



**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM SISTEMAS  
MECATRÔNICOS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO  $\text{BaTiO}_3$  OBTIDO PELOS  
MÉTODOS SOL-GEL E SOL-PRECIPITAÇÃO**

**GEORGE DO NASCIMENTO ALMEIDA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO  $\text{BaTiO}_3$  OBTIDO PELOS  
MÉTODOS SOL-GEL E SOL-PRECIPITAÇÃO**

**GEORGE DO NASCIMENTO ALMEIDA**

**ORIENTADOR: PROF. ALYSSON MARTINS ALMEIDA SILVA. DR.**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM SISTEMAS  
MECATRÔNICOS**

**Brasília-DF, 23 de Dezembro de 2020.**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO  $\text{BaTiO}_3$  OBTIDO PELOS  
MÉTODOS SOL-GEL E SOL-PRECIPITAÇÃO**

**GEORGE DO NASCIMENTO ALMEIDA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM SISTEMAS MECATRÔNICOS

**Banca Examinadora**

---

Prof. ALYSSON MARTINS ALMEIDA SILVA, Dr. ENM/FT/UnB (Orientador)

---

Profª. ARTEMIS MARTI CESCHIN, Dra. ENE/FT/UnB

---

Profª. NELCY DELLA SANTINA MOHALLEM, Dra. Departamento de Química/UFMG

---

Prof. EDSON PAULO DA SILVA, Dr. ENM/FT/UnB

**Brasília-DF, 23 de Dezembro de 2020.**

## FICHA CATALOGRÁFICA

George do Nascimento Almeida

Síntese e caracterização do BaTiO<sub>3</sub> obtido pelos métodos sol-gel e sol-precipitação. (Distrito Federal) 2020 98p, 210x297 mm (ENM/FT/UnB, Mestre, Sistemas Mecatrônicos, 2020).

Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica.

1. Titanato de Bário

2. Sol-gel

3. Sol-precipitação

I. ENM/FT/UnB

II. Sistemas Mecatrônicos

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ALMEIDA, George do Nascimento (2020). Síntese e caracterização do BaTiO<sub>3</sub> obtido pelos métodos sol-gel e sol-precipitação. Dissertação de Mestrado em Sistemas Mecatrônicos, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília-DF, 98p.

## CESSÃO DE DIREITOS

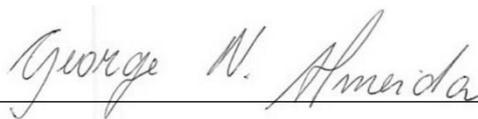
**AUTOR:** George do Nascimento Almeida.

**TÍTULO:** Síntese e caracterização do BaTiO<sub>3</sub> obtido pelos métodos sol-gel e sol-precipitação.

**GRAU:** Mestre

**ANO:** 2020

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.



George do Nascimento Almeida

georgenalmeida@hotmail.com

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todos que colaboraram para a realização deste trabalho.

Agradecimentos especiais:

A Deus, por tudo.

Aos meus pais, Jorge e Suédina e ao meu irmão Alexandre, pelo apoio constante.

A minha esposa, Cristiane, e minhas filhas, Helena e Maria Luísa, pelo carinho e compreensão.

Aos meus sogros, Ciro e Dilma pelo apoio e suporte.

Ao meu orientador, professor doutor Alysson Martins, pela ajuda e orientação neste trabalho, pela confiança, paciência, apoio e amizade.

A Fundação Educacional do Distrito Federal, cuja dispensa das atividades laborais para dedicação aos estudos viabilizaram o desenvolvimento deste trabalho.

Ao GRACO pelo apoio material.

Ao Professor Edson Paulo da Silva, pelo apoio e orientação inicial.

Aos colegas professores Claudinei e Peter que incentivaram o início desse trabalho.

Ao professor José Coaquira do laboratório LSNM do NFA do instituto de Física da UnB por ter conduzido as análises térmicas essenciais para este trabalho.

Á professora doutora Artemis, do Departamento de Engenharia Elétrica da UnB, que gentilmente cedeu o Laboratório de Dispositivos e Circuitos Integrados (LDCI) para a realização das análises elétricas.

Á professora Nelcy, do Departamento de Química da UFMG, pelas análises de área superficial específica.

Ao colega Afonso (LDCI) pela disponibilidade e gentileza no uso de dispositivos de análise elétrica.

Ao colega Ivan pela ajuda com as análises de microscopia eletrônica e produção de reagentes.

Á colega Karolyne pela análise de espectroscopia no ultravioleta visível UV-VIS.

Ao secretário do PPMEC Rafael pela atenção e apoio quando solicitado.

A todos os colegas e amigos do grupo Materiais Ferróicos, em especial aos colegas Rodrigo, Lais e Leandro.

A cada um, o meu muito obrigado!

George do Nascimento Almeida

---

## RESUMO

O objetivo geral deste trabalho é obter pós nanométricos de BaTiO<sub>3</sub> através do método sol-gel e sol-precipitação, acompanhados de sua adequada caracterização estrutural, ótica e elétrica para entender seu mecanismo de formação.

