava e colaboradores [8], os compostos da família **PbSr(YCa)CuO** apresentam supercondutividade para algumas variações de sua composição. Por exemplo, a estequiometria  $Pb_2Sr_2LnCu_3O_{8+\delta}$  (com  $\delta = 0$  e Ln representando os elementos da série dos lantanídeos) não apresenta propriedade supercondutora, embora sejam observadas pequenas quantias de supercondutividade (1% ou menos) em materiais desta estequiometria preparados por “quench” (tratamento térmico sob atmosfera de nitrogênio). Ainda segundo os autores, amostras do pó de  $Pb_2Sr_2YCu_3O_{8+\delta}$  com grandes valores de  $\delta$  não apresentam supercondutividade. Já cristais do pó de  $Pb_2Sr_{2+x}Ln_xCu_3O_{8+\delta}$  são supercondutores com temperaturas de transições entre 10 e 70 K. O intervalo das temperaturas Curie ( $T_c$ ) observado, sugere uma relação complexa e interessante entre  $T_c$ ,  $\delta$  e a razão Sr/Ln.

Ainda de acordo com Cava e colaboradores, a não supercondutividade pode estar associada a não homogeneidade em conteúdo de oxigênio ou distribuição de Sr/Ln. Esta família possui um intervalo notável de conteúdo de oxigênio possível para combinações. O composto com estequiometria  $Pb_2Sr_2YCu_3O_{8+\delta}$ , para  $\delta = 0$ , por exemplo, pode ser oxidado por aquecimento em atmosfera de  $O_2$  a temperaturas abaixo de 500 °C durante tempos curtos (2 - 4h), para valores de  $\delta$  de aproximadamente 1.6, retendo a mesma estrutura básica do cristal. Foi observado também, valores tão grandes quanto  $\delta = 1.8$  para compostos com estequiometria  $Pb_2Sr_2Y_{0.75}Ca_{0.25}Cu_3O_{8+\delta}$ . A oxidação em temperaturas maiores que 500 °C, ou por períodos mais longos de reação, geralmente resulta na formação da estrutura perovskita básica  $SrPbO_3$ .

Zandbergen e colaboradores [9] mostraram que a oxidação preenche rapidamente as vacâncias nas camadas de Cu, acima da temperatura de 400 °C, tornando o  $\delta$  com valores entre 1.6 e 1.8. Porém, quando o tratamento térmico é feito em temperaturas de 870 °C, o  $\delta$  irá aumentar para 2.5, o que indica a mudança na valência do Pb de +2 para +4, e que todo o Cu

têm valência +2. O autor ainda afirma que tratamentos acima de 870 °C pode resultar em composições do tipo  $\text{Sr}_{2-x}(\text{Y}, \text{Ca}, \text{Pb})_x\text{Pb}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  e  $\text{SrPbO}_3$ .

Difratogramas de raios-X indicam que as novas fases têm uma célula unitária ortorrômbica a qual é baseada em uma estrutura perovskita de multicamadas (estrutura do tipo **RP**). O padrão de raios X característico para o protótipo do composto  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_8$  é apresentado na tabela 2. A célula mais simples é consistente com um padrão de raios X de uma estrutura de corpo centrado, com parâmetros de rede  $a = 5.40$ ,  $b = 5.43$ , e  $c = 15.74$  Å.

Difratograma de raios X característico para $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_8$								
<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I/I<sub>0</sub></i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I/I<sub>0</sub></i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I/I<sub>0</sub></i>
001	15,74	7	021	2,677	7	027, 207	1,730	1
002	7,87	3	201	2,662	7	224	1,722	2
003	5,25	2	006	2,623	6	130	1,717	2
004	3,94	10	023	2,412	1	310, 131	1,708	3
110	3,831	11	203	2,401	1	311	1,699	2
111	3,722	24	024	2,236	2	225	1,636	3
112	3,444	1	204	2,227	1	133	1,632	3
005	3,148	11	116	2,164	11	313	1,625	1
113	3,094	11	025	2,057	12	028	1,593	11
114	2,745	100	008	1,967	10	208, 119	1,591	11
020	2,717	43	220	1,915	7	134	1,574	18
200	2,701	43	118, 009	1,750	25	314	1,568	14

Tabela 2 – Raios X característico do composto  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_8$  [13].

O modelo de uma célula ortorrômbica para o composto dá um ajuste excelente ao padrão de difração mencionado na tabela 2, mas, um sugestivo pico na reflexão 314 (ver tabela 2) indica que a verdadeira simetria pode ser monoclinica. Embora os parâmetros de rede para esta família de combinações sejam bem parecidos aos informados para  $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  [9], as estruturas cristalinas são bastante diferentes. Investigações de microscopia eletrônica indicam que para alguns cristais, reflexões fracas (porém, bem definidas) estão presentes e violam o modelo de corpo centrado.

De acordo com Zandbergen e colaboradores [10], foram verificados vários defeitos de empilhamento, em um estudo de microscopia eletrônica de alta resolução do composto  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ . Estes defeitos foram caracterizados como lamelas simples de  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)_n\text{Cu}_{2+n}\text{O}_{6+2n+\delta}$  com  $n = 0$  ou  $n = 3$ . Este resultado sugere a existência de séries nas quais as espessuras do bloco perovskita, intercalada entre as camadas triplas PbO-Cu-

PbO, pode ser variada, tendo assim a fórmula geral  $\text{Pb}_2(\text{Sr}_{1-x/2}\text{A}_{x/2})_{2+n}\text{Cu}_{2+n}\text{O}_{6+2n+\delta}$ , onde  $n$  fornece o número de duplas camadas de  $\text{CuO}_2\text{-A}$  no bloco perovskita. Analisando os resultados de Cava e colaboradores [8], Zandbergen e colaboradores verificaram que a relação  $(b - a)/b$  para compostos com  $n = 0$  são muito maiores do que nos compostos com  $n = 1$ . Valores típicos da relação  $(b - a)/b$  estão entre 0.0163 e 0.0056, respectivamente. Estas diferenças, relativamente grandes, sugerem que o desvio ortorrômbico é devido a uma distorção na camada tripla  $\text{PbO-Cu-PbO}$ , porque a diferença entre o eixo  $a$  e o  $b$  decresce com o aumento da espessura do bloco perovskita. A comparação entre as imagens de alta resolução experimentais com os resultados de Cava e colaboradores, ou seja, imagens calculadas de  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_{0.5})\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ , sugere que a divergência do centrimento do corpo é causada por uma ordenação nas camadas de  $\text{PbO}$ . Isto está de acordo com a suposição de que o bloco  $\text{PbO-Cu-PbO}$  é responsável pela divergência de simetria de tetragonal.

Segundo S. H. H. Naqvi e I. W. Boyd [11], a estrutura tem um eixo  $c$  que se estende em camadas sucessivas de  $-\text{A-CuO}_2\text{-SrO-PbO-CuO}_\delta\text{-PbO-SrO-CuO}_2\text{-A}$  - e é mais complexa que os recentes materiais conhecidos, isto, devido à uma camada intermediária. Esta camada intermediária é uma combinação do tipo  $\text{TiO}$  encontrado em compostos baseados em  $\text{Ti}$  e camadas de  $\text{CuO}_\delta$  encontradas na família 123 dos compostos [9]. Nestas camadas da fase 2213, o  $\text{Pb}$  está em um estado divalente e o oxigênio não estequiométrico tem um valor de  $\delta = 0$  no estado supercondutor. Ainda de acordo com os autores S. H. H. Naqvi e I. W. Boyd, a síntese da fase 2213 não pode ser feita por reação em estado sólido de uma etapa apenas, devido ao fato de que a oxidação da estrutura em temperaturas da ordem de  $900^\circ\text{C}$  produz a estrutura perovskita  $\text{SrPbO}_3$ . Isto foi previsto por Cava e colaboradores, e foi sugerida a síntese em atmosfera de  $\text{N}_2$  em 1% de  $\text{O}_2$ .

O difratograma de raios-X da fase 2213, para diferentes rotas de síntese (figura 10), indica a presença das fases  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ ,  $\text{Y}_2\text{SrO}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{PbO}_4$ , além de impurezas e fases não identificadas.

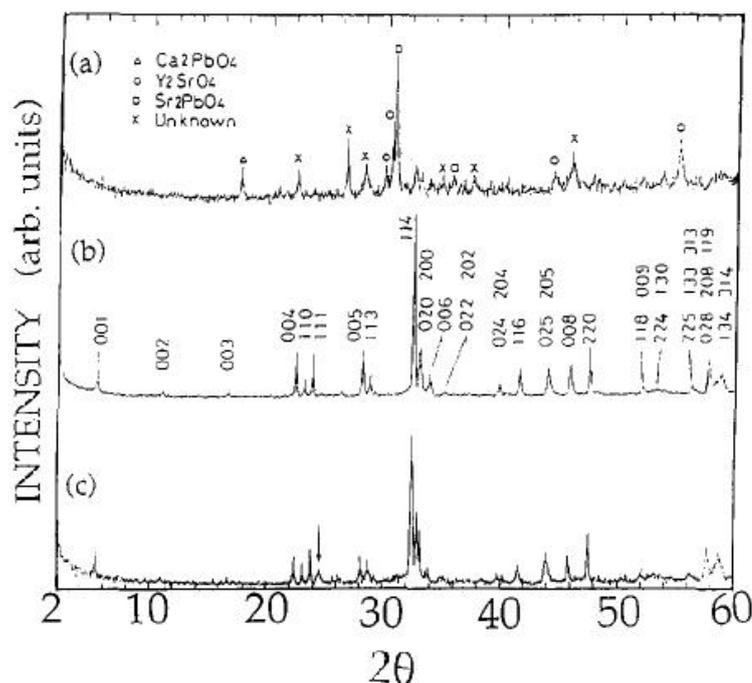


Figura 10 – Difratoograma de raios-X da amostra em forma de pó. (a) Amostra sinterizada a 900 °C por 2 h em atmosfera de 1% de O<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>, e submetida a um quenching. (b) Mesmo tratamento que a amostra citada em (a), porém, submetido a novo tratamento a 750 °C por mais 12 h. (c) Amostra sinterizada a 500 °C, em atmosfera de nitrogênio, por 12 h [11].

A estrutura com fase 2213 (Pb<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) também foi analisado através da técnica de difração de nêutrons [12] e confirma as características estruturais gerais determinadas por difração de raios X. O material tem simetria pseudo-tetragonal, mas é ortorrômbica (grupo espacial *Cmmm*) com parâmetros de rede  $a = 5.3933 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.4311 \text{ \AA}$  e  $c = 15.7334 \text{ \AA}$ . A distorção da simetria ortorrômbica destes materiais é originada, como mencionado anteriormente, do desordenando no plano a-b dos átomos de oxigênio das camadas de PbO, na posição geral (0,0,z) do grupo espacial com  $x = 0.275 \text{ \AA}$  e  $y = 0.402 \text{ \AA}$ . Esta desordem é devida ao par de elétrons associados ao cátion Pb<sup>+2</sup> que repele os átomos de oxigênio nas camadas de PbO, longe da posição simétrica dele, levando assim à distorção ortorrômbica. A figura 11 apresenta o empilhamento da estrutura Pb<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

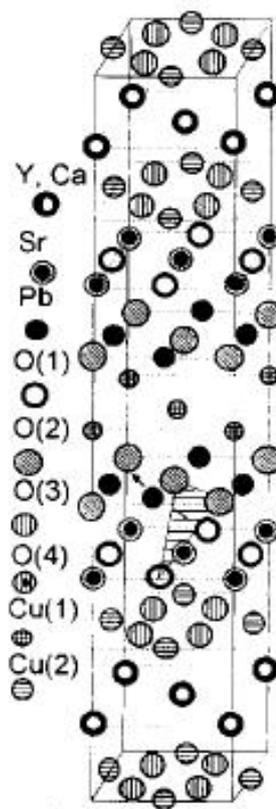


Figura 11 - Empilhamento da estrutura  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_8$  (fase 2213) [11].

Foi verificado também que a estrutura  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_{9.47}$  contém oxigênio desordenado em diferentes camadas e o nível de desordem é mais alto que na estrutura  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_8$ , fato este devido à oxidação do íon  $\text{Pb}^{+2}$  para  $\text{Pb}^{+4}$ . Durante o refinamento estrutural (tratamento térmico sob atmosfera controlada) a incorporação de oxigênio em excesso conduz a valores de até  $\text{O}_{9.47}$ . Na realidade, o oxigênio em excesso também induz mudanças na coordenação de todos os cátions. Porém, somente Pb e Cu (I) realizam estas mudanças implicando um aumento do número de oxigênios vizinhos.

A base da estrutura inclui planos infinitos de pirâmides de  $\text{CuO}_5$  separadas por átomos de terra rara octa-coordenados, fato comum aos supercondutores baseados em cobre. As distâncias entre as ligações cobre-oxigênio em um plano são da ordem de  $2.3 \text{ \AA}$ , o que é bem parecido com o que foi observado no supercondutor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [12]. Os únicos componentes estruturais para a nova classe de materiais são os planos  $\text{PbO-CuO}_8\text{-PbO}$  apresentado no centro da figura 12.

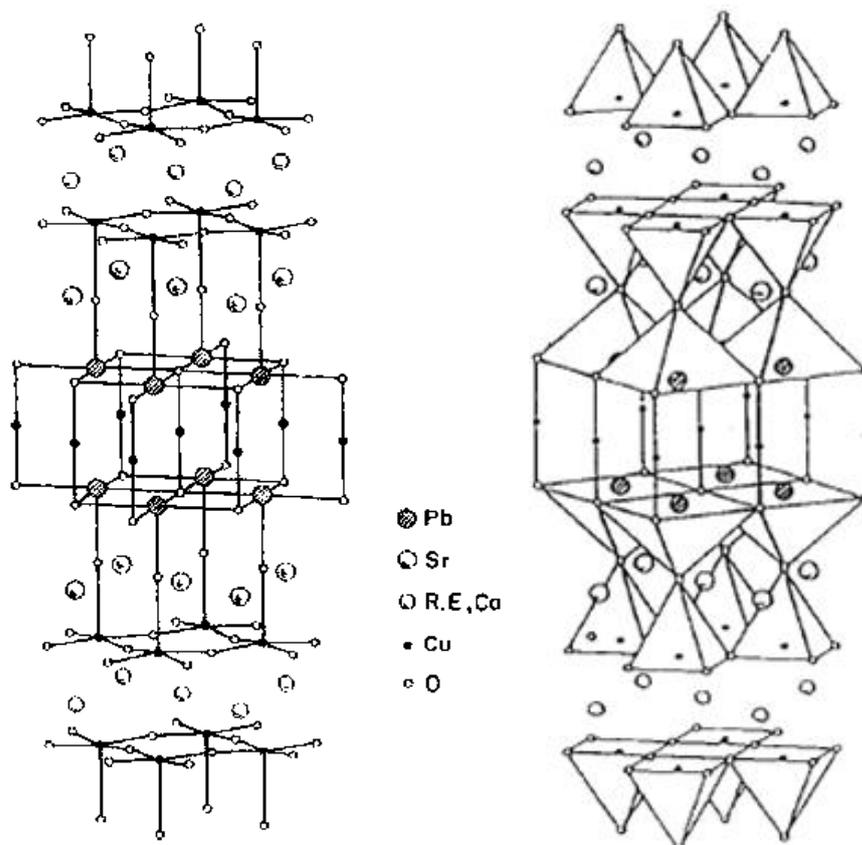


Figura 12 – Representações da estrutura  $\text{PbSr(R.E)CuO}$ , onde R.E consiste em íons de terra rara, podendo o mesmo ser substituído por Ca. [12].

Para  $\delta = 0$ , o Pb tem uma coordenação piramidal quadrado-plana distorcida compartilhando suas extremidades com pirâmides adjacentes. As pirâmides de  $\text{PbO}_5$  estão separadas por uma única camada de cobre que, para  $\delta = 0$ , está livre de oxigênio e mostra uma coordenação O-Cu-O característica de  $\text{Cu}^{+1}$  (Cu-O distanciam  $\sim 1,8 \text{ \AA}$ ). Este fato também foi observado em um não supercondutor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ . Durante o processo de oxidação a baixa temperatura, o oxigênio é acomodado aparentemente nesta camada de cobre resultando em uma grande expansão do eixo c. Os planos piramidais  $\text{PbO}_5$  e  $\text{CuO}_5$  são unidos pelos oxigênio comuns aos seus vértices. Os átomos de Sr são coordenados a nove oxigênios, como no  $(\text{La}, \text{Sr})\text{CuO}_4$  e no caso do composto supercondutor  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ , o Ca substitui parcialmente Y no local octa-coordenado.

Os resultados obtidos por Jensen e colaboradores [13], a partir de análise de difração de raios-X do pó e por microscopia eletrônica de varredura, indicam que, além da presença de fases secundárias e amorfas juntamente com a fase  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Cu}_3\text{O}_8$ , há evidências de

que a substituição isomórfica do Ca no lugar do Sr leva a pequenas e randômicas distorções na microestrutura.

A forma comum da valência do cobre dos supercondutores previamente conhecidos geralmente é maior que +2, porém, para supercondutor  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  é, à primeira vista, anômalo. Para as séries deste supercondutor, a valência formal do cobre aumenta de 1.67, no não supercondutor (para  $x = 0$ ), para  $\sim 1.92$  na máxima concentração de Ca estudada [8]. A estimativa atual da melhor composição supercondutora (para  $x = 0.5$ ), a valência formal comum é 1.83. A coordenação linear do átomo de cobre intercalado entre os planos de PbO, característica do  $\text{Cu}^{+1}$ , e o isolamento eletrônico provável desta camada de condução de planos piramidais de CuO, insinua que a forma da carga se torna  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}^{+1}\text{Cu}_2^{+2}\text{O}_8$  no composto não supercondutor.

Há a proposta de que, quando o Y é substituído por Ca, buracos sejam acomodados somente nos planos de  $\text{CuO}_5$ , e para  $x = 0.5$  a estequiometria da carga formal se tornaria  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}^{+1}\text{Cu}_2^{+2.25}\text{O}_8$ , o que é consistente com a suposição atual para os materiais de alta  $T_c$ , previamente conhecidos, onde os buracos estão presentes nos planos de  $\text{CuO}_5$ .

Para compostos de  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{ACu}_3\text{O}_{8+\delta}$  com  $\delta > 0$ , o excesso de oxigênio deve ser acomodado perto dos planos de Cu, e um esquema mais complexo buraco-dopante pode estar operando. A inserção de oxigênio na vizinhança do Cu (reduzido) e íons de Pb, pode criar estados eletrônicos nos quais a carga é, em parte ou completamente, acomodadas.

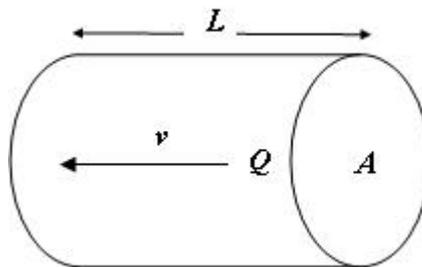
Esta família nova de combinações tem uma estrutura cristalina sem igual, contudo também reflete um conceito comum a todos os supercondutores baseados em óxido de cobre. Até agora é bem estabelecido que a supercondutividade esteja associada com as camadas octaédricas, piramidais e quadradas de Cu-O. Os blocos estruturais restantes são vistos como os receptores de elétrons que induzem os buracos necessários para supercondutividade nas camadas de Cu-O. Para a  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , por exemplo, é visto em detalhes o encadeamento  $\text{CuO}_8$  atuando como reservatórios de carga, e como a supercondutividade depende de transferência de carga entre as cadeias e os planos.

## 2.4. Propriedades elétricas nas cerâmicas

### 2.4.1. Condutividade e Resistividade

As propriedades elétricas das cerâmicas podem variar de comportamento desde supercondutores, metais, e até materiais altamente resistivos. Entre os extremos estão características de semicondutores e semi-isolantes. Este tópico visa um breve resumo do comportamento elétrico nas cerâmicas e, por fim, a condutividade elétrica na superfície e sua aplicação em sensores de gases.

De acordo com Kittel [14], se um dado material contém uma densidade  $n$  de portadores de carga, cada um transportando uma quantidade de carga  $Q$ , em determinado campo elétrico  $E$ , tais portadores de carga sofrem uma força que os faz acelerar. No entanto, por causa da interação com a rede, e devido ao movimento térmico dos átomos ou defeitos, eles alcançam uma velocidade terminal, chamada de “velocidade de deriva”  $v$ . Todos os portadores contidos em um cilindro de seção transversal  $A$ , e comprimento  $L$ , se moverão desde a face do paralelepípedo até a outra face em uma unidade de tempo (ver figura 13).