Os precursores utilizados no método sol-gel foram o Ortotitanato de Tetraisopropil dissolvido em 2-propanol, ácido acético e acetato de bário. As amostras do gel obtidas foram calcinadas a 600°C, 800°C e 1000°C. Pelo método sol-precipitação, os precursores utilizados foram Ortotitanato de Tetraisopropil dissolvido em ácido acético, água deionizada. A esta solução foi adicionada uma solução concentrada de KOH e outra de Acetato de Bário. Os produtos foram caracterizados por DRX, MEV, UV-VIS e espectroscopia de impedância. O resultado dessas análises permitiu observar nas amostras produzidas pelo método sol-gel um aumento da fase tetragonal e da constante dielétrica (15 – 50 em 20Hz) com o aumento da temperatura, enquanto as amostras obtidas por sol-precipitação são cúbicas. A presença do BaCO<sub>3</sub> é mais evidente nas amostras produzidas por sol-precipitação e o band-gap dos produtos obtidos não mostrou variação significativa alterando-se o método de síntese (3,363 – 3,594 eV).

**Palavras Chaves:** Titanato de Bário; Sol-gel; Sol-precipitação.

---

## ABSTRACT

The general objective of this work is to obtain nanometric powders of BaTiO<sub>3</sub> through the sol-gel and sol-precipitation method, accompanied by their proper structural, optical and electrical characterization to understand their formation mechanism.

The precursors used in the sol-gel method were Tetraisopropyl Orthotitanate dissolved in 2-propanol, acetic acid and barium acetate. The gel samples obtained were calcined at 600 °C, 800 °C and 1000 °C. Through the sol-precipitation method, the precursors used were Tetraisopropyl Orthotitanate dissolved in acetic acid, deionized water. To this solution was added a concentrated solution of KOH and another of Barium Acetate. The products were characterized by XRD, SEM, UV-VIS and impedance spectroscopy. The results of these analyzes allowed to observe in the samples produced by the sol-gel method an increase in the tetragonal phase and the dielectric constant with the increase in temperature, while the samples obtained by sol-precipitation are cubic. The presence of BaCO<sub>3</sub> is more evident in the samples produced by sol-precipitation and the band-gap of the obtained products did not show significant variation, changing the synthesis method (3,363 - 3,594 eV).

**Keywords:** Barium Titanate; Sol-gel; Sol Precipitation.

## SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
1.1. Contextualização.....	1
1.2. Descrição do estado da Arte .....	2
1.3. Objetivos.....	7
1.4. Estrutura do trabalho.....	8
2. Revisão Bibliográfica.....	9
2.1. Perovskita.....	9
2.2. Titanato de Bário .....	10
2.3. Propriedades do Titanato de Bário.....	12
2.3.1. Ferroeletricidade.....	12
2.3.2. Piezoeletricidade.....	16
2.3.3. Propriedades Dielétricas .....	18
2.4. Efeito do tamanho de grão nas propriedades do BaTiO <sub>3</sub> .....	23
2.5. Processos para obtenção de Pós de BaTiO <sub>3</sub> .....	26
2.5.1. Síntese de reação no estado sólido .....	26
2.5.2. Síntese hidrotérmica .....	28
2.5.3. Precursores Poliméricos (Pequini).....	29
2.5.4. Processo sol-gel .....	31
2.5.5. Sol-precipitação .....	32
3. Materiais e métodos .....	34
3.1. Preparação dos Pós de BaTiO <sub>3</sub> .....	34
3.1.1. Método Sol-Gel .....	34
3.1.2. Método Sol-Precipitação .....	35
3.2. Técnicas de caracterização do Titanato de Bário.....	37
3.2.1. Difratomia de Raios-X (DRX) .....	37
3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	38
3.2.3. UV-VIS.....	40
3.2.4. Espectroscopia de Impedância.....	42
3.2.5. Adsorção gasosa .....	45
4. Resultados e Discussões.....	46
4.1. Caracterização das amostras de BaTiO <sub>3</sub> produzidas por Sol-Gel.....	46
4.1.1. Análises por Difração de Raios X. ....	46
4.1.2. Adsorção gasosa .....	52

4.1.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	54
4.1.4.	UV-VIS.....	56
4.1.5.	Espectroscopia de Impedância.....	59
4.2.	Caracterização das amostras de BaTiO <sub>3</sub> produzidas por Sol-Precipitação.....	61
4.2.1.	Análises por Difração de Raios X. ....	61
4.2.2.	Adsorção gasosa .....	63
4.2.3.	Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura .....	65
4.2.4.	UV-VIS.....	66
4.2.5.	Espectroscopia de Impedância.....	68
5.	CONCLUSÕES.....	71
6.	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS .....	73
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	74