**Figura 13 – Modelo de material condutor e algumas de suas características, tais como área da seção transversal ( $A$ ) e comprimento ( $L$ ).**

A densidade de corrente  $J$  será dada por:

$$J = nQv \quad (1.1)$$

Se a velocidade de deriva das cargas é proporcional à força que age nelas, então:

$$v = uE \quad (1.2)$$

Onde  $u$  é a mobilidade, a qual é definida como a magnitude da velocidade de deriva, por unidade campo elétrico. Sendo assim, de acordo com as equações (1.1) e (1.2) temos:

$$J = nQuE \quad (1.3)$$

Para materiais onde  $nQu$  é constante em uma determinada temperatura, também constante, tem-se a definição da Lei de Ohm:

$$J = \sigma E \quad (1.4)$$

Onde

$$\sigma = nQu \quad (1.5)$$

$\sigma$  a *condutividade elétrica* do material

A *resistividade elétrica*  $\rho$ , assim como a condutividade, é uma propriedade do material e as duas são relacionadas por:

$$\rho = 1/\sigma \quad (1.6)$$

Na prática, as características de condução e resistência de um espécime são medidos em função de sua seção uniforme  $A$  e comprimento  $l$ . A resistência  $R$ , condutância  $G$ , assim como as dimensões do espécime estão relacionadas como segue:

$$R = G^{-1} = \rho l / A \quad (1.7)$$

$$G = R^{-1} = \sigma A / l \quad (1.8)$$

Deve ser lembrado ainda que na Eq. (1.4), a condutividade  $\sigma$  é, em geral, um tensor do segundo grau. A menos que seja assumido, nas discussões anteriores e seguintes será assumido, que os materiais são isotrópicos, de forma que  $\mathbf{J}$  e  $\mathbf{E}$  sejam colineares e  $\sigma$  seja escalar.

Sendo assim, segue da Eq. (1.5) que, para entender o comportamento de  $\sigma$  em um determinado material, faz-se necessário investigar o que determina  $n$ ,  $Q$  e  $u$  separadamente. Em particular, a variação de  $\sigma$  com a temperatura  $T$  é determinada de maneira que as quantidades  $n$ ,  $Q$  e  $u$  dependam de  $T$ . Outra dependência de  $\sigma$  se dá no tipo de portadores de carga, que podem ser elétrons, íons ou uma combinação de ambos.

### 2.4.2. Comportamento Semicondutor

De acordo com Chung [15], um semicondutor tem dois tipos de portadores de carga — elétrons de condução e buracos, e a condutividade elétrica de um semicondutor intrínseco é determinada pela seguinte equação:

$$\sigma = qn(\mu_n + \mu_p) \quad (1.9)$$

Onde  $q$  é a quantidade de portadores de carga,  $n$  é o número de portadores e  $\mu_n$  e  $\mu_p$  são as densidades de portadores de carga negativa e positiva, respectivamente.

Devido às vibrações térmicas dos átomos,  $\mu_n$  e  $\mu_p$  diminuem ligeiramente com o aumento de temperatura. Caso a energia térmica provoque a excitação dos elétrons de valência para a banda de condução, o valor de  $n$  aumenta com o aumento da temperatura. Tal como em qualquer processo termicamente ativado, a dependência de temperatura é exponencial. A forma que  $n$  varia com a temperatura é ser expressa da seguinte forma:

$$n \propto e^{-E_g/2kT} \quad (1.10)$$

Onde:

$E_g$  = Intervalo entre a banda de condução e a banda de valência

$k$  = Constante de Boltzmann

$T$  = Temperatura absoluta

O fator de 2 no denominador se deve ao fato da excitação de um elétron por  $E_g$  produzir um elétron de condução intrínseco e um buraco intrínseco.

Como  $\mu_n$  e  $\mu_p$  diminuem ligeiramente com o aumento da temperatura, enquanto que  $n$  aumenta significativamente com o aumento da temperatura, a variação de  $E_g$  com a temperatura é aproximadamente da forma:

$$\sigma \propto e^{-E_g/2kT} \quad (1.11)$$

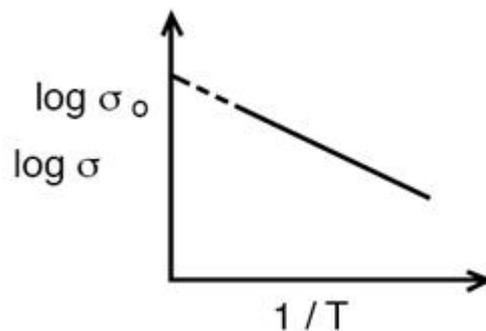
Rigorosamente  $E_g$  é dependente da temperatura, no entanto, sua dependência é pequena, e se torna desprezível na maioria das circunstâncias.

Usando o logaritmo de base 10 na equação 1.11, temos a seguinte forma:

$$\log \sigma \propto \log \sigma_0 - \frac{E_g}{2kT} \quad (1.12)$$

Onde  $\sigma_0$  é uma constante.

Assim, a variação de  $\sigma$  com T pode ser mostrada em um gráfico de Arrhenius, com  $\sigma$  versus  $1/T$ , como apresentado na figura 14.



**Figura 14 – Gráfico de Arrhenius mostrando o comportamento linear entre o log da condutividade e o inverso da temperatura [15].**

A figura mostra uma linha reta com declive  $-[E_g / 2k]$ ; a linha intercepta o eixo  $\log \sigma$  no ponto cujo valor corresponde a  $\log \sigma_0$ . Com isso, medindo  $\sigma$  em função de T, é possível determinar  $E_g$  e  $\sigma_0$ . Esta é uma das maneiras mais usadas para a determinação do gap da banda de energia de um semicondutor.

Quando há uma variação significativa de  $\sigma$  com T para um semicondutor, este pode ser usado em um dispositivo de medida de temperatura chamado Termistor. O controle da temperatura é obtido, a partir da medida da condutividade no dispositivo, da seguinte forma: com o aumento da temperatura há uma redução na resistência. Como a condutividade está relacionada com a resistência, a temperatura é obtida a partir de valores da resistência.

A maior diferença de comportamento entre um metal e um semicondutor é que a condutividade elétrica de um metal diminui com o aumento da temperatura, enquanto que um semicondutor ocorre o inverso. Assim, o caminho mais simples para determinar se um sólido

possui comportamento metálico ou de um semicondutor, é ver se a condutividade elétrica do sólido aumenta ou diminui com a temperatura.

### 2.4.3. Semicondutividade em óxidos

Modelos para sistemas óxidos são, geralmente, mais complexos que para o silício (semicondutor típico), e, por isso, tem uma menor quantidade de artigos publicados. Uma limitação importante para apresentar os resultados das pesquisas é a não disponibilidade de óxidos que chegam a partes da ordem de  $10^9$  da pureza de cristais de silício disponíveis. Por exemplo, a quantidade das impurezas predominantes em  $\text{BaTiO}_3$  são cátions como  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Ca}^{+2}$  que formam os receptores quando substituídos em locais de  $\text{Ti}^{+4}$  [16].

O déficit de cargas é compensado por vacâncias de oxigênio que podem estar presente em concentrações da ordem entre 1 e  $10^4$ . Uma concentração maior seria esperada de defeitos de Schottky em material intrínseco.

Uma consequência dos altos níveis de impureza é o uso de altas concentrações de dopante para controlar o comportamento de óxidos. O nível do dopante está na ordem de 1 a 10%, e pode ser de tal forma que defeitos possam interagir um com o outro em uma extensão maior que nos semicondutores de silício, como por exemplo, GaAs.

O estudo da semicondução em óxidos tem sido feito necessariamente em altas temperaturas ( $> 500$  °C) devido às dificuldades de se fazer medidas quando estes têm resistência alta na temperatura ambiente. Porém, por causa da alta resistência, a forma e magnitude da condutividade à temperatura ambiente dependerão da diferença de energia entre as fontes da corrente eletrônica proveniente da condução e bandas de valência. Assim, de acordo com J. Daniels e colaboradores [17], ambos os tipos de condução **n** e **p** podem ser observados na perovskita  $\text{BaTiO}_3$ , a altas temperaturas. O  $\text{BaTiO}_3$  do tipo **p** é um bom isolante à temperatura ambiente, no entanto, o tipo **n** é freqüentemente condutor.

A possível causa está nas estruturas dos elétrons orbitais em  $\text{Ti}^{+4}$  e  $\text{O}^{-2}$ , o que se assemelha aos orbitais dos elementos inertes argônio e neônio. A transferência de um elétron da banda de valência estável de um íon para um defeito, requer energia de mais de 1 eV, que só está disponível a temperaturas altas. Recombinações acontecem à temperatura ambiente e só um nível muito baixo de condutividade do tipo **p** permanece. Porém, o íon  $\text{Ti}^{+4}$  possui orbitais 3d

vazios, dos quais uma banda de condução é derivada e que permite ocupação através de elétrons transferidos de defeitos a baixos níveis de energia. Desta forma, uma apreciável condutividade do tipo **n** pode persistir à temperatura ambiente.

Também há óxidos nos quais condução do tipo **p** persiste a temperaturas mais baixas do que acontece na condução do tipo **n**. Por exemplo,  $\text{Cr}^{+4}$  no  $\text{LaCrO}_3$  tem dois elétrons em seus níveis d e um destes pode ser promovido com uma perda relativamente pequena de energia para dar a condução do tipo **p** [16] e [17]. A adição de um elétron para os níveis d requer mais energia de forma que materiais do tipo **n** são menos condutivos do que materiais do tipo **p** à temperatura ambiente.

## 2.5. Propriedades elétricas da família $\text{PbSr}(\text{YCa})\text{CuO}$

Os estudos preliminares realizados por Cava e colaboradores [8], apresentam o comportamento da resistividade em função da temperatura para a amostra policristalina  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y,Ca})\text{Cu}_3\text{O}_8$  de acordo com a figura 16 abaixo.

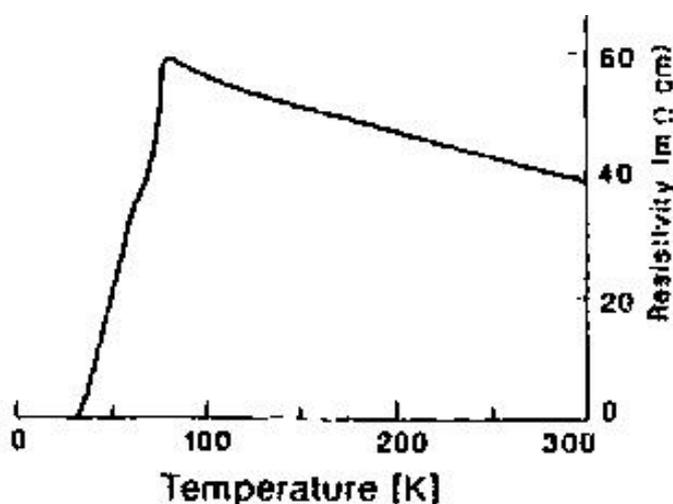
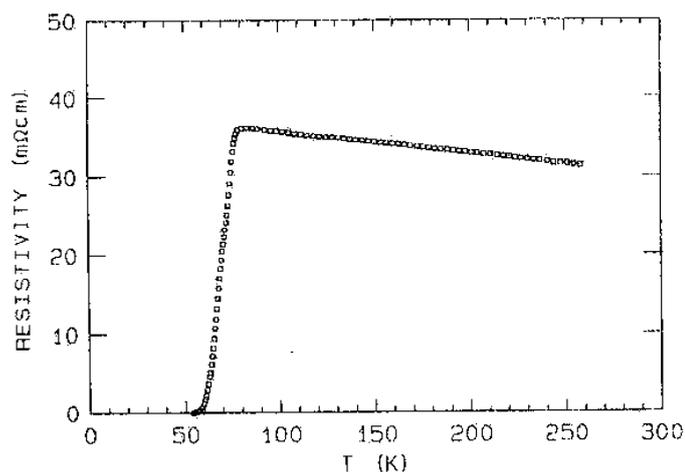


Figura 15 – Resistividade (em  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ ) em função da temperatura para a amostra  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y,Ca})\text{Cu}_3\text{O}_8$  [13].

Nota-se uma transição no comportamento da resistividade em uma temperatura próxima de 79 K. Segundo o autor, esta transição pode ser atribuída a não homogeneidade na distribuição do metal e/ou à distribuição de oxigênio, mais que fases exógenas nos contornos de grãos. O comportamento deste sistema é semelhante ao sistema  $(\text{La, Sr})_2\text{CuO}_4$ , de acordo com Van Dover e colaboradores [18].

Kadowaki e colaboradores [10] verificaram que amostras do tipo  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  sinterizadas em ar, com temperaturas entre 900 e 930 °C, e por curto espaço de tempo (entre 1 e 2 horas), apresentaram comportamento semicondutor quando se tinha o aumento da temperatura, ou seja, aumento em relação à temperatura de transição supercondutora. A figura 17 apresenta o resultado obtido.



**Figura 16 – Dependência da resistividade em função da temperatura para o composto  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  [10].**

Posteriormente, Lethen e colaboradores [19] reportam o comportamento para o sistema  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ , e verificam a dependência da resistividade com o valor de x. A figura 18, a seguir, apresenta os resultados obtidos por Lethen e colaboradores.

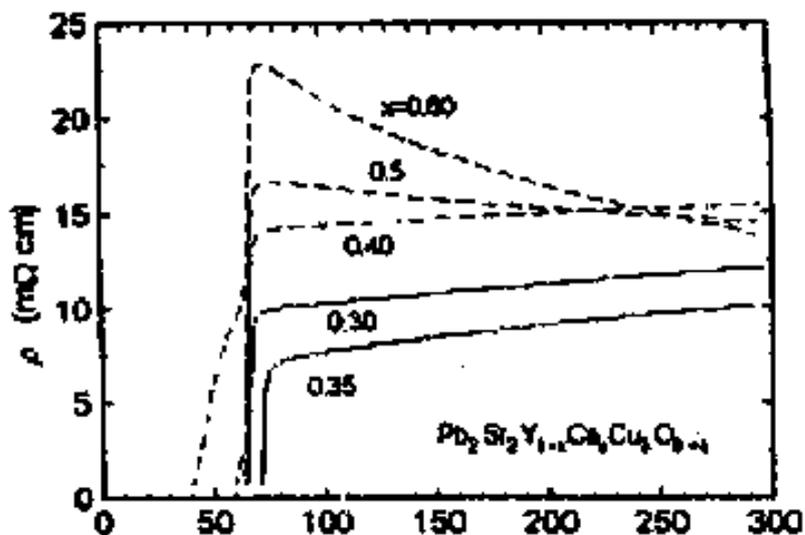


Figura 17 – Transição supercondutora para o composto  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  [19].

Como mencionado anteriormente (seção 1.2.2.2), é possível encontrar diferentes comportamentos elétricos para este material. Nota-se a transição de comportamento metálico (para o composto com  $x = 0.35$ ;  $x = 0.30$  e  $x = 0.40$ , primeiras curvas de baixo para cima – figura 16) para o comportamento semicondutor (para  $x = 0.60$ , última curva de baixo para cima – figura 16).

Para sistemas do tipo  $(\text{Pb,Cu})\text{Sr}_2(\text{Y,Ca})\text{Cu}_2\text{O}_7$ , especificamente sistemas do tipo  $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ , conhecidos como “PSYCCO – 1212”, Sakuyama e colaboradores [20] apresentaram a dependência da resistividade elétrica para amostras com diferentes valores de  $x$ , de acordo com as figuras 19 e 20.

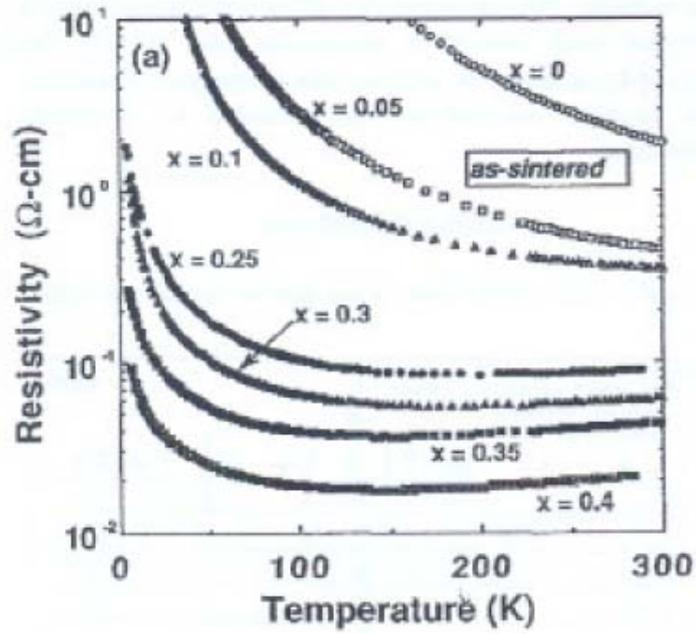


Figura 18 – Comportamento da resistividade em função da temperatura para amostras sinterizadas (as – sintered) em atmosfera de nitrogênio [20].

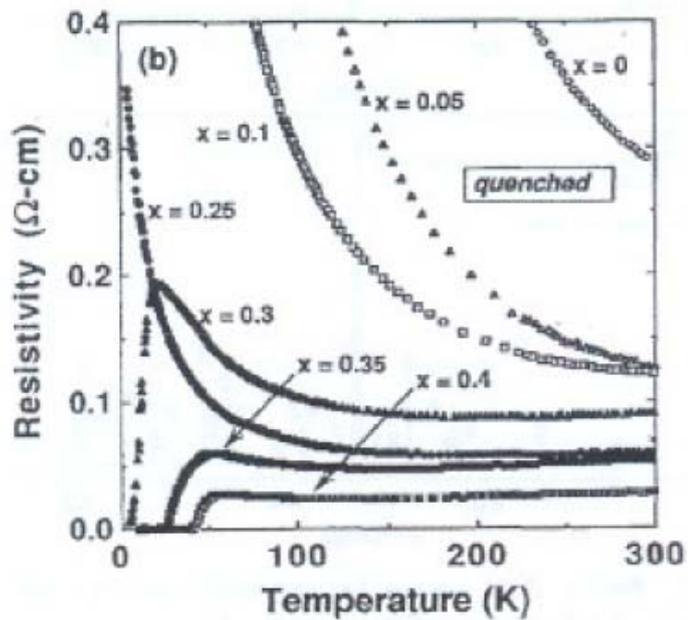


Figura 19 – Comportamento da resistividade em função da temperatura para amostras submetidas ao rápido resfriamento em nitrogênio líquido (quenching) [20].

É possível perceber a dependência da resistividade com os diferentes valores de  $x$ , ou seja, com o aumento do valor de  $x$ , o comportamento varia de semicondutor para metálico. Os autores afirmam que a fase supercondutora aparece para valores de  $x$  maiores que 0.25.

Um detalhe importante nesse trabalho é a forma de preparação das amostras. Após o tratamento térmico a 850 °C por 10 h em atmosfera ambiente, as amostras foram sinterizadas a cerca de 1000 °C por 1 h em atmosfera de oxigênio, sendo posteriormente resfriado a uma taxa de 60 °C/h. Após esta etapa, algumas amostras foram submetidas a 800 °C por 1 h, por seguinte, submetidas a um “quenching” em nitrogênio líquido. Aquelas que não foram submetidas ao quenching não apresentaram a fase supercondutora, sendo que o contrário foi observado naquelas submetidas a esse tratamento.

## 2.6. O processo de reação de superfície

### 2.6.1. O mecanismo de adsorção

Aproximando-se da superfície, cada átomo ou molécula encontra um potencial atrativo, e no final das contas, será fixado à superfície sobre circunstâncias próprias. O processo que envolve o aprisionamento de átomos ou moléculas que estão incidindo na superfície é chamado de *adsorção*.

A superfície onde ocorre a adsorção do material é freqüentemente chamada de *substrato*. Ligações substrato – adsorvato são usualmente mais fortes do que ligações entre moléculas adsorvidas. Como resultado, a monocamada do adsorvato ligado a um substrato é seguramente mais ligado e é de difícil remoção.

Em geral, há dois tipos de adsorção: Física e química. Na adsorção física (também conhecida como *fisissorção*) há uma interação entre adsorvato e adsorvente por forças de Van der Waals. Essas ligações são de longo alcance, porém, fracas. Já na adsorção química, (também conhecida como *quimissorção*), ocorre uma interação por ligações químicas, geralmente covalentes, e as moléculas adsorvidas tendem a se acomodar em sítios (conhecidos como *sítios de superfície ativa*) onde se obtenham o número de coordenação máximo com o substrato. A espécie adsorvida pode ainda atender a demanda da valência

desocupada dos átomos da superfície, o que passará a estabelecer ligações energeticamente intensas e estáveis.