## LISTA DE FÍGURAS

Figura 1.1 - Parâmetros da estrutura ( $c$ e $a$ ) à temperatura ambiente dos pós de $\text{BaTiO}_3$ tratados termicamente em várias temperaturas [9].	3
Figura 1.2 - Mudança no índice de tetragonalidade ( $c/a$ ) com o tamanho do pó de $\text{BaTiO}_3$ ( $L$ ) a temperatura ambiente [12].	4
Figura 2.1 - A estrutura cristalina da perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ). (a) Íons de cálcio ocupando os vértices da célula unitária CFC, e os íons oxigênio ocupando os espaços centrados da face da célula unitária. O íon de titânio ocupando os espaços intersticiais octaédricos no centro do cubo. (b) Seção mediana da estrutura cristalina da perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ – truncada) [26].	9
Figura 2.2 - Distorção da célula unitária do $\text{BaTiO}_3$ em seus polimorfos.	11
Figura 2.3 - Parâmetros de rede do $\text{BaTiO}_3$ em função da temperatura [33].	12
Figura 2.4 - Curva de histerese típica para um material ferroelétrico [35].	13
Figura 2.5 - (a) Desenho esquemático de deslocamentos atômicos de cada lado de um contorno entre domínios polarizados em sentidos opostos num cristal ferroelétrico; (b) vista de estrutura de um domínio, mostrando contornos de $180^\circ$ entre domínios polarizados em sentidos opostos [36].	13
Figura 2.6 - Gráfico da polarização ( $P$ ) em função da intensidade do campo elétrico aplicado ( $E$ ). Um material paraelétrico exibe apenas um modesto nível de polarização com campos aplicados. Em contraste, um material ferroelétrico exibe polarização com campos aplicados. Em contraste, um material ferroelétrico exibe polarização espontânea onde domínios de células unitárias orientadas de modo semelhante crescem sob campos crescentes de orientação semelhante [37].	14
Figura 2.7 - (a) A estrutura do $\text{BaTiO}_3$ acima de $120^\circ\text{C}$ é cúbica. (b) A estrutura do $\text{BaTiO}_3$ abaixo de $120^\circ\text{C}$ (sua temperatura Curie) é ligeiramente tetragonal devido a um ligeiro deslocamento do íon de $\text{Ti}^{4+}$ central com relação aos íons circundantes de $\text{O}^{2-}$ da célula unitária. Um pequeno momento bipolar elétrico existe nesta célula unitária assimétrica [40].	16
Figura 2.8 - Representação esquemática de dipolos elétricos em um material piezelétrico (a) sem a aplicação de tensão ou diferença de potencial (b) com a aplicação de tensões compressivas resultando no aparecimento de uma diferença de potencial (c) com a aplicação de uma diferença de potencial aplicada resultando em uma variação dimensional ( $d$ = deslocamento).	17

Figura 2.9 - Intervalos de Energia para (a) Semicondutores e (b) Isolantes [45].....	19
Figura 2.10 - Constantes dielétricas relativas $K_a$ e $K_c$ para $BaTiO_3$ de um único cristal em função da temperatura [48]. As medições são ao longo das direções $a$ e $c$ tetragonais.	22
Figura 2.11 - Dependência da temperatura da constante dielétrica em cerâmicas $BaTiO_3$ de alta pureza e tamanho de grão. [52].....	24
Figura 2.12 - Representação diagramática da composição dos grãos de $BaCO_3$ e $TiO_2$ em vários estágios de calcinação. As áreas são proporcionais ao respectivo valor das quatro fases presentes [56].....	27
Figura 2.13 - Diagrama de fases do sistema $BaO-TiO_2$ [57].....	28
Figura 3.1 - Etapas de produção do $BaTiO_3$ pelo método Sol-Gel .....	35
Figura 3.2 - Etapas de produção do $BaTiO_3$ pelo método Sol-Precipitação. ....	36
Figura 3.3 - Codificação das amostras de acordo com o método de síntese, temperatura de calcinação, agente quelante e razão molar isopropóxido de titânio: água.....	37
Figura 3.4 - Representação da lei de Beer-Lambert. A intensidade da luz diminui ao atravessar um meio puramente absorvedor. ....	41
Figura 3.5 - Modelos mais usados para representação elétrica de cerâmicas.....	43
Figura 3.6 - Diagramas de impedância dos modelos da figura 3.5. ....	43
Figura 4.1 - Os difratogramas de raios X dos pós calcinados no intervalo de 600°C a 1000°C e gelificados a temperatura ambiente. ....	47
Figura 4.2 - Os difratogramas de raios X dos pós calcinados no intervalo de 600°C a 1000°C e gelificados em estufa a 75°C. ....	47
Figura 4.3 - Tamanho do cristalito e índice de tetragonalidade em função da temperatura de calcinação dos pós obtidos pelo método sol-gel e tratados termicamente a diferentes temperaturas (600°C, 800°C e 1000°C) e gelificadas a temperatura ambiente.....	49
Figura 4.4 - Tamanho do cristalito e índice de tetragonalidade em função da temperatura de calcinação dos pós obtidos pelo método sol-gel e tratados termicamente a diferentes temperaturas (600°C, 800°C e 1000°C) e gelificadas em estufa a 75°C. ....	50
Figura 4.5 - Parâmetros de rede em função da temperatura de calcinação das amostras obtidas pelo método sol-gel e gelificadas a temperatura ambiente. ....	51
Figura 4.6 - Parâmetros de rede em função da temperatura de calcinação das amostras obtidas pelo método sol-gel e gelificadas em estufa a 75°C.....	51