De acordo com Atkins [21], o grau de recobrimento em uma adsorção pode ser expresso por:

$$\theta = \frac{\text{n}^\circ \text{ de sítios de adsorção ocupados}}{\text{n}^\circ \text{ de sítios de adsorção disponíveis}} \quad (1.13)$$

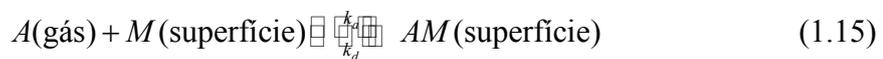
Este grau também pode ser obtido a partir do quociente entre o volume do gás adsorvido na amostra ( $V$ ) e o volume do gás que corresponde ao recobrimento completo da amostra por uma monocamada ( $V_\infty$ ), ou seja:

$$\theta = \frac{V}{V_\infty} \quad (1.14)$$

A velocidade com que ocorre a adsorção na superfície ( $d\theta/dt$ ) pode ser determinada pela observação da dinâmica do recobrimento.

Para o autor, em um determinado gás  $A$ , tanto as moléculas livres quanto as adsorvidas na superfície  $M$ , eventualmente atingem um comportamento de equilíbrio dinâmico. A descrição deste equilíbrio está associada ao modelo de recobrimento de não mais que uma camada na superfície, a garantia de que todos os sítios de adsorção são equivalentes entre si e a superfície, e por fim, a adoção da capacidade de adsorção de uma molécula ser independente dos sítios vizinhos. Esta última hipótese garante a inexistência de interações entre as moléculas adsorvidas.

No equilíbrio dinâmico tem-se:



Nessa expressão,  $k_a$  e  $k_d$  correspondem às constantes de adsorção e dessorção de uma espécie à superfície.

O número de espécies  $AM$  formadas na superfície,  $N_{AM}$  determina a intensidade de resposta do sensor. A variação da ocupação dos sítios com a pressão, para determinada temperatura constante, é conhecida como *Isoterma de Langmuir*.

Supondo a existência de  $N$  sítios que podem formar espécimes  $AM$ , o fator de cobertura do gás  $A$  na superfície é determinado por:

$$\theta = \frac{N_{AM}}{N} \quad (1.16)$$

Supondo que  $p$  seja a pressão parcial do gás  $A$ , a taxa de adsorção e de dessorção podem ser escritas como:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a \cdot p \cdot N \cdot (1 - \theta) \quad (1.17)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d \cdot N \cdot \theta \quad (1.18)$$

No equilíbrio, as taxas de adsorção e de dessorção não variam com o tempo, levando as equações anteriores (2.5 e 2.6) a se tornarem iguais. Com isto, temos que:

$$\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad (1.19)$$

$$K = \frac{k_a}{k_d} \quad (1.20)$$

Alternativamente,  $\theta$  pode ser substituído por  $n/n_m$  onde  $n_m$  denota moles por grama adsorvido em um ponto da monocamada, tornando a equação 2.7 da seguinte forma:

$$n = \frac{n_m \cdot K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad (1.21)$$

Ou na forma mais conveniente:

$$\frac{p}{n} = \frac{1}{K \cdot n_m} + \frac{p}{n_m} \quad (1.22)$$

É possível verificar que, em baixas pressões, as moléculas adsorvidas são proporcionais à pressão, de acordo com a seguinte expressão:

$$n = n_m \cdot K \cdot p \quad (1.23)$$

A extensão com que a reação direta ocorre até o equilíbrio depende do nível de afinidade entre o gás e o substrato. Quando o gás é de natureza polar, por exemplo, a presença de grupos polares no substrato se torna muito importante. Nesse caso, poderíamos ter  $k_a > k_d$  e a equação (2.6) iria assumir valores tais que tornaria o fator de cobertura alto. De outra maneira, quando a pressão do gás é intensa, o fator de cobertura se torna próximo de 1 (um) na situação de equilíbrio. Caso contrário, tanto a diminuição da pressão ambiente quanto a exposição do substrato a uma segunda espécie de gás tenderá a provocar a dessorção de moléculas já adsorvidas, favorecendo assim uma nova situação de equilíbrio dinâmico entre as novas espécies.

A dependência entre  $K$  e a temperatura pode ser utilizada para a determinação da entalpia de adsorção isostérica (entalpia de adsorção para um recobrimento constante -  $\Delta_{ad}H^\ominus$ ), a partir da equação (2.7) modificada da seguinte forma:

$$Kp = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (1.24)$$

Considerando  $\theta$  constante, tem-se que:

$$\ln K + \ln p = \text{constante} \quad (1.25)$$

A partir da equação acima (2.13), e aplicando a equação de vant' Hoff, tem-se que:

$$\left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_\theta = - \left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_\theta = - \frac{\Delta_{ad}H^\ominus}{RT^2} \quad (1.26)$$

Como  $d(1/T)dT = -1/T^2$ , a expressão 2.14 se torna mais simples da seguinte forma:

$$\left( \frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right)_\theta = \frac{\Delta_{ad}H^\ominus}{R} \quad (1.27)$$

De posse desta equação é possível plotar um gráfico de  $\ln p$  versus  $1/T$ , e, a partir da reta obtida, encontrar o valor da entalpia de adsorção pelo coeficiente angular.

### 2.6.2. Energia de ativação e a Equação de Arrhenius

A equação de Arrhenius é uma fórmula simples, mas, de precisão notável, que apresenta a dependência de temperatura, a uma taxa de variação constante, de uma reação química. [22]. A equação foi proposta primeiramente pelo químico holandês J. H. van't Hoff em 1884; cinco anos depois em 1889, o químico sueco Svante Arrhenius providenciou uma justificação física e a interpretação para esta equação. Hoje em dia, ela é vista de uma melhor forma como uma relação empírica [23].

De forma resumida, a equação de Arrhenius fornece a dependência da taxa  $k$  (constante), de reações químicas na temperatura  $T$  (em Kelvin) e com energia de ativação  $E_a$ .

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (1.28)$$

Onde  $A$  é o fator pré-exponencial, ou simplesmente pré-fator, e  $R$  é a constante universal dos gases ideais.

Quando a energia de ativação é determinada em unidades moleculares, em vez de unidades molares, por exemplo: joules/molécula em vez de joules/mol, a constante de Boltzmann ( $k_B$ ) é usada ao invés da constante universal do gases ideais. Isto pode ser visto que qualquer incremento (ou diminuição) da temperatura, a energia de ativação (como por exemplo, a partir do uso de catalisadores) resultará em um aumento na taxa de reação.

Dado um pequeno intervalo de temperatura em que se possa fazer o estudo cinético, é razoável aproximar a energia de ativação como independente de temperatura. Semelhantemente, sob um extensivo intervalo de condições práticas, a pequena dependência da temperatura em relação ao fator pré-exponencial é desprezível comparado à dependência de temperatura do fator  $\exp(-E_a / RT)$ ; exceto no caso de reações de difusão limitada, no caso em que o fator pré-exponencial é dominante e é diretamente observável.

Alguns autores usam a chamada equação de Arrhenius modificada, onde esta torna explícito a dependência do fator pré-exponencial com relação a temperatura. Com isso, caso seja permitido a dependência do fator com uma temperatura arbitrária, a descrição de Arrhenius se torna mais completa, e o problema inverso (isto é, a determinação do fator e

energia de ativação de dados experimentais) fica mais fácil. A equação modificada normalmente é da seguinte forma:

$$k = A(T / T_0)^n e^{-E_a/RT} \quad (1.29)$$

Onde  $T_0$  é uma temperatura de referência.

Claramente a expressão original de Arrhenius acima (equação 2.25) corresponde a  $n = 0$ . Análises teóricas renderam várias previsões para valores de  $n$ , mas, tipicamente, ajustes na obtenção das constantes levam a valores de  $n$  entre -1 e 1 ( $-1 < n < 1$ ).

Outra modificação comum na equação de Arrhenius é a forma exponencial estendida, ou seja:

$$k = A \exp \left[ - \left( \frac{-E_a}{RT} \right)^\beta \right] \quad (1.30)$$

Onde  $\beta$  é uma unidade de primeira ordem. Tomando o logaritmo de 1.12, temos a seguinte expressão:

$$\ln(k) = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln(A) \quad (1.31)$$

Assim, quando uma reação ocorre em uma razão constante a qual obedece a equação de Arrhenius, o gráfico de  $\ln(k)$  versus  $T^{-1}$  fornece uma linha reta, cuja inclinação e ponto de interceptação da reta no eixo  $\ln(k)$  podem ser usados para determinação da energia de ativação  $E_a$  e a constante  $A$ .

### 2.6.3. Sensores de gás

Relacionados aos numerosos serviços oferecidos pela sociedade moderna, assim como a uma série de problemas relacionados ao desenvolvimento tecnológico, os sensores de gás estão relacionados ao constante crescimento da industrialização e são absolutamente necessários para um constante monitoramento e controle da poluição do ar proveniente das fábricas, laboratórios, hospitais, e demais instalações.

Outra área na qual os sensores de gás são muito aplicados é na área das ciências. De fato, estes dispositivos podem operar com o princípio de uma diminuição da função de trabalho do material, por adsorção de um gás, e são os meios principais para o estudo das interações superfície – gás e gás – metal.

Atualmente, vários tipos de gases têm sido usados em diferentes áreas. Indústrias que produzem e comercializam estes gases chegam a ser de importância crescente como na manufatura de materiais crus, produtos farmacêuticos, entre outros. Por esta e outras razões, torna-se muito importante o desenvolvimento de detectores de gases altamente sensíveis para a prevenção de acidentes, devido a vazamento de gases, podendo com isso salvar vidas e equipamentos. Tais detectores devem permitir constante monitoramento da concentração de gases particulares no ambiente, em uma maneira quantitativa e seletiva. De acordo com Christofides e Mandelis, [24] e Graber e colaboradores [25], um detector químico ideal deve apresentar as seguintes restrições e os seguintes requerimentos:

- Seletividade química;
- Reversibilidade;
- Rapidez de resposta;
- Alta sensibilidade;
- Durabilidade;
- Não contaminante;
- Simplicidade operacional;
- Pequeno tamanho (portabilidade);
- Simplicidade de fabricação;
- Relativa temperatura de insensitividade;
- Baixo ruído;
- Baixo custo de manufatura.

A presença de gás adsorvido em superfícies de semicondutores pode causar grandes mudanças no potencial de região de carga da superfície e seu comprimento de Debye. Como resultado, quando usado na forma de filmes-finos, pode ser alterado a condutividade elétrica

destas superfícies notavelmente. Este efeito provê um modo para descobrir quantias minuciosas de gases ou vapores, como metano em carvão ou em fumaça.

Ainda segundo o autor, óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) parece ser o semiconductor de maior escolha para muitas aplicações de sensores de gás por causa de sua resiliência química. As espessuras dos filmes de  $\text{SnO}_2$  controla sua sensibilidade à adsorbatos, por transferência de carga em uma adsorção induzida, que se revela em mudanças de condutividade elétrica, mecanismo bastante comum em sensores de gases.

Para Yamazoe e Shimano [26], todo sensor possui um corpo sensitivo (resistor) que é um aglomerado poroso de grãos minúsculos de um óxido. Sob exposição à atmosfera, o oxigênio é adsorvido nos grãos como espécies aniônicas (tipicamente  $\text{O}^-$ ), induzindo uma camada de elétrons para o incremento da superfície de potencial e função de trabalho. No caso onde os grãos são conectados em seus vizinhos por meio dos contornos de grãos, uma barreira de potencial de elétrons de migração, também chamada de dupla barreira de Schottky, é formada entre os contornos de grãos, como mostra a figura 20.

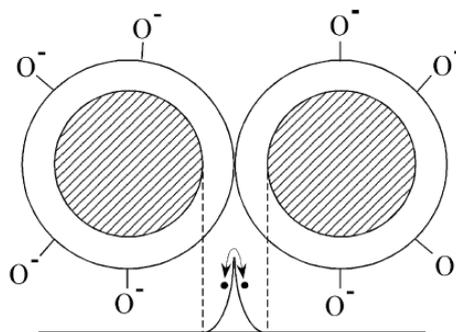
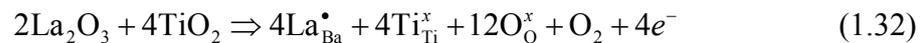


Figura 20 – Modelo de dupla camada de Schottky para elétrons de transferência entre grãos [26].

Quando o gás redutor entra em contato com os poros, oxigênios adsorvidos são consumidos, o que leva a uma migração na barreira de potencial e também na resistência elétrica  $R$ . Com isso,  $R$  diminui com o aumento da pressão parcial do gás redutor. Por outro lado, com um contato entre um gás oxidante  $\text{NO}_2$  e os grãos, o gás designado e o oxigênio são adsorvidos completamente como íons aniônicos nos mesmos grãos. Se essa adsorção do gás acima citado for mais forte que a do oxigênio, a barreira de potencial aumentará em exposição a este gás, resultando em um aumento de  $R$ .

As perovskitas que, em seu tratamento térmico, sofrem um quenching, apresentam a dependência da condutividade eletrônica com a pressão parcial de oxigênio e o mesmo comportamento nas temperaturas de 500 °C e 700 °C, o que indica um bom intervalo de utilização deste sensor.

Existem diversos tipos de sensores de gases, porém, alguns são interessantes em relação a este trabalho, devido aos elementos presentes em sua composição, bem como os gases a serem detectados. Por exemplo, de acordo com Zhou [27] a semicondutividade da perovskita BaTiO<sub>3</sub> dopada com La, apresenta o efeito PTCR (ver mecanismo PTC no capítulo 1, tópico 1.2.2.1) usado para detectar CO. Ainda segundo o autor, o mecanismo da semicondutividade pode ser explicado pela substituição do La nos sítios de Ba, ou seja, o La funciona como uma impureza, e como a valência do La é maior que a do Ba, o mesmo terá comportamento de doador. Usando a notação de Kroger-Vink\*, a incorporação da impureza pode ser vista na seguinte forma:



O decréscimo da resistividade deste composto pode ser atribuído à diminuição do potencial dos contornos de grãos nos blocos de camadas. Isto ocorre após a remoção de átomos de oxigênios adsorvidos nas superfícies dos grãos pelas reações com moléculas de CO.

#### 2.6.4. Sensores de oxigênio

Uma grande aplicação de sensores de oxigênio está relacionada ao controle do processo de combustão por meio do controle do oxigênio na mesma. Em automóveis, por exemplo, os gases resultantes da combustão podem fornecer informações que proporcionam uma maior economia do processo, e ainda reduz a emissão de gases como CO.

---

\* Mais detalhes sobre esta notação no APÊNDICE.

De acordo com Y. Xu e colaboradores [23], apesar do  $\text{TiO}_2$  ser bastante investigado como sensor da razão admissão/emissão de gases no processo de combustão de automóveis (conhecido como sonda lambda), o titanato de estrôncio se apresenta como um material promissor para o uso de sensor de oxigênio, no entanto, uma transição da condutividade do tipo **n** para o tipo **p** ocorre na mudança de baixa para alta pressão de oxigênio.

Ainda de acordo com o autor, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  exibe baixa resistência e alta resposta em função do tempo comparados com  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ .  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dopado com  $\text{TiO}_2$  exibe alta sensibilidade ao oxigênio do que  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  puro, próximo ao ponto lambda. A temperatura de trabalho do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é de 400 °C, enquanto o  $\text{TiO}_2$  tem temperatura de trabalho na faixa de 400 a 500 °C.

Outro material utilizado como sensor de oxigênio são baseados em  $\text{SnO}_2$  ou  $\text{SnO}_2$  dopado com Lítio, o qual trabalha na faixa de temperatura entre 350 e 500 °C, e utiliza o mecanismo de condução de superfície com a condutividade dependendo da pressão parcial de oxigênio de acordo com a lei de potência  $\sigma \propto \sigma_0 P_{\text{O}_2}^{1/m}$ , onde  $1/m$  muda de  $-0.25$  (para  $\text{SnO}_2$ ) a  $-0.4$  (para  $\text{SnO}_2$  dopado com Li).

### 2.6.5. Os efeitos da pressão de oxigênio na condutividade dos óxidos

Um das características mais importantes dos semicondutores óxidos é o efeito no comportamento eletrônico sob atmosfera de pressão de oxigênio. Em altas temperaturas, o estabelecimento do equilíbrio é efetivamente mais rápido que em baixas temperaturas, tornando o estudo mais fácil. Por exemplo, no caso do  $\text{BaTiO}_3$ , um dos sistemas mais utilizados devido às diversas aplicações, a condutividade elétrica para a estrutura contendo apenas dopantes – neste caso, os receptores se apresentam predominantemente como impurezas naturais – pode ser vista como uma função da pressão de  $\text{O}_2$  ( $p_{\text{O}_2}$ ) em altas temperaturas na figura 21 a seguir.

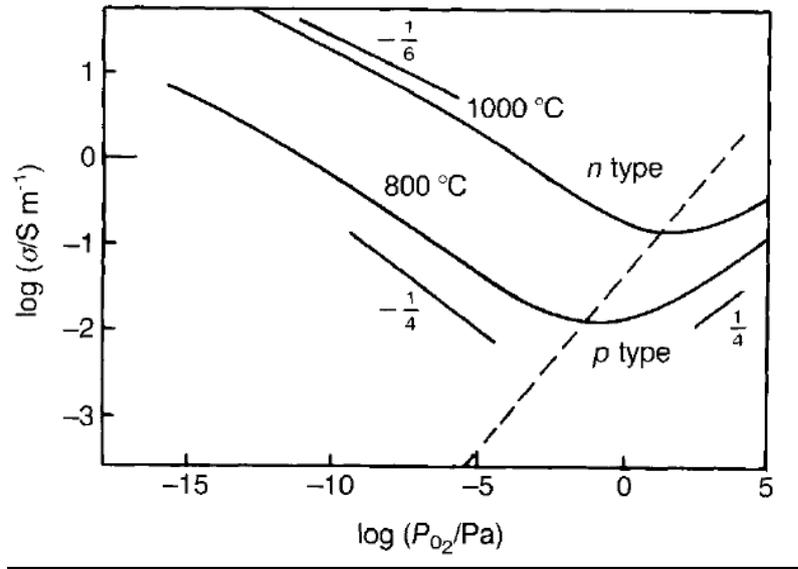


Figura 21 – Logaritmo da condutividade elétrica em função do logaritmo da pressão parcial de oxigênio. A linha tracejada apresenta a transição do semicondutor tipo p (p type) e tipo n (n type). [1]

A condutividade é do tipo **n** quando em baixa pressão de O<sub>2</sub>, e do tipo **p** a alta pressão de O<sub>2</sub>. A forma geral das curvas na figura 14 pode ser explicada sob hipótese de que a condutividade observada é determinada pelas concentrações de elétrons e buracos, e que o elétron e a mobilidade dos buracos são independentes de  $p_{O_2}$ . Sob estas suposições informadas acerca das concentrações relativas a elétrons e buracos (sob determinadas condições), uma estimativa de  $K(T)$  pode ser obtida combinando as equações (1.9) e (1.11):

$$\frac{\sigma}{e} = u_e n + \frac{u_h K(T)}{n} \quad (1.33)$$

Por diferenciação desta equação (1.13), temos que, para um valor  $n_m$  do valor  $n$ , corresponde a um valor mínimo de  $\sigma_m$  na condutividade  $\sigma$ , ou seja:

$$n_m^2 = \frac{u_h}{u_e} K(T) \quad (1.34)$$

O que, ao ser substituído novamente na equação (2.21), resulta em:

$$\left(\frac{\sigma_m}{e}\right)^2 = 4u_e u_h K(T) \quad (1.35)$$

Por último, combinando as equações (2.21) e (2.23), temos:

$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = \frac{1+\alpha}{2\alpha^{1/2}} \quad (1.36)$$

onde  $\alpha = u_h p / u_e n$ .

Esta equação, (2.24), habilita as contribuições relativas de elétrons e buracos para a condutividade que será estimada da razão da condutividade em seu valor mínimo, sem ter que determinar  $K(T)$ . Estimando  $\sigma$  e  $\sigma_m$  um desconto deve ser feito para contribuições dos portadores de corrente diferente de  $e'$  e  $h^*$ , tais como  $V_O^{\bullet\bullet}$ .

De acordo com a equação (2.24), quando  $\sigma = \sigma_m$ ,  $\sigma = 1$  e

$$u_h p_m = u_e n_m \quad (1.37)$$

Isto também fica claro a partir da equação (2.21), onde se tem para grandes valores de  $n$

$$\frac{\sigma_e}{e} = u_e n \quad (1.38)$$

E, usando a equação (1.11), quando  $p$  for grande, tem-se:

$$\frac{\sigma_h}{e} = u_h p \quad (1.39)$$

A equação (2.23) mostra que  $K(T)$  pode ser calculado do mínimo nas curvas isotérmicas de condutividade, e um conhecimento das mobilidades.