Figura 4.7– Área superficial específica e tamanho do cristalito em função da temperatura de calcinação dos pós obtidos pelo método sol-gel e tratados termicamente em diferentes temperaturas (600 °C, 800°C e 1000 °C). .....	52
Figura 4.8 – Tamanho médio das partículas ( $D_{BET}$ ) e tamanho do cristalito em função da temperatura de calcinação dos pós obtidos pelo método sol-gel e tratados termicamente em diferentes temperaturas (600 °C, 800°C e 1000 °C).....	53
Figura 4.9 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós sintetizados a 600° C pelo processo sol-gel e gelificados a temperatura ambiente (A) e gelificados em estufa a 75°C (B) (30.000x) .....	54
Figura 4.10 - Figura 4.8 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós sintetizados a 800° C pelo processo sol-gel e gelificados a temperatura ambiente (A) e gelificados em estufa a 75°C (B) (30.000x) .....	55
Figura 4.11 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós sintetizados a 1000°C pelo processo sol-gel e gelificados a temperatura ambiente (A) e gelificados em estufa a 75°C (B) (30.000x) .....	55
Figura 4.12 - Gráficos obtidos da análise UV-vis dos pós calcinados no intervalo de 600°C a 1000°C e gelificados a temperatura ambiente. ....	56
Figura 4.13 - Gráficos obtidos da análise UV-vis dos pós calcinados no intervalo de 600°C a 1000°C e gelificados em estufa a 75°C. ....	57
Figura 4.14 - Band-Gap em função do tamanho dos cristalitos dos pós obtidos pelo método sol-gel e tratados termicamente a diferentes temperaturas (600°C, 800°C e 1000°C) e gelificados a temperatura ambiente. ....	58
Figura 4.15 - Band-Gap em função do tamanho dos cristalitos dos pós obtidos pelo método sol-gel e tratados termicamente a diferentes temperaturas (600°C, 800°C e 1000°C) e gelificados em estufa a 75°C. ....	58
Figura 4.16 - Diagramas de impedância complexa dos pós calcinados no intervalo de 600°C a 1000°C e gelificados a temperatura ambiente, com tensão aplicada de 1V. ....	59
Figura 4.17 - Variação da constante dielétrica com a frequência à temperatura ambiente, com tensão aplicada de 1V. ....	60
Figura 4.18 - Variação da perda dielétrica com a frequência à temperatura ambiente, com tensão aplicada de 1V. ....	61
Figura 4.19 - Os difratogramas de raios X dos pós obtidos por sol-precipitação usando acético com razão molar titânio:água 1:10 (SP10) e 1:50 (SP50). ....	62

Figura 4.20 - Os difratogramas de raios X dos pós obtidos por sol-precipitação usando acetilacetona com razão molar titânio:água 1:10 (SP10) e 1:50 (SP50). .....	62
Figura 4.21 – Evolução da área de superfície específica dos pós obtidos pelo método sol-precipitação usando ácido acético e acetilacetona com razão molar titânio: água 1:10 e 1:50. ....	64
Figura 4.22 – Tamanho médio das partículas ( $D_{BET}$ ) dos pós obtidos pelo método sol-precipitação usando ácido acético e acetilacetona com razão molar titânio: água 1:10 e 1:50. ....	64
Figura 4.23 - Microscopia eletrônica de varredura para os pós sintetizados pelo processo sol-precipitação usando ácido acético com razão molar titânio:água 1:10 (A) e 1:50 (B) (30.000x). ....	65
Figura 4.24 - Microscopia eletrônica de varredura para os pós sintetizados pelo processo sol-precipitação usando acetilacetona com razão molar titânio:água 1:10 (A) e 1:50 (B) (30.000x). ....	66
Figura 4.25 - Gráficos obtidos da análise UV-vis dos pós obtidos por sol-precipitação usando ácido acético. ....	67
Figura 4.26 - Gráficos obtidos da análise UV-vis dos pós obtidos por sol-precipitação usando acetilacetona. ....	67
Figura 4.27 - Diagramas de impedância complexa dos pós obtidos por sol-precipitação usando acetilacetona e ácido a temperatura ambiente, com tensão aplicada de 1V. ....	68
Figura 4.28 - Variação da constante dielétrica com a frequência à temperatura ambiente, com tensão aplicada de 1V dos pós obtidos por sol-precipitação usando acetilacetona e ácido acético. ....	69
Figura 4.29 - Variação da perda dielétrica com a frequência à temperatura ambiente, com tensão aplicada de 1V dos pós obtidos por sol-precipitação usando acetilacetona e ácido acético. ....	70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Efeito do tratamento térmico sobre o tamanho do pó e estrutura cristalina do BaTiO <sub>3</sub> à temperatura ambiente [8].....	3
Tabela 2.1 - Efeito do tratamento térmico sobre o tamanho do pó e estrutura do cristalina do BaTiO <sub>3</sub> a temperatura ambiente [2].....	15
Tabela 3.1 - Origem e pureza dos reagentes utilizados para a realização do trabalho. ...	34
Tabela 3.2 - Razões molares utilizadas na preparação das misturas. ....	35
Tabela 3.3 - Razões molares utilizadas na preparação das misturas. ....	36
Tabela 3.4 - Valores de capacitância e sua possível interpretação .....	44
Tabela 4.1 - Fator <i>k</i> e índice de tetragonalidade das amostras calcinadas a 1000°C e gelificadas em temperatura ambiente e estufa a 75°C. ....	48
Tabela 4.2 - Tamanho médio dos cristalitos obtidos pela equação de Scherrer, parâmetros de rede e índice de tetragonalidade para as amostras obtidas pelo método sol-gel.....	49
Tabela 4.3 – Valores relativos à área superficial específica ( <i>S</i> <sub>BET</sub> ) e tamanho médio de partículas ( <i>D</i> <sub>BET</sub> ) dos pós obtidos pelo método sol-gel e tratados termicamente a diferentes temperaturas (600 °C, 800 °C e 1000 °C) e gelificados a temperatura ambiente. ....	53
Tabela 4.4 - Valores encontrados pelo método de Tauc para o band-gap das amostras obtidas pelo método sol-gel.....	57
Tabela 4.5 - Tamanho médio dos cristalitos obtidos pela equação de Scherrer e parâmetros de rede para as amostras obtidas pelo método sol-precipitação. ....	63
Tabela 4.6 – Valores relativos à área superficial específica ( <i>S</i> <sub>BET</sub> ) e tamanho médio de partículas ( <i>D</i> <sub>BET</sub> ) dos pós obtidos pelo método sol-precipitação.....	65
Tabela 4.7 - Valores encontrados pelo método de Tauc para o band-gap das amostras obtidas pelo método sol-precipitação. ....	68