Smith [24] faz uma análise adicional da dependência de  $\sigma$  em relação à  $p_{O_2}$  para o BaTiO<sub>3</sub>. Ele assume que o comportamento condutor é controlado pelo equilíbrio entre  $p_{O_2}$ ,  $V_O^{\bullet\bullet}$ ,  $n$ ,  $p$  e vacâncias catiônicas, provavelmente  $V_{Ti}^{\prime\prime\prime}$  no lugar de  $V_{Ba}^{\prime\prime}$ . O autor assume que todas as vacâncias são completamente ionizadas em altas temperaturas.

### 2.6.6. Condutividade eletrônica de superfície

Vários são os estudos sobre a condutividade em sensores cerâmicos. Em um desses estudos, B. Fengqi, N. Mengnian e Z. Xianwu [25] propõem um modelo teórico sobre as características da sensibilidade de sensores cerâmicos semicondutores. Segundo os mesmos, as propriedades das cerâmicas usadas como sensores de gás, as quais apresentam comportamento semicondutor, dependem principalmente da quantidade de íons de oxigênio adsorvidos. A função principal do gás redutor é diminuir a densidade superficial de oxigênio adsorvido em sítios superficiais específicos, e diminuir a energia dissipada no processo redox.

Assumindo que não haja gás redutor, há certos íons de oxigênio adsorvendo na superfície de sensor. Estes íons destituem elétrons da banda de condução para formar a região de espaço de carga e assim uma barreira de potencial de superfície é construída. Como resultado, a condutividade de superfície é mais baixa que a condutividade de volume. No caso com moléculas de gás redutor, íons de oxigênio reagem com moléculas do gás redutor liberam elétrons para o semicondutor. Por isso a barreira de potencial de superfície torna-se mais baixa, aumentando a condutividade de superfície.

Assumindo que a concentração de íons adsorvidos de oxigênio de superfície de adsorção ( $N_1$ ), seja dependente do estado da superfície do sensor e do caráter de catalisador, no caso do doador ser completamente ionizado, a equação de Poisson unidimensional é:

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\frac{eN_D}{\varepsilon} \quad (1.40)$$

Onde  $N_D$  é a concentração de doadores,  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do material do sensor, e  $e$  é a carga do elétron.

Resolvendo a equação 2.28, a distribuição de potencial elétrico  $V(x)$  da camada do espaço de carga pode ser escrita como:

$$V(x) = -\frac{eN_D}{2\varepsilon}(d-x)^2 \quad (1.41)$$

Onde  $d$  é a espessura de camada do espaço de carga e  $x$  é a distância da superfície para dentro do material sensor.

Elétrons em camada de depleção são privados através de adsorção de íons de oxigênio. Em temperaturas operacionais para sensores, o estado iônico de adsorção de oxigênio é conhecido como sendo  $O^-$  e  $O^{2-}$ . Seja  $d = N_t/N_D$ , o potencial de superfície  $V_s$  é determinado por:

$$V_s = \frac{eN_D}{2\varepsilon} d^2 = \frac{eN_t^2}{2\varepsilon N_D} d^2 \quad (1.42)$$

Quando moléculas do gás redutor são adsorvidas, íons de oxigênio irão reagir com estas moléculas e irão liberar elétrons ao semicondutor. Assumindo que aqueles  $n$  íons de oxigênio formam um centro no qual uma molécula de gás redutor pode ser adsorvido. Assim a concentração de superfície destes centros é  $N_t/n$ . Se a densidade superficial de gás redutor adsorvido for  $N_s$ , a concentração de superfície dos íons de oxigênio remanescentes será  $N_t - nN_s$ . Assim, o potencial de superfície pode ser escrito como:

$$V_s' = \frac{e(N_t - nN_s)^2}{2\varepsilon N_D} \quad (1.43)$$

Como a concentração de elétrons da região do espaço de carga obedece a estatística de Maxwell-Boltzmann, a relação entre a concentração de elétrons na camada superficial  $n_s$  e a concentração de elétrons de empilhamento em equilíbrio  $n_0$ , será determinado por:

$$n_s = n_0 \exp\left(-\frac{eV_s'}{kT}\right) \quad (1.44)$$

Conseqüentemente, a condutividade de superfície  $\sigma$ , pode escrita como:

$$\sigma_s = e\mu_n n_s \quad (1.45)$$

Onde  $\mu_n$  é a mobilidade eletrônica.

Devido aos poros microestruturais do composto e a barreira potencial superficial, a condução elétrica de um sensor é dominada pela condutividade de superfície. Quando moléculas redutoras de gás forem adsorvidas no sensor, a condução de superfície é alterada.

Segundo Yulong Xu e colaboradores [28], o mecanismo básico de sensibilidade do oxigênio, nos sensores de oxigênio baseado em óxidos semicondutores, está na sua forte

dependência da condutividade elétrica em pressões parciais de oxigênio. Em baixas e médias temperaturas (aproximadamente 300 - 500°C), a quimissorção de oxigênio na superfície do grão do óxido, e nos contornos de grão, leva a formação de íons de oxigênio de superfície e barreiras de Schottky entre os grãos. A densidade de íons de oxigênio de superfície e a altura e largura das barreiras de Schottky depende da pressão parcial oxigênio na atmosfera circunvizinha.

De acordo com Moseley [31], um óxido semiconductor é um óxido não-estequiométrico, por exemplo, um óxido deficiente de oxigênio, ou seja, que contém vacâncias de oxigênio. Em altas temperaturas (700-1100°C), vacâncias de oxigênio difundem rapidamente do interior dos grãos à superfície, ou da superfície para o interior dos grãos, e a reação básica entre moléculas de oxigênio na fase gasosa,  $O_2$ , e a vacância de oxigênio,  $V_O$ , no tamanho “bulk” pode ser expresso como:



A relação entre a condutividade elétrica,  $\sigma$ , e a pressão parcial de oxigênio,  $P_{O_2}$ , pode ser obtida:

$$\sigma = A \exp(-E_A / KT) P_{O_2}^{1/m} \quad (1.47)$$

Neste caso,  $E_A$  é a energia de ativação que representa a sensibilidade da condutividade elétrica em relação às mudanças de temperatura. Os valores absolutos de  $1/m$  dependem dos defeitos dominantes envolvidos na reação entre o gás oxigênio e o sensor. O sinal de  $1/m$  depende do tipo de condução, para a condução do tipo p, o valor de  $1/m$  é positivo, para a condução do tipo n é negativo. O valor  $|1/m|$  representa a sensibilidade de  $\sigma$  para mudanças pressão parcial do oxigênio. Assim, é muito importante selecionar materiais sensíveis ao oxigênio com pequena  $E_A$  e grande  $|1/m|$ , para obter sensores de oxigênio com boa sensibilidade para mudanças na pressão de oxigênio.

Segundo Christmann [32], são encontrados, em superfícies limpas, estados intrínsecos de superfície. Estes são atribuídos a defeitos da rede, como vacâncias e deslocções, e a terminações do potencial periódico. Além disso, uma mudança na estrutura cristalográfica na

superfície pode estar relacionada ao aparecimento dos estados acima citados ou uma variação de sua distribuição de energia.

Porém, em superfícies reais, os estados aparecem localizados e são conhecidos como estados extrínsecos. Estes, são devido a adsorção de átomos ou moléculas externas. Neste caso, o transporte de carga sofre grande influência da concentração destes átomos ou moléculas, devido ao fato de que, em baixas concentrações, por exemplo, um campo elétrico externo penetra um comprimento de aproximadamente  $10^{-6}$  cm na superfície.

Ainda de acordo com Christmann, para uma temperatura constante, as variações da condutividade de volume podem ser atribuídas a mudanças na condutividade de superfície. A condutividade de superfície é definida como uma contribuição adicional, da região do espaço de carga, para a condução na área da seção transversal do corpo.

### **2.6.7. Sensores de oxigênio com estrutura perovskita**

A estrutura perovskita proveniente de uma variedade de óxidos possui propriedades de transporte que vai do intervalo de condução predominante iônica, à predominantemente eletrônica, segundo J. W. Fergus [33]. Óxidos com estrutura perovskita são interessantes para utilização como sensores em altas temperaturas devido ao fato de possuírem alta temperatura de fusão e decomposição de fase, mantendo assim, sua estabilidade estrutural. Além disso, a estrutura perovskita tem dois diferentes tamanhos de cátions, o que a torna uma dopante com boa variedade de complementos. Esta flexibilidade de dopagem permite, para o controle de transporte e propriedades catalíticas, otimizar a performance do sensor para aplicações particulares.

Uma das perovskitas mais usadas como sensores de oxigênio é o  $\text{SrTiO}_3$ , onde os defeitos iônicos intrínsecos estão no Sr e em vacâncias de oxigênio (isto é, defeitos de Schottky). Assim, a baixa pressão de oxigênio, os defeitos pontuais predominantes são vacâncias de oxigênio e elétrons, os quais formados pela seguinte equação:



Na situação de equilíbrio dinâmico, a constante de equilíbrio pode ser descrita por:

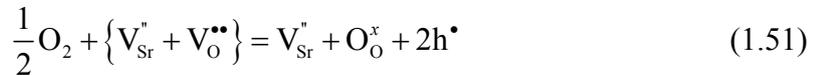
$$K_1 = \frac{p_{O_2}^{1/2} n^2 [V_O^{\bullet\bullet}]}{[O_O^x]} \quad (1.49)$$

Se os defeitos pontuais predominantes são vacâncias de oxigênio e elétrons, a neutralidade da carga requer que  $2[V_O^{\bullet\bullet}] \approx n$ , o que, quando usado na equação 2.17 e com a atividade dos íons oxigênio nos sítios de oxigênio ( $[O_O^x] = 1$ ), resulta na seguinte expressão:

$$n = (2K_1)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6} \quad (1.50)$$

Esta equação fornece a dependência da concentração de elétron com a pressão parcial de oxigênio, o que pode fornecer também a condutividade em função desta pressão parcial.

No entanto, para altas pressões de oxigênio, os defeitos pontuais estão em vacâncias do estrôncio e em buracos, os quais podem se formar por oxigênio ocupando vacâncias de unidades de SrO na superfície de acordo com a seguinte equação:



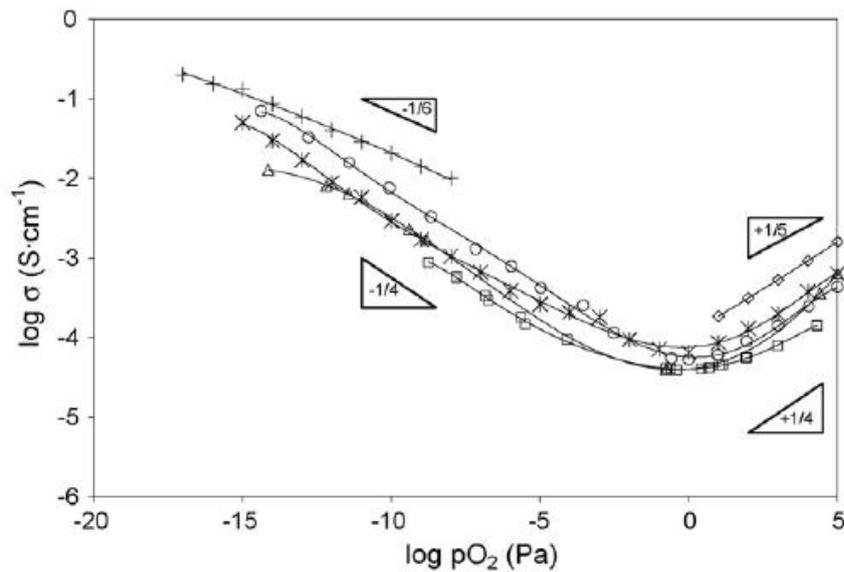
Ou por remoção do íon estrôncio para formar a fase separada SrO de acordo com a seguinte equação:



Sendo assim, combinado com a condição de neutralidade da carga  $2[V_{Sr}^{\bullet\bullet}] \approx p$ , o resultado é a dependência da pressão parcial de oxigênio com a condutividade eletrônica pela seguinte expressão:

$$p = (2K_2)^{1/3} p_{O_2}^{1/6} \quad (1.53)$$

Alguns regimes de condutividade para a perovskita SrTiO<sub>3</sub> em uma temperatura constante de 800 °C, podem ser vistos na figura 22.



**Figura 22 – Condutividade elétrica em função da pressão parcial de O<sub>2</sub>, a 800 °C. Medidas realizadas para a estrutura SrTiO<sub>3</sub> [33].**

É possível perceber que no regime de baixas pressões a equação 2.18 é satisfeita, no entanto, com o aumento da pressão a inclinação aumenta e é mais próxima de  $-1/4$  do que  $-1/6$ . Este fato ocorre também no regime de condutividade do tipo  $p$ , onde o intervalo de inclinação fica entre  $1/5$  e  $1/4$ , fato previsto pela equação 2.21.

Para Post e colaboradores [34], compostos do tipo SrFeO<sub>2.5+x</sub> podem se comportar como semicondutores do tipo  $p$  ou  $n$ , dependendo das condições de temperatura e pressão dos gases envolvidos. Em altas temperaturas, por exemplo, esses sensores operam a partir de mudanças estruturais termodinamicamente controladas, nas quais são induzidas pela contração dos gases a serem detectados. No entanto, em baixas temperaturas, mudanças na concentração dos gases não levam necessariamente ao equilíbrio da estrutura interna do material, mas, pode afetar as propriedades elétricas de superfície.

O estudo da estrutura não estequiométrica do composto SrFeO<sub>2.5+x</sub> para  $0 < x < 0.5$  mostra que a estrutura pode apresentar as fases tetragonal, ortorrômbica e cúbica, além de mostrar que os defeitos estruturais são os maiores responsáveis pelo incremento na mobilidade eletrônica de superfície. Oxigênios aniônicos (ou vacâncias) ao longo das camadas superficiais terão difusão sobre distâncias da ordem de dezenas de Angstroms, fato

este que o autor explora na produção de filmes finos deste composto, aproveitando esta propriedade do composto.

## Capítulo 3 – Materiais e Métodos

Este capítulo trata de como foi feita a preparação do pó, das pastilhas e do aparato para medidas de condutividade elétrica de superfície. As dificuldades encontradas, a escolha da melhor rota de síntese, além dos procedimentos para medidas de condutividade em atmosfera de oxigênio, são apresentados ao longo deste capítulo.

### 3.1. Materiais e Métodos

#### 3.1.1. Síntese das cerâmicas com estrutura $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y}_x\text{Ca}_{1-x})\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$

As amostras da família  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  (PSYCCO), com valores de  $x$  iguais a 0; 0,5 e 1,0, foram preparadas por reação em estado sólido, na presença mínima da fase líquida, e teve como reagentes o  $\text{CaCO}_3$  (Fabricante Alfa Aesar, e pureza de 99,999 %),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Fabricante Alfa Aesar - Reacton, e pureza de 99,9 %),  $\text{PbO}$  (Fabricante Nuclear, e pureza de 99 %),  $\text{CuO}$  (Fabricante Alfa Aesar - Puratronic, e pureza de 99,9 %), e por fim,  $\text{SrCO}_3$ , (Fabricante Vetec, e pureza de 98 %).

As massas dos reagentes foram calculadas e seus valores se encontram segundo a estequiometria específica para cada amostra na Tabela 3.

Massa dos reagentes para a produção de 2,0 g de $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$					
Para $x = 0,0$		Para $x = 0,5$		Para $x = 1,0$	
PbO	0,8882 g	PbO	0,9141 g	PbO	0,9414 g
SrCO <sub>2</sub>	0,5995 g	SrCO <sub>2</sub>	0,6169 g	SrCO <sub>2</sub>	0,6354 g
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2246 g	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1156 g	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
CaCO <sub>3</sub>	-	CaCO <sub>3</sub>	0,1025 g	CaCO <sub>3</sub>	0,2111 g
CuO	0,4748 g	CuO	0,4886 g	CuO	0,5033 g

**Tabela 3-** Relação dos reagentes utilizados e suas massas para a formação do composto com a estequiometria determinada a partir dos valores de  $x$ .

Antes da reação em estado sólido, os reagentes citados acima foram pré – aquecidos, para uma eventual secagem, em um tubo de quartzo dentro de um forno tubular (Lindberg/Blue),

por 2 horas a uma temperatura de 100 °C. Após este pré-aquecimento, os reagentes foram retirados do forno e colocados em um dessecador até atingir a temperatura ambiente.

A primeira síntese da estrutura  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y}_x \text{Ca}_{1-x})\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  foi realizada em total acordo com Cava e colaboradores [8]. No entanto, foram verificados alguns problemas na síntese (volatilização do chumbo) e por isso, foram testadas outras condições de síntese. Estas condições estão listadas na tabela 4.

Rota de nº	Rampa de aquecimento	Temperatura de calcinação	Tempo de calcinação	Temperatura no patamar (com gás)	Tempo de patamar	Rampa de resfriamento
1	5 °C/min	800 °C	24 h	900 °C	48 h	3° C/min
2	5 °C/min	800 °C	24 h	900 °C	24 h	3° C/min
3	5 °C/min	800 °C	24 h	900 °C	12 h	3° C/min
4	5 °C/min	800 °C	24 h	900 °C	06 h	3° C/min
5	5 °C/min	800 °C	24 h	950 °C	06 h	3° C/min
6	5 °C/min	800 °C	24 h	950 °C	02 h	3° C/min
7	5 °C/min	800 °C	24 h	985 °C	01 h	3° C/min

**Tabela 4 – Rotas alternativas para a síntese da estrutura  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y}_{0,50}\text{Ca}_{0,50})\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ .**

Foram testadas diferentes condições de tratamento térmico visando obter a fase  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y}_x \text{Ca}_{1-x})\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ . Os reagentes foram pesados, na sua relação estequiométrica, foram misturados em almofariz de ágata com pistilo, e depois foram levados para calcinação.

O tratamento de calcinação utilizado foi o mesmo descrito pelo autor Cava e colaboradores, ou seja, mistura dos reagentes em almofariz de ágata, tratamento térmico a 800 °C por 24 h. Fixamos a rampa de aquecimento a 5°C por minuto, para ganharmos tempo na preparação das amostras, e, após a primeira calcinação, fizemos nova moagem do pó e calcinamos novamente como indicado por Cava e colaboradores.

Como pode ser visto na tabela 4, houve variação da rota de síntese devido à volatilização do chumbo, o que nos fez diminuir o tempo no patamar do processo de sinterização (rota de nº 2). Conseguimos amostras em que o chumbo visivelmente não volatiliza, porém, após estudos de difração de raios-X, foi verificado que as amostras não apresentaram completa sinterização, formando uma fase amorfa, com difratogramas apresentando picos largos e diversas fases (rota de nº 3).

A rota de síntese de nº 7 foi escolhida para dar continuidade ao trabalho e avaliar o efeito da atmosfera de sinterização nas estequiometrias apresentadas na tabela 3. Antes de seguirem

para a sinterização, as amostras foram prensadas por meio de um pastilhador com uma pressão de 03 Toneladas/cm<sup>2</sup>.

Com base nos resultados preliminares das condições de tratamento térmico, foram preparados dois grupos de amostras: tratadas sob atmosfera de oxigênio – grupo 1, e sob atmosfera de nitrogênio – grupo 2. A tabela 6 a seguir apresenta os grupos e suas características.

N° da amostra	Nome da amostra	Grupo 1	Grupo 2
		Tratamento com Nitrogênio	Tratamento com Oxigênio
1	PSYCCO 00 com O <sub>2</sub>	---	985°C por 1 hora
2	PSYCCO 05 com O <sub>2</sub>	---	985°C por 1 hora
3	PSYCCO 10 com O <sub>2</sub>	---	985°C por 1 hora
4	PSYCCO 00 com N <sub>2</sub>	985°C por 1 hora	---
5	PSYCCO 05 com N <sub>2</sub>	985°C por 1 hora	---
6	PSYCCO 10 com N <sub>2</sub>	985°C por 1 hora	---

Tabela 5 – Grupos de amostras tratadas sob atmosferas de gases diferentes.

### 3.1.2. Caracterização das cerâmicas com estrutura $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X a partir de um difratômetro Siemens (modelo D-5000) com radiação  $k_\alpha$  do cobre com comprimento de onda 1,5406 Å, sendo a radiação  $k_\beta$  filtrada na saída do feixe por um filtro de Be. Foi utilizada uma voltagem de aceleração de 40 kV com corrente elétrica de 40  $\mu\text{A}$ , e a varredura foi feita com intervalo entre  $10 < 2\theta < 90^\circ$ , com intervalos de  $\Delta\theta = 0.02^\circ$  a cada 1 segundo.

Os resultados foram analisados com a ajuda do software Xpovder versão 11/04/2004, associado ao banco de dados da JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standarts, pensylvania 1990).

A microscopia eletrônica de varredura foi efetuada com o equipamento JEOL JSM – 5900, do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco. As amostras foram

coladas em uma base com fita de carbono e em suas bordas foi colocado tinta de prata para assegurar o aterramento da superfície da amostra.

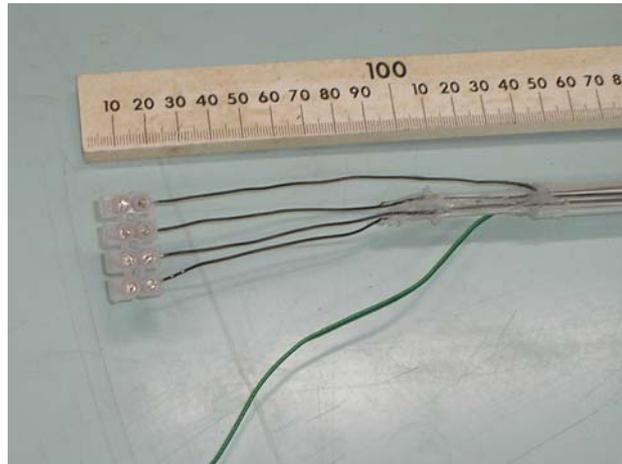
### 3.1.3. Caracterização elétrica das cerâmicas com estrutura $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$

De início as amostras foram cortadas em retângulos com dimensões de 4 mm de largura, 6 mm de profundidade e 1 mm de espessura. Foram colocadas fitas adesivas em forma de trilhas para se pintar, na amostra, as trilhas de tinta de prata onde serão colocados os fios de platina. Com as quatro faixas de tinta de prata separadas por uma distância de 1 mm. Depois de pintadas as trilhas, a amostra foi ao forno por 30 minutos em uma temperatura de 100 °C para secagem da tinta. Os fios de platina foram fixados à amostra com a ajuda do microscópio óptico Stemi.

Essas medidas foram realizadas no aparato indicado na figura 63. Este aparato é constituído de um tubo de quartzo de 1.0 cm de diâmetro, sendo que por este tubo passam mais três tubos de quartzo de 2.0 mm de diâmetro. Por esses tubos de quartzo passam fios de cobre com revestimento de verniz que suporta temperaturas de até 500 °C, além do fio do sensor de temperatura para monitorar a temperatura a cerca de 3 cm da amostra. Esses fios de cobre conectam os terminais do tipo “sindal” (ver figura 64), onde serão colocados os fios de platina de contato direto com a amostra, ao outro lado do equipamento, outro barramento sindal (figura 65) que dar conexão aos equipamentos de medida (multímetro, gerador e termômetro).



Figura 23 – Aparato desenvolvido para medidas de resistividade elétrica em função da pressão de oxigênio.



**Figura 24 – Barra de “sindal” – Conectores de tensão e corrente elétrica para os instrumentos de medida.**



**Figura 25 – Conectores e porta amostra. A base é constituída de alumina e os fios que seguram a mesma no tubo de quartzo são de aço inox.**

O sistema de geração e aquisição de corrente é constituído de um gerador de corrente contínua de fabricação da Hewlett Packard, modelo 6920B – Meter calibrator, um multímetro de fabricação da Protek, modelo 506 – Digital Multimeter para aquisição de tensão elétrica, e um multímetro de fabricação da CE, modelo 2000N – Digital Multimeter para aquisição de corrente elétrica.

A temperatura foi aferida por termômetro digital fabricado pela Phywe, modelo GTH 1160 com o bulbo sensor encoberto por fibra de vidro e cujo terminal se encontra a 3 cm da amostra.

Como o forno apresentou flutuações nos valores de temperatura, foi estabelecido um tempo de espera de 20 minutos para uma estabilização do valor da temperatura, e após isto, tem-se iniciada a aquisição dos valores de tensão elétrica. Porém, mesmo com o tempo de espera de 20 minutos, a temperatura continuou oscilando, no entanto, bem menos. Com isso, foi estabelecido que os valores máximo e mínimo, da temperatura forneceriam as tensões máximas e mínimas, e posteriormente, seria obtido uma tensão média para análise.

Sendo assim, o valor médio foi estabelecido como a média aritmética dos valores máximo e mínimo da temperatura.

A temperatura de trabalho do sensor foi estabelecida como 350 °C, por ser esta a temperatura em que o forno apresentou a menor variação, ou seja, oscilações entre 348 °C e 352 °C.

## Capítulo 4 – Resultados e Discussões

Este capítulo apresenta os resultados obtidos do processo de síntese da amostra, as dificuldades encontradas, a melhor rota e o porquê de sua escolha, a comparação dos resultados de difração de raios-X e da análise de microscopia eletrônica de varredura, feita na superfície das amostras. Encontramos também os resultados obtidos sendo comparados em relação ao elemento dopante (Ca) e em relação à atmosfera de sinterização. Por fim, os resultados de caracterização elétrica de superfície e os testes de sensores de oxigênio, concluindo com o melhor resultado encontrado entre as amostras.

### 4. Resultados e Discussões

#### 4.1. Sinterização

Como foi dito no capítulo 3, a primeira síntese da estrutura  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y}_x\text{Ca}_{1-x})\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  foi realizada em total acordo com Cava, porém sem sucesso na obtenção do composto. Vamos aqui apresentar os resultados destas sínteses preliminares.

A tabela abaixo (a mesma do capítulo 3) apresenta um resumo das rotas de síntese utilizadas para a obtenção do composto  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y}_{0,50}\text{Ca}_{0,50})\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ .

Rota de nº	Rampa de aquecimento	Temperatura de calcinação	Tempo de calcinação	Temperatura no patamar (com gás)	Tempo de patamar	Rampa de resfriamento
1	5 °C/min	800 °C	24 h	900 °C	48 h	3° C/min
2	5 °C/min	800 °C	24 h	900 °C	24 h	3° C/min
3	5 °C/min	800 °C	24 h	900 °C	12 h	3° C/min
4	5 °C/min	800 °C	24 h	900 °C	06 h	3° C/min
5	5 °C/min	800 °C	24 h	950 °C	06 h	3° C/min
6	5 °C/min	800 °C	24 h	950 °C	02 h	3° C/min
7	5 °C/min	800 °C	24 h	985 °C	01 h	3° C/min

Tabela 4 – Rotas alternativas para a síntese da estrutura  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y}_{0,50}\text{Ca}_{0,50})\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ .

A primeira rota de síntese segue o descrito por Cava e colaboradores. Foram realizadas duas calcinações, a 800 °C, do material na forma de pó, sempre com mistura em almofariz de ágata entre uma calcinação e outra. Após a segunda calcinação, o pó foi prensado e levado à

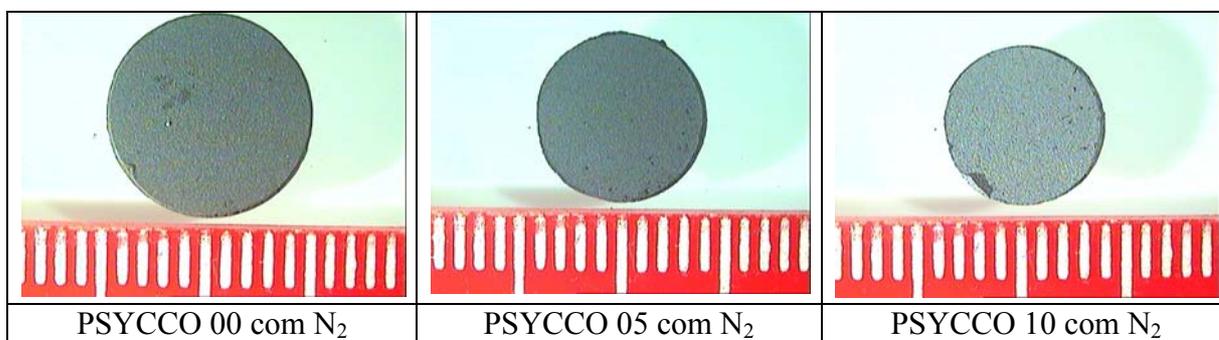
sinterização. Verificamos que após as 48 h de sinterização, o cadinho apresentava grande quantidade de chumbo difundido. Após análise de difração de raios-X, verificamos que a fase requerida não foi obtida, constatando a volatilização do chumbo e conseqüente difusão no cadinho de alumina.

Com isso, decidimos reduzir o tempo de sinterização para metade do valor anterior. O resultado foi semelhante, porém, com certa quantidade de chumbo difundida para o cadinho. Então, reduzimos mais uma vez o tempo de sinterização, e a amostra obtida foi analisada por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Tanto o difratograma quanto a micrografia mostraram que a sinterização não foi completa. Na verdade, o difratograma apresentou as diversas fases presentes dos óxidos e algumas combinações desses, assim como a micrografia também apresentou partículas unidas apenas por prensagem.

Decidimos então aumentar a temperatura para a próxima amostra, o que levou, novamente, à difusão do chumbo para o cadinho. Em conseqüência disto, reduzimos o valor do tempo e obtivemos uma amostra que, de acordo com o difratograma de raios-X, apresenta diversas fases, não sendo ainda considerada a amostra ideal.

Por fim, devido à escassez dos reagentes, foi sintetizada uma amostra com aumento de temperatura e redução de tempo de exposição, seguindo a tendência apresentada na sinterização das amostras ao longo do tempo e da temperatura. O resultado apresentado foi satisfatório em relação às anteriores, o que nos levou a utilizar esta rota de síntese para as demais amostras.

No entanto, mesmo seguindo uma única rota de síntese para todas as amostras, elas apresentaram diferenças na sua morfologia. As imagens abaixo, obtidas a partir do microscópio óptico Stemi (Fabricante Zeiss, modelo 2000 – C), com câmera CCD acoplada (Fujitsu TCZ – 984P), mostram algumas dessas diferenças.



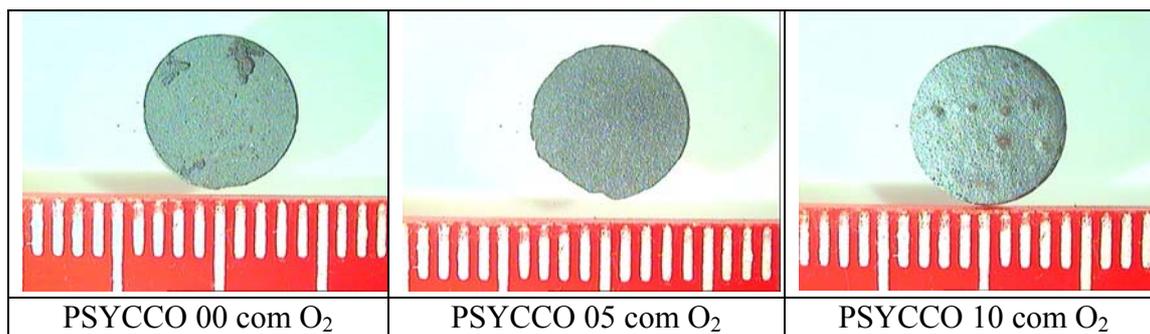


Figura 26 – Amostras após sinterização em rota alternativa como proposta para evitar uma grande perda de massa de chumbo.

Assim, como afirmado no capítulo anterior, com base nos resultados preliminares, foram preparados dois grupos de amostras e a tabela a seguir indica as amostras e sua classificação.

N° da amostra	Nome da amostra	Grupo 1	Grupo 2
		Tratamento com Nitrogênio	Tratamento com Oxigênio
1	PSYCCO 00 com O <sub>2</sub>	---	985°C por 1 hora
2	PSYCCO 05 com O <sub>2</sub>	---	985°C por 1 hora
3	PSYCCO 10 com O <sub>2</sub>	---	985°C por 1 hora
4	PSYCCO 00 com N <sub>2</sub>	985°C por 1 hora	---
5	PSYCCO 05 com N <sub>2</sub>	985°C por 1 hora	---
6	PSYCCO 10 com N <sub>2</sub>	985°C por 1 hora	---

Tabela 5 – Grupos de amostras tratadas sob atmosferas de gases diferentes.

## 4.2. Avaliação da influência do elemento dopante (cálcio)

### 4.2.1. Propriedades estruturais das amostras 1, 2 e 3

A formação das fases foi influenciada pela substituição do Y pelo Ca. Como pode ser visto na figura 27, sob mesma rota e mesma atmosfera de sinterização, a adição do elemento Ca ocasionou a presença de quatro fases distintas. A amostra 1, por exemplo, teve como fase em maior proporção a estequiometria SrPbO<sub>3</sub>, diferentemente da amostra 2, cuja a fase em

maior proporção foi  $\text{SrPb}_3$ . Já a amostra 3 apresentou as fases  $\text{Sr}_3\text{CaPb}_{12}$  ou  $\text{SrCaPb}_6$ , as quais é difícil diferenciar pois apresentam um conjunto de picos de difração bastante semelhante.

Além disso, observou-se que a fase desejada  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y}_x\text{Ca}_{1-x})\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  não foi obtida em nenhuma das amostras tratadas com oxigênio. O fato da atmosfera de oxigênio não favorecer a formação da fase requerida já foi mencionado por Cava e colaboradores, porém, decidimos sintetizar as amostras nesta atmosfera devido aos resultados de resistividade de superfície insatisfatórios.

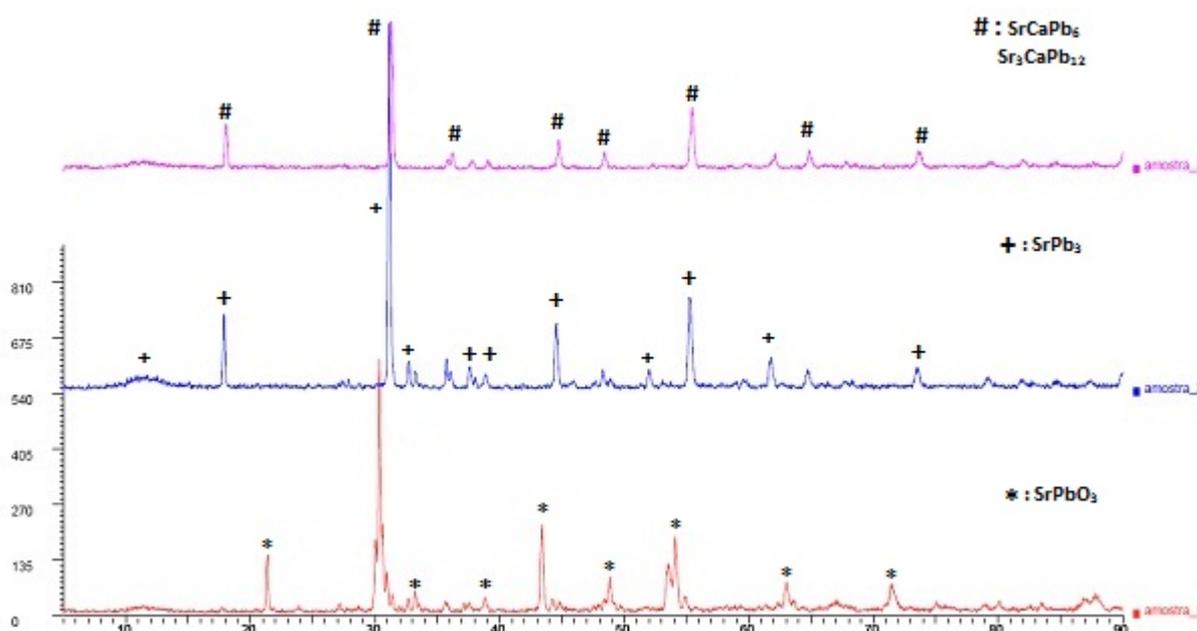
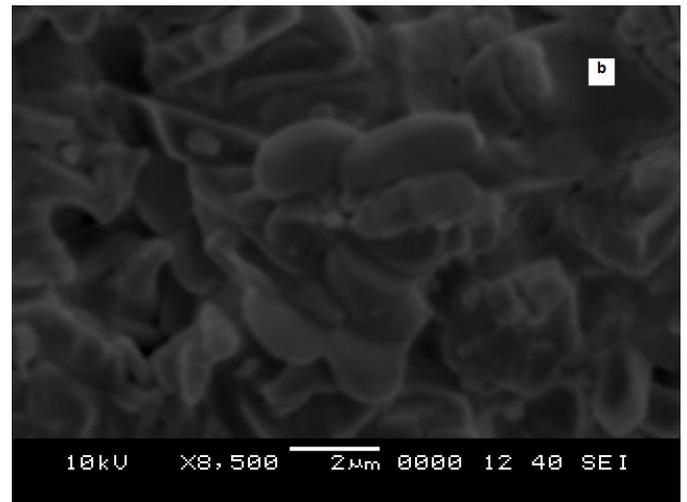
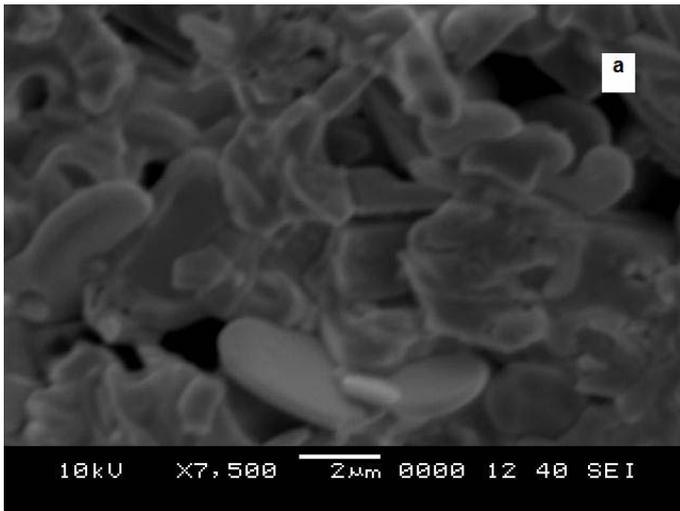
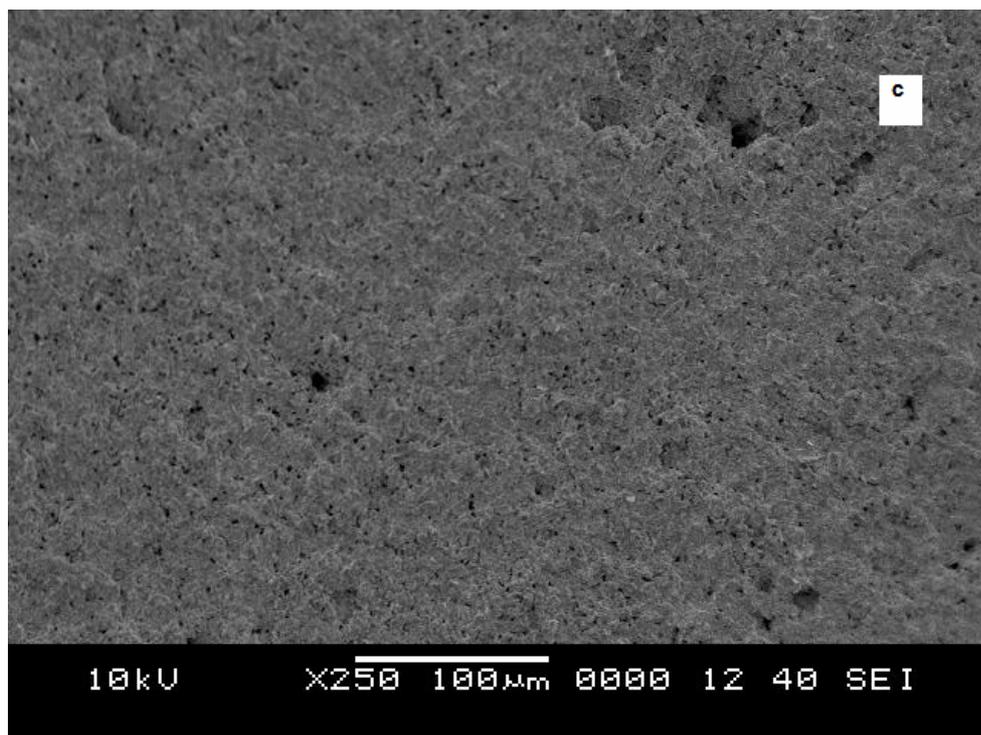


Figura 27 – Difratograma comparativo entre as amostras 1, 2 e 3.