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

BET	Brunauer-Emmett-Teller
DRAM	Memórias Dinâmicas de Acesso Randômico
DRX	Difração de Raios-X
$D_{BET}$	Tamanho médio de partícula calculado a partir da área de
$D_{MEV}$	Tamanho médio de partícula por microscopia eletrônica de varredura
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
FRAM	Memórias Ferroelétricas de Acesso Aleatório
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards, do inglês
KOH	Hidróxido de Sódio
$L_{TEM}$	Tamanho do pó determinado por microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
PZT	Nome comercial para o $Pb(Zr, Ti)O_3$
$S_{BET}$	Área de superfície específica
UV-VIS	Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível
WDS	Espectrômetro de comprimento de onda
$^{\circ}C$	Graus Celsius
pH	Potencial de Hidrogênio
$\mu m$	Micrômetro ( $1 \mu m = 10^{-6} m$ )
nm	Nanômetro ( $1 nm = 10^{-9} m$ )
f	Frequência de alternância do campo elétrico
r	Raio das partículas
$\rho$	Densidade real do material particulado
$r_A$	Raio iônico do elemento que ocupa o sítio A da perovskita
$r_B$	Raio iônico do elemento que ocupa o sítio B da perovskita
$r_O$	Raio iônico do oxigênio da perovskita
$T_C$	Ponto ou temperatura de Curie
P	Polarização
$P_S$	Polarização de saturação
$P_R$	Polarização remanescente
$E_C$	Campo Coercitivo
E	Campo Elétrico

$I_0$	Intensidade da luz incidente
$I$	Intensidade da luz transmitida através da amostra
$A$	Coefficiente de absorção
$K$	Constante dielétrica
$\epsilon$	Permissividade
$\epsilon_0$	Permissividade do vácuo
$D$	Deslocamento dielétrico
$D_{hkl}$	Diâmetro médio das partículas
$\theta$	Ângulo de difração
$\beta (2\theta)$	Largura na metade da altura do pico de difração
$L$	Indutor
$C$	Capacitor
$R$	Resistor
$R_G$	Resistência do grão
$R_{CG}$	Resistência do contorno de grão
$C_G$	Capacitância do grão
$C_{CG}$	Capacitância de contorno de grão
$\tau$	Constante de tempo do circuito.

# Capítulo 1

## 1. Introdução

### 1.1. Contextualização

O titanato de bário é um material de grande importância para a indústria eletrônica devido as suas propriedades elétricas. Desde a descoberta de suas propriedades ferroelétricas na década de 1940 ele foi reconhecido como um dos mais importantes materiais funcionais e tem sido usado em muitas aplicações sob a forma de monocristais e cerâmicas. [1]