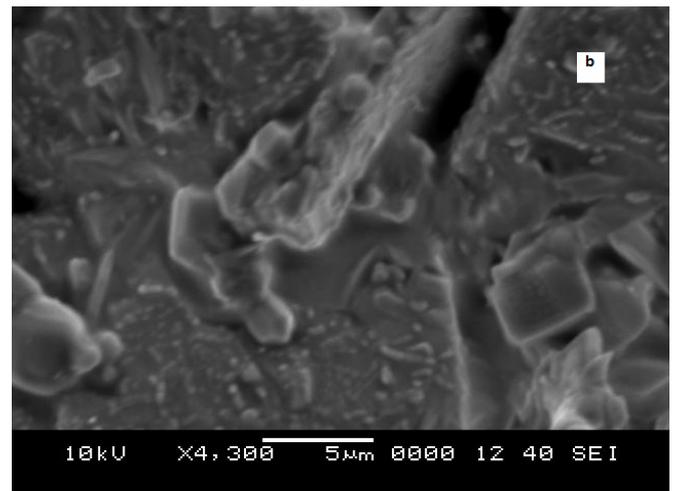
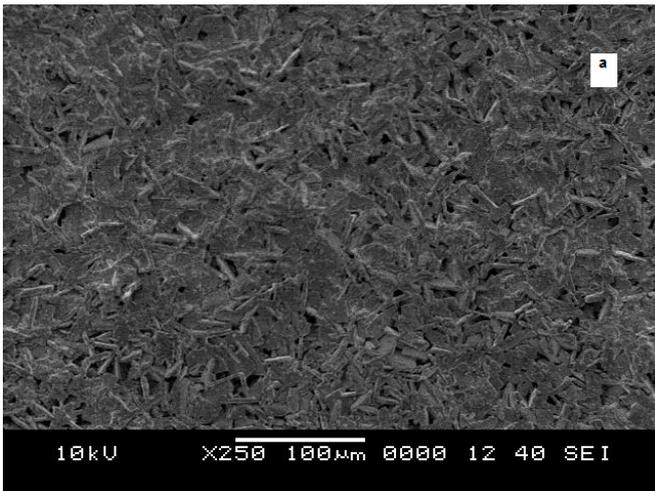
Nas figuras 28.a e 28.b, podemos notar a presença de pescoços entre grãos que indicam processo de sinterização, e na figura 28.c, indícios de porosidade na superfície, o que é vantajoso para aplicação de sensores de gases, fato que poderá ser visto nos resultados da análise de comportamento elétrico em função da presença de oxigênio. As amostras 2 e 3 mostram uma tendência à formação de cristais em forma de bastonetes, que podem ser atribuídos à atmosfera de tratamento, já que as amostras tratadas em atmosfera de nitrogênio não apresentaram essa tendência.



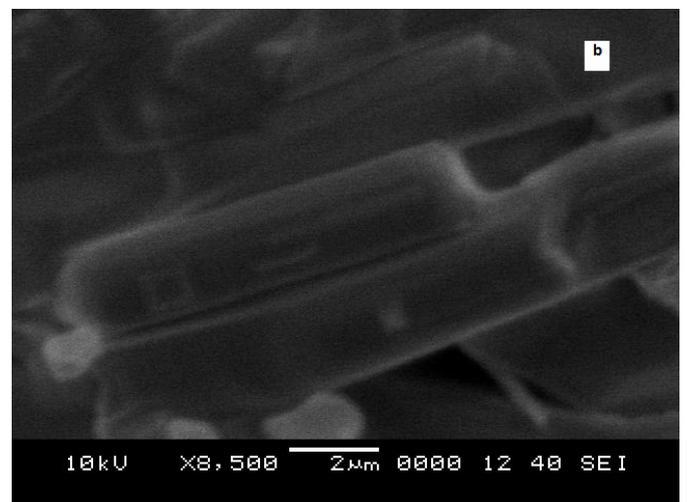
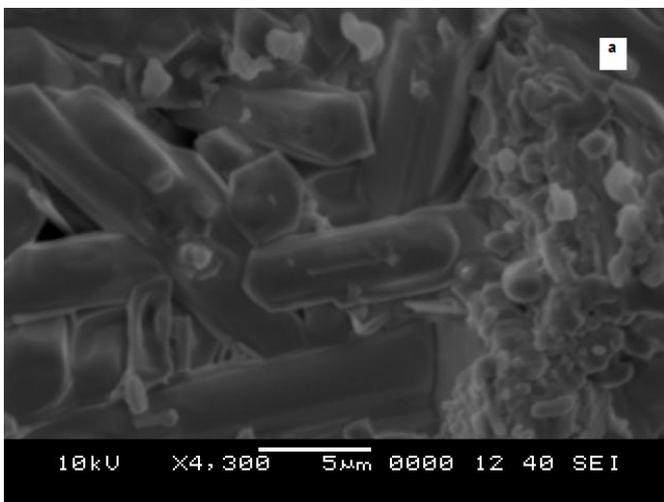
Figuras 28.a e b – Micrografias da superfície da amostra 1.



Figuras 28.c – Morfologia da superfície da amostra 1.



Figuras 29.a e b – Morfologia da superfície da amostra 2.



Figuras 30.a e b – Micrografias da superfície da amostra 3.

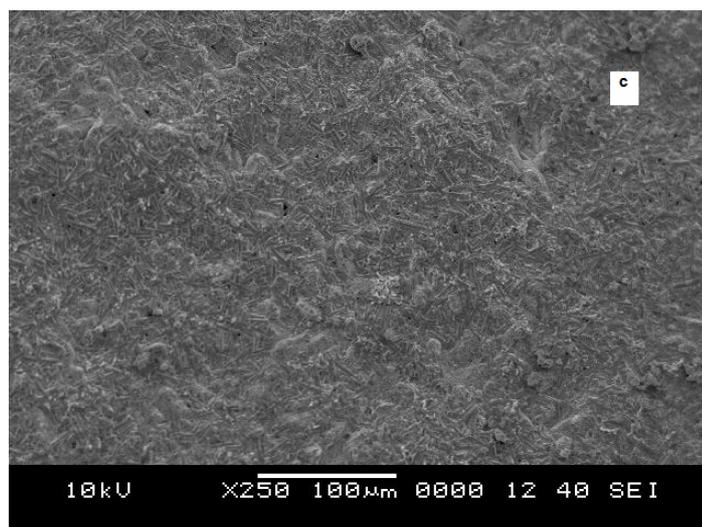
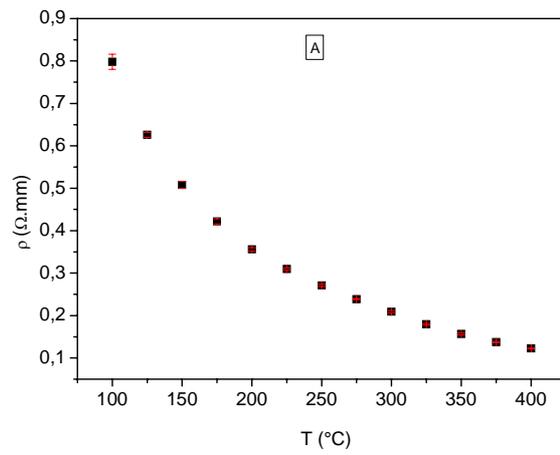


Figura 30.c – Morfologia da superfície da amostra 3.

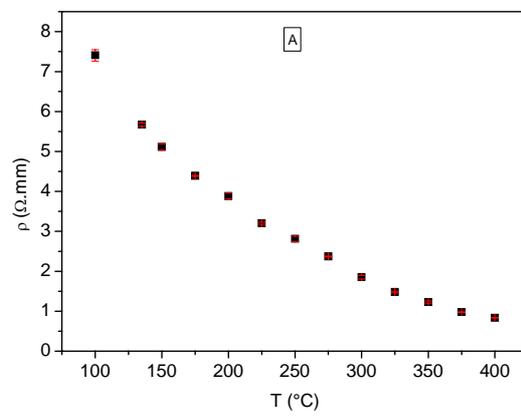
#### **4.2.2. Propriedades elétricas de superfície das amostras 1, 2 e 3**

Devido à sensibilidade da amostra, fez-se necessário a espera de 30 minutos em cada ponto para aquisição dos valores da tensão elétrica. Os valores de tensão oscilaram devido à temperatura (variação de  $\pm 3$  °C). Sendo assim, os valores utilizados para o cálculo da condutividade correspondem a uma média das tensões.

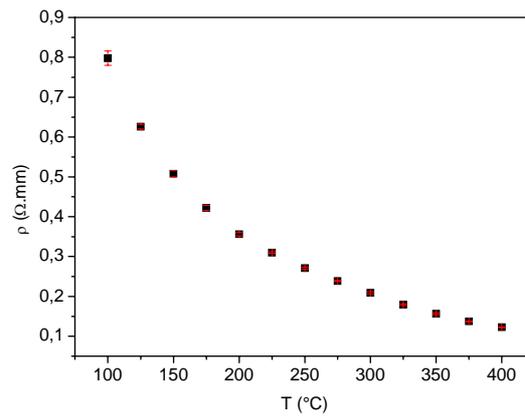
A resistividade das amostras apresentou comportamento exponencial decrescente (ver figuras 31, 32 e 33), com valores da mesma ordem, mesmo sendo amostras diferentes e mesmo sabendo que na metodologia das medidas de resistividade os fios eram desconectados e, em uma nova análise, conectados. No entanto, foi verificado que em todas essas amostras houve redução na resistividade entre duas análises, feitas em dias diferentes. Acreditamos no fato da mudança na resistividade ter sido provocada pela melhoria nos contatos entre os fios e a amostra, já que entre uma medida e outra, nós refazíamos os contatos. Outra hipótese seria a incorporação do oxigênio na amostra, provocando um ligeiro aumento de condutividade, o que, no entanto, poderá ser verificado em análise futura mantendo a mesma amostra e fazendo a medida de condutividade em vários dias.



**Figura 31 – Medida da resistividade da amostra 1, primeira medida.**



**Figura 32 – Medida da resistividade da amostra 2, primeira medida.**



**Figura 33 – Medida da resistividade da amostra 3, primeira medida.**

Analisando os resultados para um segundo dia de análise, verificamos que as amostras 1 e 3 continuam a apresentar valores de mesma ordem, diferente da amostra 2 cujo valor foi reduzido em relação ao primeiro dia.

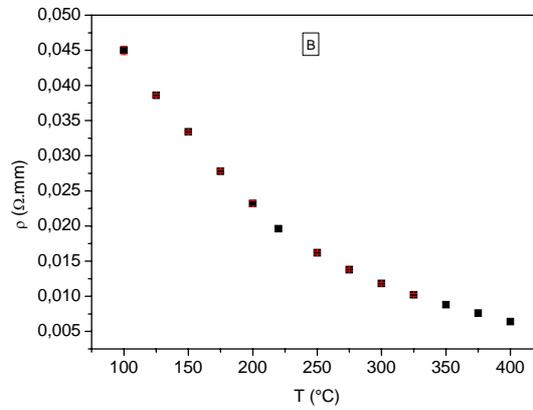


Figura 34 – Medida da resistividade da amostra 1, segunda medida.

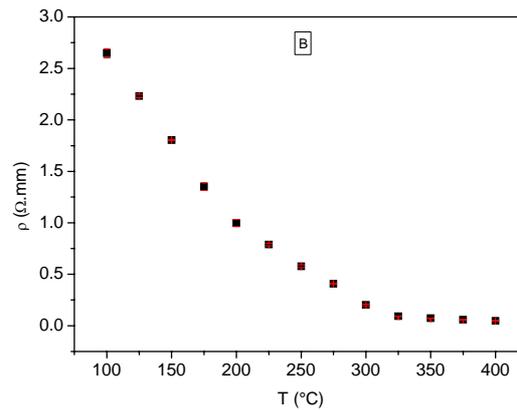


Figura 35 – Medida da resistividade da amostra 2, segunda medida

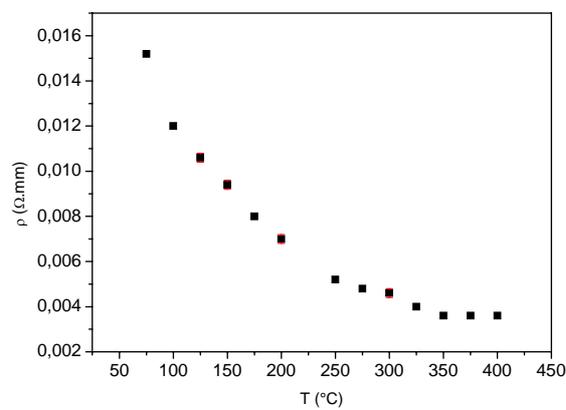


Figura 36 – Medida da resistividade da amostra 3, segunda medida.

### 4.2.3. Propriedades estruturais das amostras 4, 5 e 6

Essas amostras foram sintetizadas em atmosfera de nitrogênio, utilizando a mesma rota de síntese. A amostra 4 apresentou a fase desejada  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y})\text{Cu}_3\text{O}_8$ . Já a amostra 5, apresentou a fase  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_3\text{O}_8$  com presença da fase  $\text{SrCaPb}_6$ , apenas a amostra 6 não apresentou a fase desejada. Esta amostra apresentou as fases  $\text{Sr}_3\text{CaPb}_{12}$  e  $\text{SrCaPb}_6$ , e que correspondem às mesmas da amostra 3 tratada em atmosfera de oxigênio. Com isso, acreditamos que o efeito de substituição do Y pelo do Ca foi mais decisivo para a formação dessas fases. . O gráfico comparativo dos difratogramas pode ser visto na figura 37.

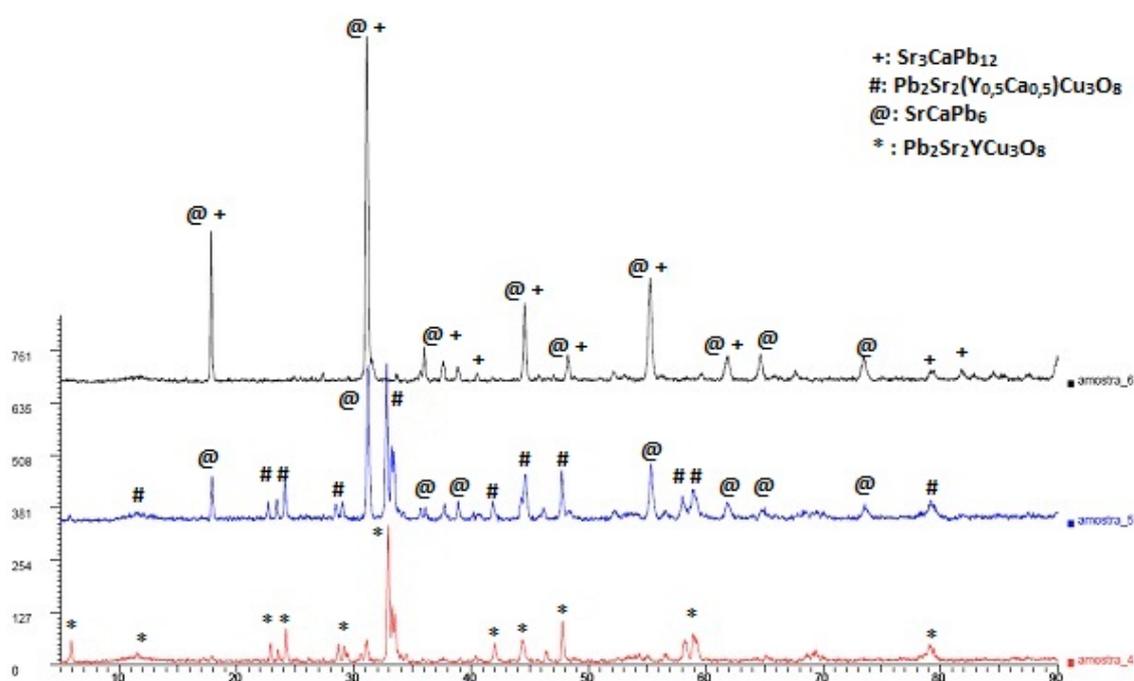
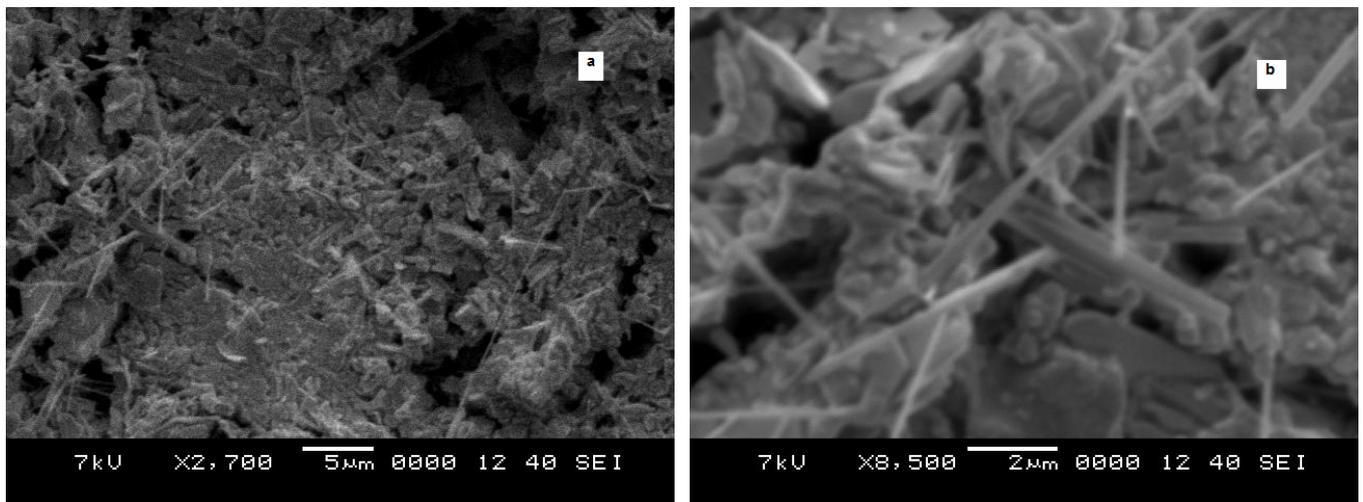


Figura 37 – Comparação entre difratogramas das amostras 4, 5 e 6.

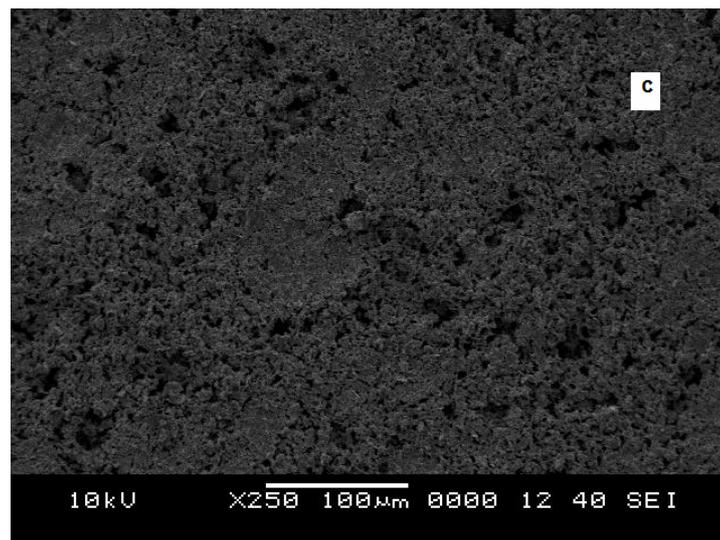
Analisando a morfologia da superfície das amostras a partir da MEV, verificamos que a amostra 4 apresentou menor estado de densificação em relação às outras, grãos em forma de agulhas, indícios de maior porosidade e presença de estruturas entrelaçadas, diferentemente da amostra 1 que possui a mesma estequiometria, porém, sinterizada em atmosfera de oxigênio. Esta característica propicia uma maior atenção para esta amostra no que tange a aplicação em sensores de gás.