A fabricação de capacitores de alta qualidade tem como componente principal materiais ferroelétricos dado o elevado valor da permissividade dielétrica desses materiais. As propriedades piroelétricas destes materiais têm sido aproveitadas no desenvolvimento de sensores de temperatura e de radiação infravermelha [2]. A piezeletricidade, proporciona um imenso leque de aplicações para esta classe de materiais cerâmicos, dentre os quais podem-se destacar os transdutores utilizados em sistemas geradores e receptores de ultra-som, sensores de aceleração por compressão, sistemas de rastreamento e mapeamento subaquáticos por ultra-som, antenas dielétricas e atuadores entre outras aplicações [3]. Devido a sua polarização espontânea os materiais ferroelétricos são empregados na industrialização de memória binárias (FRAM - *Ferroelectric Random Access Memories*). No entanto, o titanato de bário apresenta sérios problemas de degradação, envelhecimento e alta corrente de fuga [4]. Para o emprego de um material como memória, a polarização deve ser revertida para ler ou escrever as informações na cela de memória, a alta corrente de fuga torna-se um grande obstáculo para a utilização prática do titanato de bário. Contudo, a crescente preocupação com o meio ambiente, faz com que muitos órgãos governamentais e não governamentais pressionem os fabricantes e as indústrias a restringirem e até proibirem o uso de certos compostos químicos. Neste contexto é possível destacar alguns elementos que são considerados prejudiciais à saúde do ser humano e agressivo ao meio ambiente onde se destacam os metais pesados tais como chumbo, mercúrio e cádmio entre outros. Esta decisão se tornou de fundamental importância para os materiais ferroelétricos, uma vez que, a maior parte possui chumbo (Pb) em suas respectivas composições. Estudos se

encontram em andamento para a substituir os PZT por materiais considerados ecologicamente corretos, neste contexto as cerâmicas baseadas em titanato de bário são candidatas em potencial. [5,6]

Neste trabalho o titanato de bário foi sintetizado a partir dos mesmos precursores através do método sol-gel e sol-precipitação. Tem-se o objetivo de analisar e comparar os dois processos para a obtenção de um BaTiO<sub>3</sub> cristalino no contexto da microestrutura e propriedades dielétricas e obter titanatos de bário cujo material seja nanométrico com alta fase tetragonal, isento de impurezas e estequiométrico. A principal motivação para a escolha do processamento sol-gel se deve a alta pureza dos materiais produzidos, alta homogeneidade, baixas temperaturas de preparação além de uma infraestrutura simples e barata. O processo sol-precipitação é semelhante à síntese de BaTiO<sub>3</sub> por calcinação de géis, no entanto, as condições alcalinas empregadas no processo levam à formação de pós cristalinos de BaTiO<sub>3</sub> diretamente sem a necessidade de tratamento térmico adicional do produto, como calcinação.

## **1.2. Descrição do estado da Arte**

As cerâmicas ferroelétricas têm sido utilizadas em uma ampla variedade de aplicações e constitui a base de materiais para grande maioria dos componentes utilizados na indústria eletrônica. A alta constante dielétrica do titanato de bário foi descoberta independentemente em várias partes do mundo em 1943. O intenso interesse nesse material foi motivado pelas extraordinárias propriedades dielétricas e pela natureza oportuna da descoberta, por volta da Segunda Guerra Mundial. A combinação de propriedades elétricas e durabilidade mecânica permitiu que este composto resistisse ao teste do tempo, permanecendo o material mais amplamente utilizado na indústria de capacitores de cerâmica.

Em 1954, Anliker et al. [7] pode muito bem ter sido o primeiro a relatar o efeito do tamanho do pó na estrutura cristalina e na transição de fase cúbico-tetragonal de BaTiO<sub>3</sub>.

Kiss et al. [8] examinaram a estrutura cristalina à temperatura ambiente de pós de BaTiO<sub>3</sub> obtidos por pirólise isotérmica de oxalato de titânio de bário. A estrutura cristalina foi determinada por difração de raios X e o tamanho do pó foi determinado por microscopia eletrônica de transmissão (LTEM). Os resultados são mostrados na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Efeito do tratamento térmico sobre o tamanho do pó e estrutura cristalina do BaTiO<sub>3</sub> à temperatura ambiente [8].

Tratamento Térmico		Tamanho do Pó (L <sub>TEM</sub> )		Estrutura Cristalina (25°C)
Tempo (h)	Temperatura (°C)	Menor (nm)	Maior (nm)	
147	550	40	60	Cúbico
8	650	60	100	Cúbico
2	825	80	100	Cúbico
1	975	150	250	Tetragonal
1	1150	300	500	Tetragonal

A partir dos dados da Tabela 1.1, os autores concluíram que os pós possuem simetria cúbica para  $L_{TEM} \leq 100$  nm e simetria tetragonal para  $L_{TEM} \geq 150$  nm. Não foi encontrada evidências pelos autores de coexistência de fase tetragonal e cúbica, embora nenhum dos pós com tamanhos na faixa ( $100 \text{ nm} < L_{TEM} < 150 \text{ nm}$ ) tenha sido examinado.

Naka et al. [9] relataram a estrutura cristalina e a temperatura de transição tetragonal-cúbica de um pó de BaTiO<sub>3</sub> à temperatura ambiente, obtido por pela hidrólise do tetraisopropóxido de titânio em uma solução de hidróxido de bário. Este pó foi tratado termicamente a várias temperaturas.

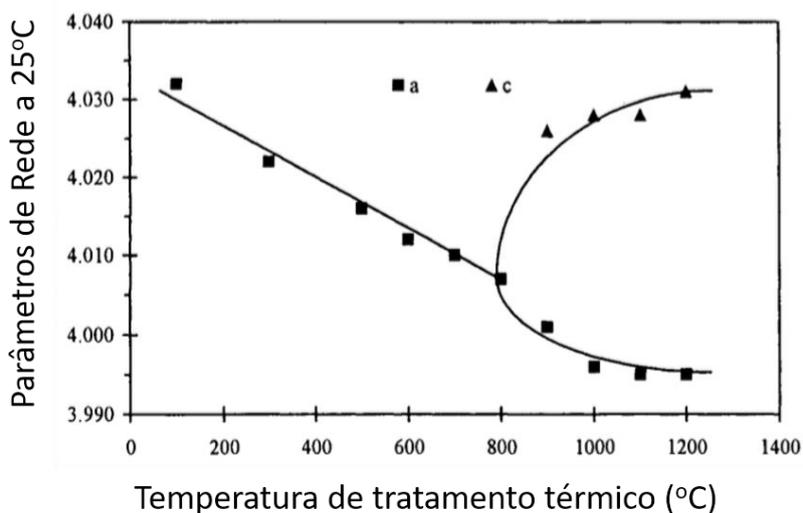


Figura 1.1 - Parâmetros da estrutura (c e a) à temperatura ambiente dos pós de BaTiO<sub>3</sub> tratados termicamente em várias temperaturas [9].

Tratado termicamente abaixo de 800°C, o pó manteve a simetria cúbica a temperatura ambiente. Após o tratamento térmico a temperaturas superiores a 800 ° C, a rede assumiu simetria tetragonal próxima à de um pó formado pela reação convencional no estado sólido [9].

Vivekanandan et al. [10,11] examinaram a estrutura cristalina à temperatura ambiente e a entalpia de transição tetragonal cúbica dos pós de BaTiO<sub>3</sub> derivados hidrotermalmente. Diferentes pós foram formados variando a temperatura de síntese hidrotermal (90 ou 130 °C) e tratamentos térmicos subsequentes. A fase tetragonal à temperatura ambiente aumentou com o aumento da temperatura de tratamento térmico, mudando de totalmente cúbico para tratamento térmico abaixo de 1000 °C para totalmente tetragonal para tratamentos térmicos acima de 1300 °C.

Uchino et al. [12] investigaram o efeito do tamanho do pó na estrutura cristalina e transição de fase cúbico-tetragonal em BaTiO<sub>3</sub> de alta pureza. Os pós foram preparados por meio de síntese hidrotérmica, coprecipitação e reação em estado sólido. Os tratamentos térmicos resultaram em uma variedade de amostras de pó com tamanhos variando de 100 a 1000 nm. Verificou-se que a tetragonalidade diminui com a diminuição do tamanho do pó para tamanhos de pó abaixo de aproximadamente 300 nm, com a estrutura da temperatura ambiente a tornar-se cúbica a 120 nm.

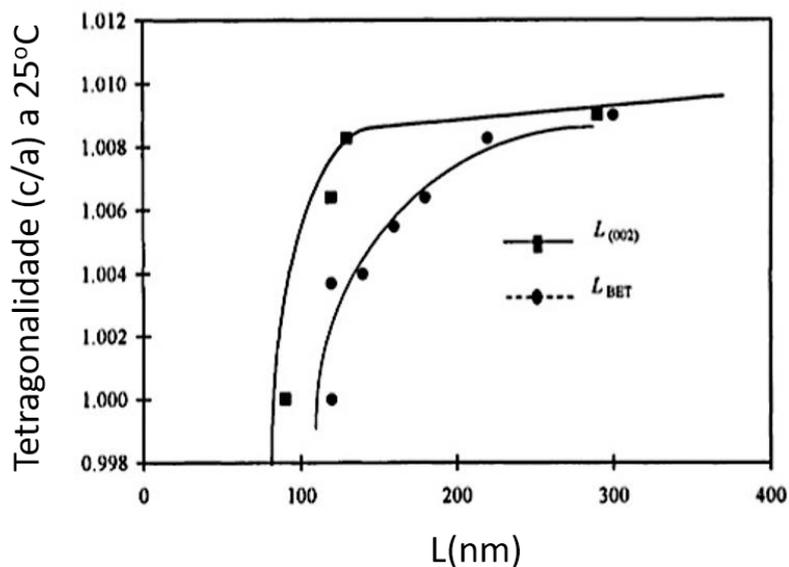


Figura 1.2 - Mudança no índice de tetragonalidade ( $c/a$ ) com o tamanho do pó de BaTiO<sub>3</sub> (L) a temperatura ambiente [12].