As amostras 5 e 6 apresentaram maior grau de densificação em relação as outras amostras. A amostra 5 apresenta contorno entre os grãos, sendo que estes apresentam formas

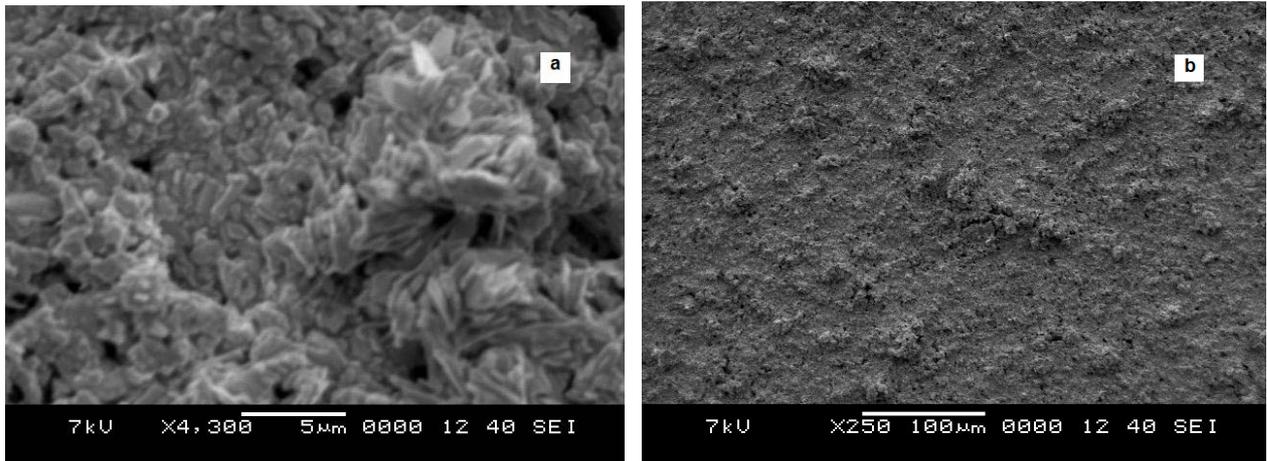
variadas. A amostra 6 apresenta uma matriz bastante densificada, com pouco indício de porosidade.



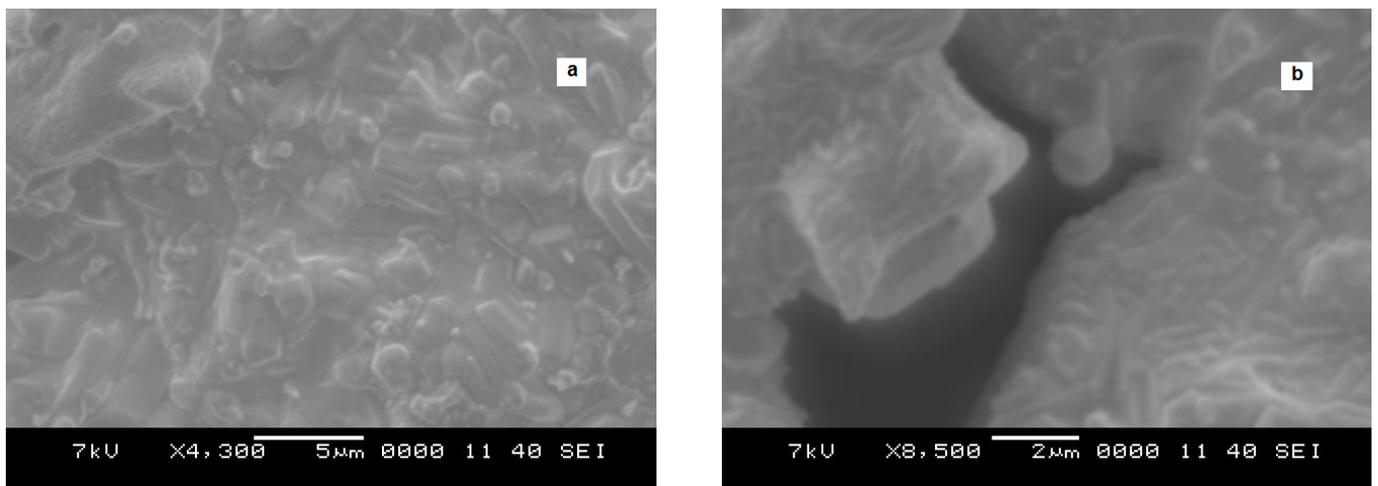
**Figuras 38.a e b – Micrografia da superfície da amostra 4.**



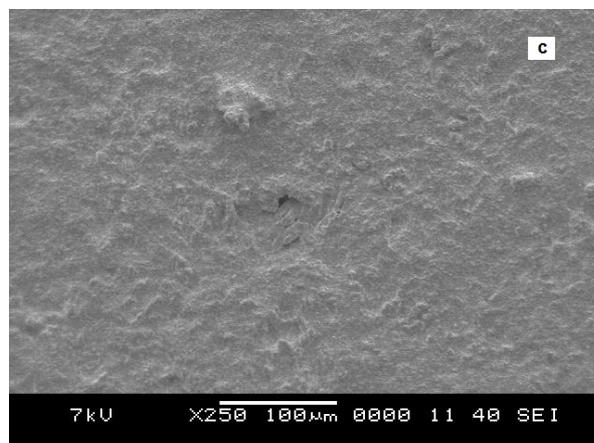
**Figura 38.c – Morfologia da superfície da amostra 4.**



**Figuras 39.a e b – Micrografia da superfície da amostra 5.**



**Figuras 40.a e b – Micrografia da superfície da amostra 6.**



**Figura 40.c – Morfologia da superfície da amostra 6.**

#### 4.2.4. Propriedades elétricas de superfície das amostras 4, 5 e 6

O comportamento elétrico das amostras 4, 5 e 6, tratadas em N<sub>2</sub> foi avaliado e o resultado apresentado mostra que, semelhante às amostras 1, 2 e 3, a resistividade foi decrescente com a temperatura. As análises feitas em um segundo dia mostraram aumento na resistividade, sendo as amostras 5 e 6 bastante estáveis nessa medida.

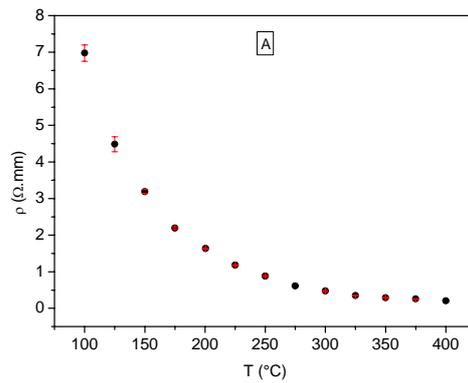


Figura 41 – Medida da resistividade da amostra 4, primeira medida.

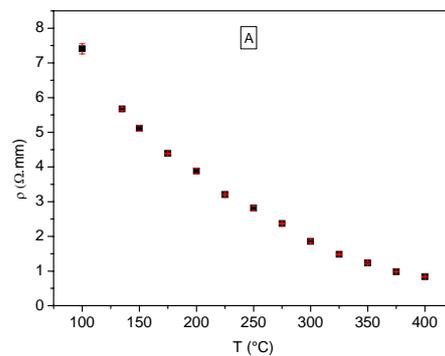


Figura 42 – Medida da resistividade da amostra 5, primeira medida.

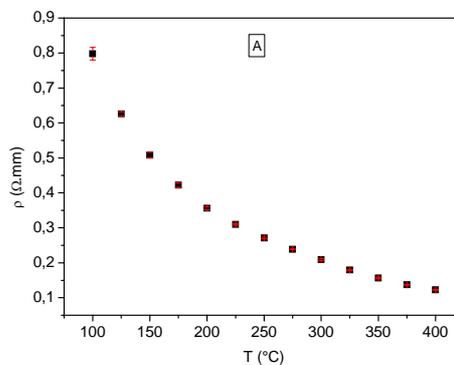


Figura 43 – Medida da resistividade da amostra 6, primeira medida.

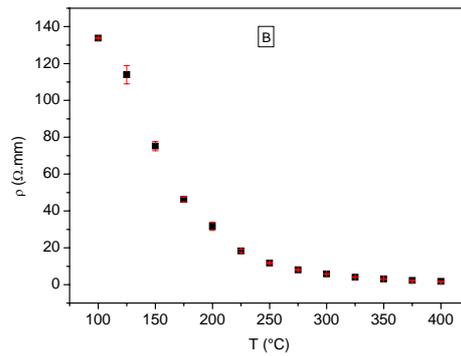


Figura 44 – Medida da resistividade da amostra 4, segunda medida.

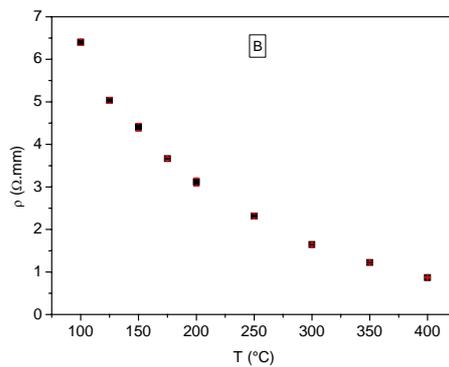


Figura 45 – Medida da resistividade da amostra 5, segunda medida

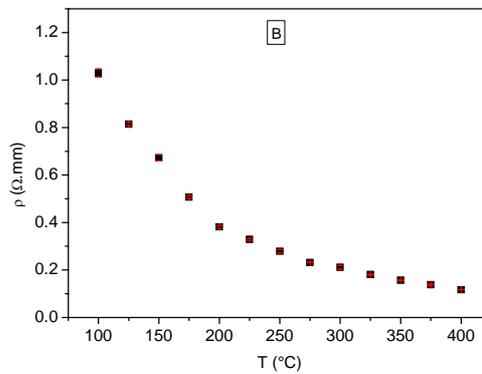


Figura 46 – Medida da resistividade da amostra 6, segunda medida

### 4.3. Avaliação da influência da atmosfera de sinterização

#### 4.3.1. Comparação entre as amostras 1 e 4; 2 e 5; 3 e 6

Devido à atmosfera de sinterização e a composição do Ca no lugar do Y, foram verificadas mudanças na estrutura, o que pode ser visto a partir da comparação entre os difratogramas normalizados (figuras 47, 48 e 49).

Comparando as amostras 1 e 4, como pode ser visto na figura 47 a seguir, há um desenvolvimento de fases diferentes em proporções diferentes. A amostra 1 (difratograma vermelho) apresenta a estrutura perovskita  $\text{Sr}(\text{PbO}_3)$  e alguns indícios da formação da fase  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_{8+\delta}$ , o que comprova a dependência da estrutura com a atmosfera de tratamento, A amostra 4 (difratograma azul) apresenta a fase desejada ( $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ).

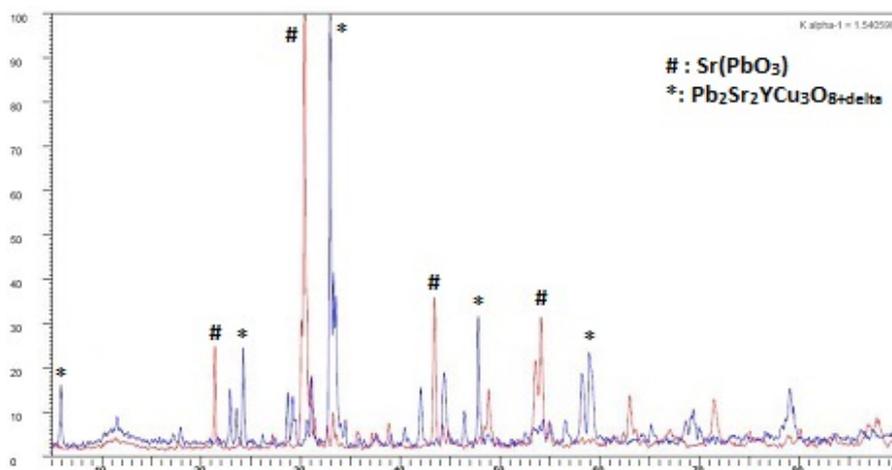


Figura 47 – Comparação entre os difratogramas das amostras 1 e 4.

As amostra 2 e 5 também apresentam diferença nas fases cristalinas, como pode ser visto na figura 48. A amostra 5 apresenta a fase  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ , com pequena quantidade da fase  $\text{SrCaPb}_6$ . Já a amostra 2 teve como fase encontrada  $\text{SrPb}_3$ , como já mencionado anteriormente.

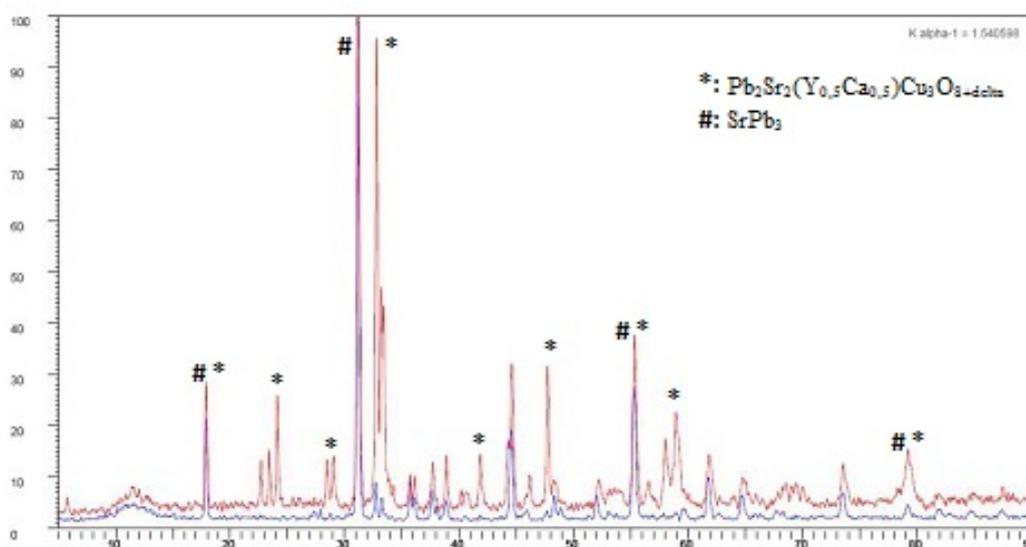


Figura 48 – Comparação entre os difratogramas das amostras 2 e 5.

Por último, as amostras 3 e 6 apresentam estruturas iguais, como pode ser visto na figura 49. Acreditamos que, a ausência do Y leva a formação das fases  $\text{Sr}_3\text{CaPb}_{12}$  e  $\text{SrCaPb}_6$ .

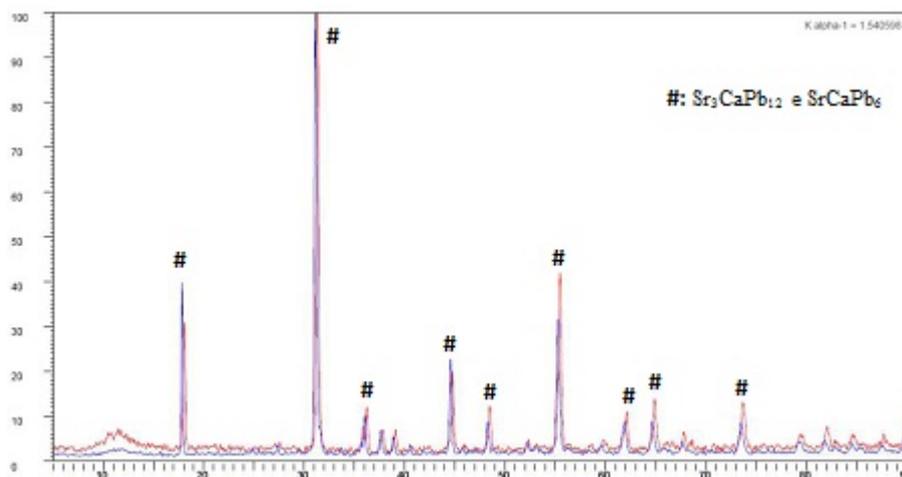


Figura 49 - Comparação entre os difratogramas das amostras 3 e 6.

#### 4.4. Testes de Sensores

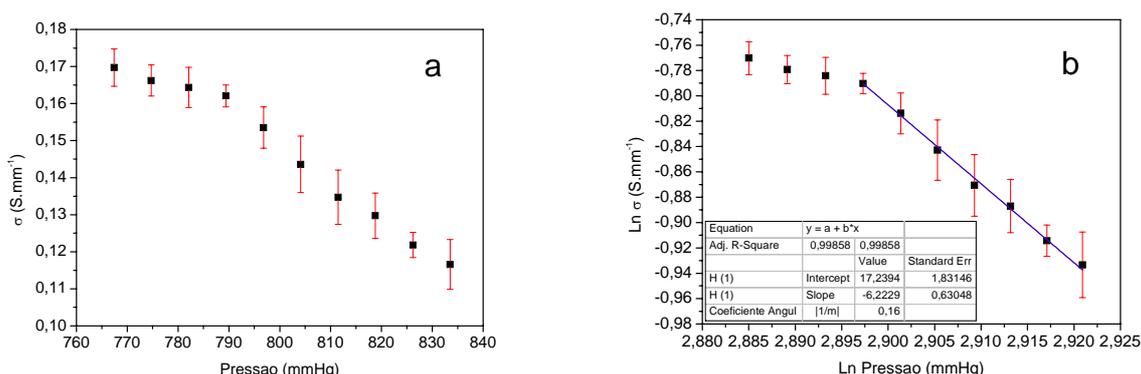
Antes de serem efetuados os testes de resistividade em função da pressão de oxigênio, foi realizado um teste do equipamento (conhecido como teste de “branco”) utilizando um gás inerte, no caso o nitrogênio. O resultado obtido foi uma flutuação de valores devido à própria variação na temperatura do forno. Isto nos garantiu um referencial para analisarmos se há sensibilidade do sensor com relação ao oxigênio.

Para verificarmos a reprodutibilidade das amostras, foram realizados testes em diferentes dias. As amostras foram retiradas do aparato, assim como os fios de platina, ou seja, em cada novo ensaio todo o procedimento foi repetido.

O comportamento da condutividade elétrica em função da pressão de oxigênio se mostrou linear em várias medidas, como pode ser visto, por exemplo, na amostra de nº 1. Ela apresentou valores distintos de condutividade em diferentes dias, o que acreditamos ser devido ao contato dos fios na amostra, já que toda metodologia de adaptação da amostra no aparato foi reproduzida novamente para cada amostra e em cada novo dia de análise.

Comparando as figuras 50 e 52, verifica-se que os valores são muito próximos, apesar do longo intervalo de tempo entre as medidas, o que nos leva a acreditar que esta amostra tem uma boa estabilidade eletrônica de superfície e, conseqüentemente reprodutividade. Analisando o gráfico  $\ln \sigma$  versus  $\ln P$ , o coeficiente angular apresenta valores semelhantes ao composto  $\text{SnO}_2$  como mencionado no capítulo 2 (pág. 39), e a partir da equação  $\sigma = \sigma_0 P_{\text{O}_2}^{1/m}$  descrita para o  $\text{SnO}_2$ , obtemos o valor de  $m$ , o que pode ser visto, em módulo, na tabela junto aos gráficos.

As figuras 50, 51 e 52, mostram que a primeira e segunda medida apresentam funções lineares com coeficientes angulares próximos, e comportamentos semelhantes. Mas, a terceira medida teve um coeficiente angular diferente, o que acreditamos ser uma ocorrência de oxidação de superfície, mudando assim as características eletrônicas e diminuindo a sensibilidade do sensor.



Figuras 50.a e b – Comportamento da amostra 1 em relação à pressão de oxigênio - Primeira medida.

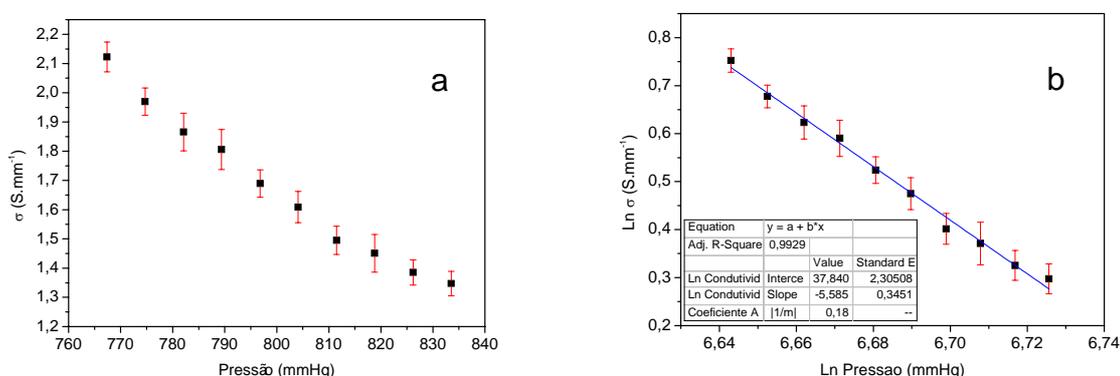


Figura 51.a e b – Condutividade em função da pressão de oxigênio para a amostra 1 – Segunda medida.

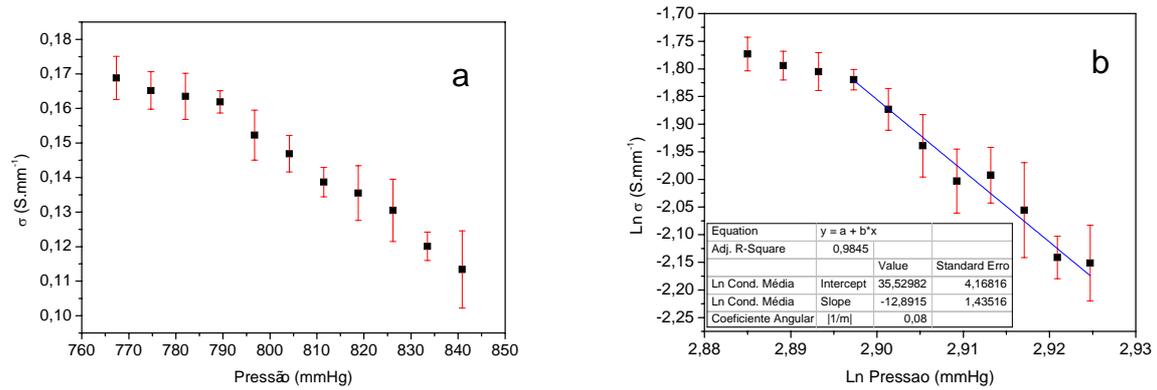


Figura 52.a e b - Condutividade em função da pressão de oxigênio para a amostra 1 – Terceira medida.

Diferente da amostra 1, a amostra 2 apresentou, em todos os dias analisados, valores diferentes de condutividade. Mas, comparando as figuras 53 e 54, verifica-se que os valores de inclinação são os mesmos, isso mesmo após longo intervalo de tempo entre as duas medidas, o que nos leva a acreditar que a amostra 2, mesmo variando o valores de condutividade eletrônica de superfície, reproduz o comportamento semiconductor em um determinado intervalo de tempo, no caso, o intervalo entre as duas medidas iniciais.

Observando as figuras 53 e 54 é possível verificar que houve um decréscimo da condutividade em função da pressão de oxigênio. No entanto, a medida realizada no terceiro momento (figura 55) mostra duas inclinações distintas em uma mesma seqüência de aquisição de valores. Acreditamos que seja devido ao contato entre o fio e a amostra.

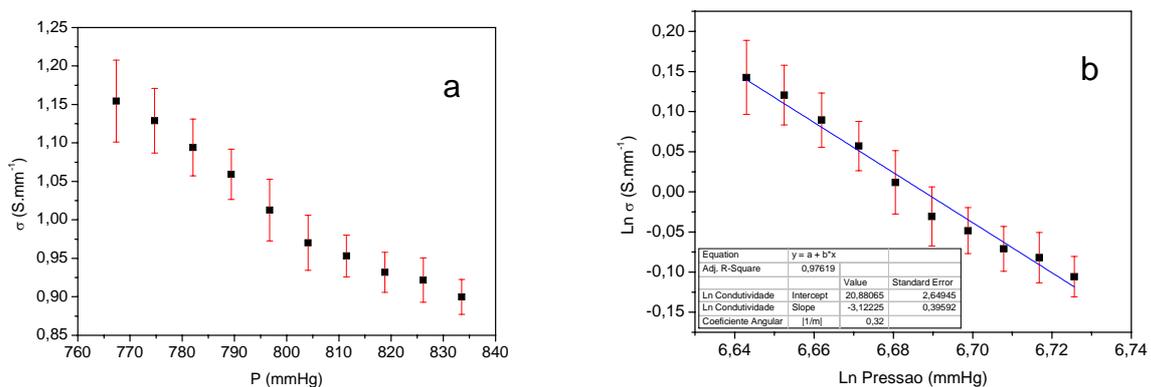


Figura 53.a e b – Condutividade em função da pressão de oxigênio para a amostra 2 – Primeira medida.

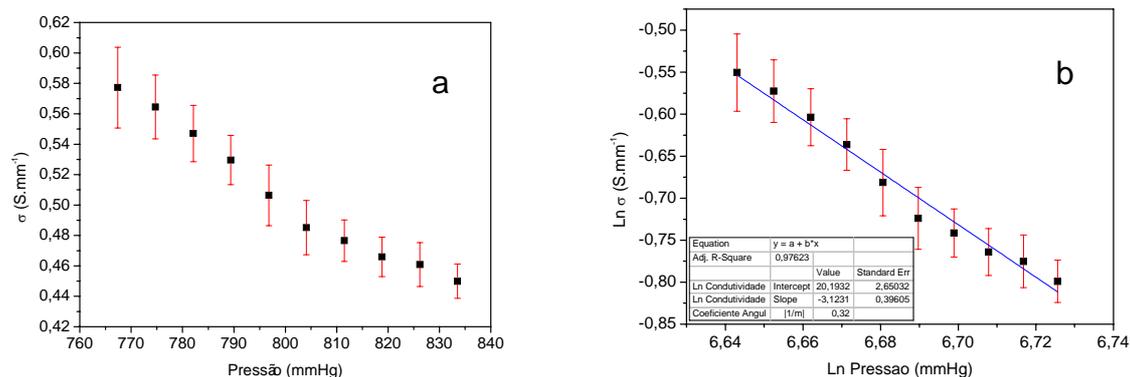


Figura 54.a e b – Condutividade em função da pressão de oxigênio para a amostra 2 – Segunda medida.

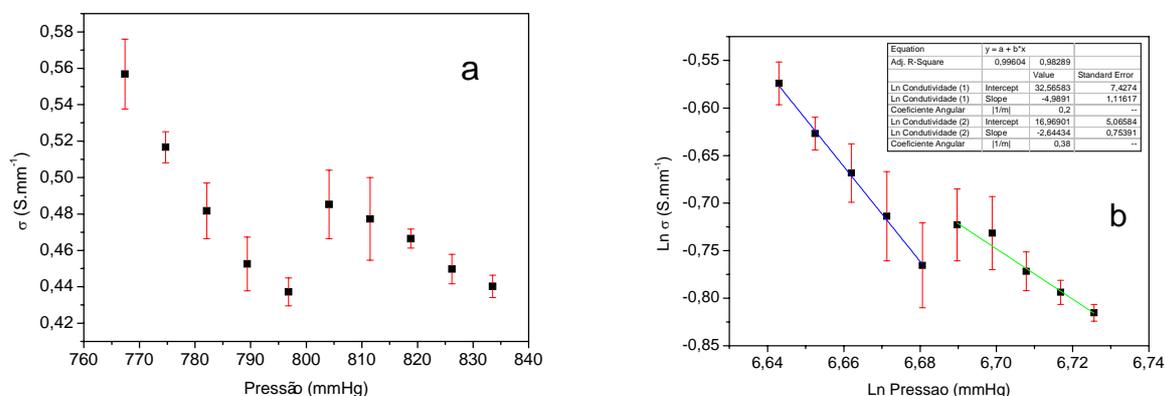


Figura 55.a e b – Condutividade em função da pressão de oxigênio para a amostra 2 – Terceira medida.

Em relação às anteriores, a amostra de n° 3 apresentou valores próximos aos da amostra 2. No entanto, a reprodutividade dos valores foi bastante afetada, de tal forma a não passar da primeira medida apenas. A figura 57 apresenta o resultado na segunda medida de condutividade. Estes valores estão dentro da flutuação do teste de branco citado anteriormente, sendo por isso desconsiderado como medidas válidas para o sensor. Outra medida foi efetuada (terceira medida), porém, as respostas foram semelhantes aos da segunda medida, fato que mostra a oxidação da superfície após a primeira análise.

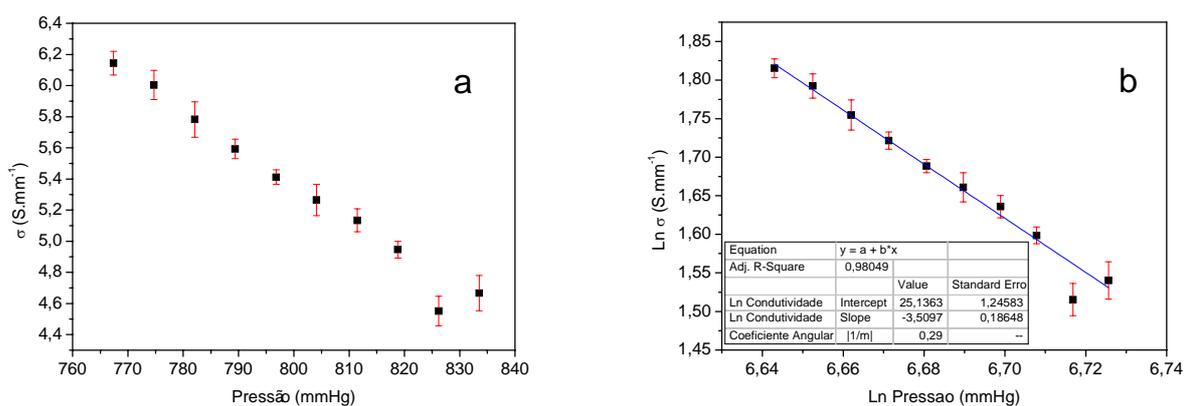


Figura 56.a e b – Primeira medida de condutividade em função da pressão de oxigênio para a amostra 3.

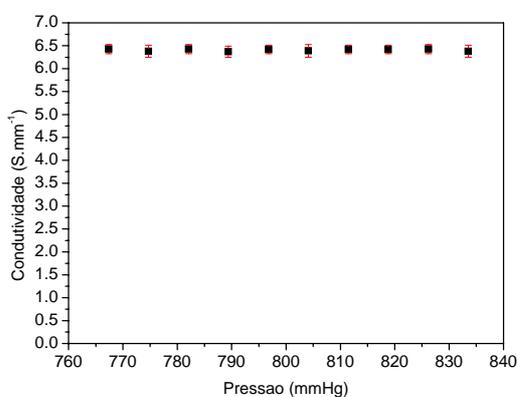
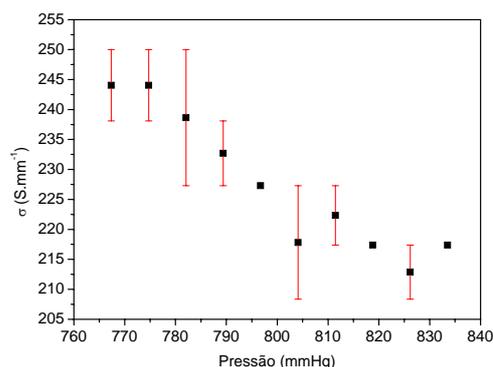


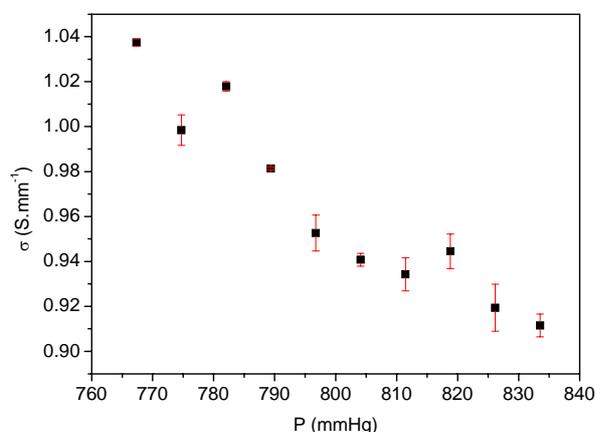
Figura 57 – Condutividade em função da pressão de oxigênio para a amostra 3 – Segunda medida.

As amostras tratadas com nitrogênio (amostras 4, 5 e 6), salvo a amostra 4, apresentaram resultados inexpressivos e por isso seus gráficos de condutividade em função da pressão de oxigênio foram desconsiderados. Como mencionado, a amostra 4 apresentou uma variação considerável na primeira série de medidas, o que não foi observado nas medidas posteriores. O caráter linear decrescente da condutividade em função da pressão de oxigênio continua, com variações maiores em torno de uma reta média.



**Figura 58 – Primeira medida da condutividade em função da pressão de oxigênio para a amostra 4.**

Ao compararmos todas as amostras, verificamos que a amostra 1 apresentou maior potencial para a reprodução dos valores de condutividade em relação a pressão de oxigênio. Nesta amostra a fase predominante foi  $\text{Sr}(\text{PbO}_3)$ , e não a fase inicialmente desejada,  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_{8+x}$ , entretanto devido aos bons resultados obtidos com as medidas elétricas verificamos o comportamento da sua condutividade em função da pressão de oxigênio. A figura 59 a seguir apresenta os resultados.



**Figura 59 – Comportamento da condutividade em função da pressão de oxigênio para a fase  $\text{Sr}(\text{PbO}_3)$ .**

Verificamos que, em uma única análise, esta amostra apresentou comportamento decrescente da condutividade em função da pressão de oxigênio. Nota-se também que os valores apresentados para a condutividade foram menores que a amostra 4, o que acreditamos ser devido à influência da estrutura, bem como dos elementos presentes para a formação de  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_{8+\delta}$ , no caso, Y e Cu.

## Capítulo 5 – Conclusões e Perspectivas

Dentre as diversas rotas investigadas, a melhor rota consistiu na sinterização do composto durante 1h na temperatura de 985 °C.

Por meio da difração de raios-X, verificamos que a presença do Ca na estrutura inibiu a formação da fase  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y}_x\text{Ca}_{1-x})\text{Cu}_3\text{O}_8$ , ou seja, quanto maior a presença do Ca na estrutura, menor a chance de formar a fase desejada. Em relação à atmosfera de sinterização, verificamos que o oxigênio inibiu a formação da fase principal. Porém, a síntese em atmosfera de oxigênio foi escolhida devido às amostras tratadas em nitrogênio não apresentarem resultados satisfatórios de condutividade eletrônica de superfície, com ou sem a presença do gás a ser detectado.

Quanto ao comportamento eletrônico de superfície, as amostras apresentaram um comportamento semicondutor, contudo, as medidas não apresentaram reprodutibilidade satisfatória. Acredita-se que isso se deva a problemas nos contatos e alguma adsorção na superfície.

Dentre os resultados obtidos a amostra que tem algum potencial para ser utilizada como sensor de oxigênio, é a que possui como fase principal o  $\text{SrPbO}_3$ .

Como perspectiva, sugerimos o estudo mais detalhado sobre o comportamento dessa família com o intuito de encontrar as condições ideais de processamento para viabilizar sua aplicação como sensores de oxigênio. Outra perspectiva é, a partir do composto  $\text{SrPbO}_3$  na forma de pó, produzir filmes finos para serem aplicados como sensores, de preferência em baixas temperaturas e em baixas concentrações de oxigênio.

### A. Notação de Kroger-Vink

A notação conhecida como notação de **Kröger-Vink** é um conjunto de convenções usadas para descrever a carga elétrica e a posição da rede por defeitos pontuais em cristais. Essa notação foi proposta por F. A. Kröger e H. J. Vink.

O formato da notação pode ser verificado no exemplo abaixo:



Onde:

$M$  representa o espécime que pode ser desde átomos (como, por exemplo, Si, Ni, F, Cl, etc.), Vacâncias – representadas por V, Elétrons – representados por e, e Buracos – representados por h (o “h” vem do inglês *hole* que significa buraco).

$S$  indica o sítio da rede que o espécime ocupa. Por exemplo, Ni pode ocupar um sítio de Cu. Neste caso,  $M$  seria substituído por Ni e  $S$  seria substituído por Cu na nomenclatura descrita acima. O sítio também pode ser um interstício da rede. Neste caso, usa-se o símbolo 'i'.

$C$  corresponde à carga elétrica do espécime em relação ao sítio que ele ocupa. Em relação ao exemplo anterior, Ni muitas vezes tem a mesma valência tal qual a do Cu, de modo tornar a carga relativa zero. Para indicar uma carga nula, utiliza-se X. Um único ● indica uma única carga positiva, enquanto que dois representaria duas cargas positivas. Por fim, ' significam uma única carga negativa.

Vejamos alguns exemplos.

$Al_{Al}^X$  = Um íon alumínio situado em um sítio da rede de alumínio, com carga neutra.

$Ni_{Cu}^X$  = Um íon níquel em um sítio de cobre, com carga neutra.

$V_{Cl}^\bullet$  = Uma vacância de cloro, com um carga positiva.

$Ca_i^{\bullet\bullet}$  = Um íon cálcio intersticial, com dupla carga positiva.

## REFERÊNCIAS

- 1 - A. J. Moulson e J. M. Herbert, *Eletroceramics*, 2ªEd., Editora Wiley & Sons, 2003.
- 2 - K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura e Y. Tokura, *Nature*, 395 (1998) 677.
- 3 - Q. Madueño, D. A. Tellez, J. Roa-Rojas, *Modern Physics Letters B*, 8, (2006), 427 – 437.
- 4 - A. M. John, R. Jose, M. A. Ittyachen et al., *Superconductor Science and Technology*, 15, (2002), 907 – 912.
- 5 - N. Yamazoe e Y. Teraoka, *Catal. Today*, 8, (1990), 175.
- 6 - B. V. Beznosikov e K. S. Aleksandrov, *Crystallography Reports*, Vol. 45, n° 5, 2000.
- 7 - K. S. Aleksandrov and B. V. Beznosikov, *Perovskite – like crystals* (Nauka, Novosibirsk, 1997).
- 8 – R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, L. W. Rupp, L. F. Shceemeyer, T. Siegrist, R. B. vanDover, P. Marsh, W. F. Peck, Jr, P. K. Gallagher, S. H. Glarum, J. H. Marshall, R. C. Farrow, J. V. Waszczak, R. Hull & P. Trevor, *Nature*, Vol. 336, n° 17, novembro de 1988, pág. 211 – 214.
- 9 - S. S. Parkins, *et al.*, *Physics Review Letters*, 61, (1988), 750-753.
- 10 - H. W. Zandbergen, K. Kadowaki, M. J. V. Menken, A. A. Menovsky, G. van Tendeloo e S. Amelinckx, *Physica C*, 158, 1989, pág. 155.
- 11 - S. H. H. Naqvi e I. W. Boyd, *Materials Science and Engineering B*, B33, (1995), pág. 67 a 74.
- 12 - R.J. Cava, M. Marezio, J.J. Krajewski, W.E Peck, Jr., A. Santoro, and E Beech, *Physica C*, Vol.157, 1989, pág. 272.
- 13 – P. Goodman, D. G. Jansen e T. J. White, *Physica C*, Vol.158, 1989, pág. 173.
- 14 – C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido*, 8ª Edição, LTC.
- 15 – D. D. L. Chung, *Applied Materials Science*, Editora CRC Press, New York, 2001, Apêndice B.
- 16 - A.M.J.H. Seuter, *Defect chemistry and electrical transport properties of barium titanate*, (1974), Philips Research Reports, Supplement N°. 3.

- 17 – J. Daniels, K. H. Hardtl, D. Hennings, e R. Wernicke, *Defect chemistry and electrical conductivity of doped barium titanate ceramics*, Philips Research Reports 31, (1976), 487–559.
- 18 – R. B. Van Dover, R. J. Cava, B. Batlogg e E. A. Rietman, *Physics Review*, B35, 1987.
- 19 – J. Lethen, H. Frank, L. Winkeler e G. Güntherodt, *Physica C*, 235 – 340, 1994.
- 20 – K. Sakuyama, T. Maeda, S. Koriyama, H. Yamauchi e S. Tanaka, *IEEE Transactions on Magnetism*, Vol. 27, N° 2, 1991.
- 21 – P. Atkins e J. de Paula, *Físico – Química*, Vol. 3, 2004, 7ª Edição.
- 22 – IUPAC, *Goldbook definition*, 2007.
- 23 – Kenneth Connors, *Chemical Kinetics*, 1990, VCH Publishers.
- 24 – C. Christofides and A. Mandelis, *Journal of Applied Physics*, 68, 1990.
- 25 – N. Graber, H. Lüdi and H. M. Widmer, *Sensors and Actuators*, B1, 239, 1990.
- 26 – N. Yamazoe e Kengo Shimano, *Sensors and Actuators B*, 128, 2008, 566-573.
- 27 – Z. G. Zhou, Z. L. Tang, Z. T. Zhang e W. Wlodarsli, *Sensors and Actuators B*, 77, (2001), 22-26.
- 28 – Y. Xu, X. Zhou e O. T. Sorensen, *Sensors and Actuators B Chemical*, 65, 2000, pág. 2-4.
- 29 – D. M. Smyth, *The Defect Chemistry of Metal Oxides*, Oxford University Press, (2000), Oxford.
- 30 – B. Fengqi, N. Mengnian e Z. Xianwu, *Jpn. J. Appl. Physics*, 35, 1996.
- 31 – P. T. Moseley, *Meas. Sci. Technol.*, vol. 8, 1997, 223 – 237.
- 32 – K. Christmann, *Topics in Physical Chemistry - Introduction to Surface Physical Chemistry*, Vol. 2, 1991, Cap. 4, Springer – Verlag New York.
- 33 – J. W. Fergus, *Sensors and Actuators B*, Review, (2006).
- 34 – M. L. Post, J. J. Tunney, D. Yang, X. Du e D. L. Singleton, *Sensors and Actuators B*, 59, (1999), 190-194.