Em 1993, Saegusa et al. [13] estudaram o efeito do tamanho do pó na estrutura cristalina da temperatura ambiente de pós de BaTiO<sub>3</sub> de alta pureza derivados da decomposição de um oxalato. Os resultados indicaram que os pós de 75 nm tinham simetria cúbica e aqueles com 140 nm tinham simetria tetragonal em temperatura ambiente. Pós com  $85 \text{ nm} < L < 117 \text{ nm}$  foram determinados como tendo uma coexistência de fase cúbica e tetragonal.

Li, em 2009 [14], sintetizou pós de BaTiO<sub>3</sub> pelo processo sol-gel usando titanato de tetrabutyl e acetato de bário com o objetivo de se investigar o efeito do tamanho de grão sobre microestrutura e propriedades dielétricas das cerâmicas de BaTiO<sub>3</sub>.

Phule et al. [15] usaram isopropóxido de titânio (IV) e acetato de bário solúvel para a síntese de BaTiO<sub>3</sub> de alta pureza. Os géis amorfos obtidos em condições ácidas foram calcinados a 1000°C para obter pós BaTiO<sub>3</sub> cristalinos de elevada pureza (processo sol-gel). Os mesmos precursores foram utilizados em condições alcalinas (pH > 13) para precipitar pós cristalinos, ultrafinos de BaTiO<sub>3</sub> diretamente a temperaturas abaixo de 100 °C (processo de sol-precipitação).

Guangneng et al [16], em 2005 sintetizaram com sucesso nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> de um único cristal, livres de aglomerados, através de uma rota de sol-precipitação a uma temperatura baixa de 80°C por 5h.

Shen et al [17] usaram o método sol-precipitação para a síntese de nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> a baixa temperatura através da reação direta das soluções de BaCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub> e NaOH. Verificou-se que a variação dos parâmetros operacionais, como temperatura, pH, composição da matéria-prima e concentração de reagentes, influenciou a taxa de formação de fases, morfologia e partículas de BaTiO<sub>3</sub>.

Nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> com diferentes tamanhos e tetragonalidades foram sintetizadas pelo método de precipitação com hidróxido de alcóxido com quantidade variável de adição de água por Yoon et al [18]. À medida que a concentração de água adicionada foi aumentada, a taxa de cristalização e o tamanho do cristalito foram aumentados.

Hung et al [19] em 2007 obtiveram pós de titanato de bário de tamanho nanométrico usando isopropóxido de titânio como matéria-prima e acetilacetona como agente quelante em uma solução alcalina forte através do método sol-precipitação. Variáveis preparatórias, como teor de água, agente quelante, temperatura de reação foram analisadas e através de método estatístico experimental as condições preparatórias ideais

foram determinadas. Como resultado, preparou-se um pó de BaTiO<sub>3</sub> de tamanho nanométrico com um tamanho médio de partícula de cerca de 50 nm.

Acosta et al [3] em 2017 apresentaram uma revisão crítica abrangendo os fundamentos do estado da arte dos piezoelétricos à base de titanato de bário. São discutidos relações termodinâmicas e conceitos necessários para entender a Piezoelectricidade em titanato de bário. São apresentadas estratégias para otimizar propriedades piezoelétricas através do controle da microestrutura e modificação química.

Gao em 2017 e Wang em 2018 [6,20] resumem a ideia de projetar uma piezocerâmica de BaTiO<sub>3</sub> de alta propriedade por meio de engenharia de domínio, dopagem de defeitos para aplicações, que variam de sensores, atuadores multicamadas, capacitores e dispositivos de armazenamento de energia de alta densidade.

Yan em 2019 [21] apresentam uma estratégia para a fabricação de filmes de nanofibra (NF) de BaTiO<sub>3</sub> cristalino ultraflexível por um método de eletrofiação de sol-gel, seguido por uma breve calcinação, é relatada. Ele facilita a formação de cristais de perovskita BaTiO<sub>3</sub> com contornos de grão intrincados em baixas temperaturas, crescendo-os dentro de modelos de polímero NF. Os filmes cerâmicos têm uma suavidade de polímero de 50 mN, um grande módulo de Young de 61 MPa e uma deformação elástica de 0,9%. Além disso, eles têm uma baixa densidade de 28 mg cm<sup>-3</sup> e demonstrar maciez superior sem fratura após deformação. Os sensores piezoelétricos fabricados com base nessas películas exibem uma alta sensibilidade de 80 ms com uma tensão de saída de 1,05 V a uma pressão de 100 kPa. Esta abordagem permite a fabricação em larga escala de filmes de NF de cristal BaTiO<sub>3</sub> flexíveis.

Tsuji et al em 2019 [22] preparam cerâmicas densas nanocristalinas de BaTiO<sub>3</sub> em uma única etapa pelo Processo de Sinterização a Frio a 300 ° C, sob uma pressão uniaxial de 520 MPa por 12 h usando um fluxo de hidróxido fundido. A microscopia eletrônica de transmissão revela uma microestrutura densa com contornos de grão nítidos. Os tamanhos médios de grãos são 75-150 nm, dependendo da quantidade de fluxo. A permissividade dielétrica é 700-1800 à temperatura ambiente em 10<sup>6</sup> Hz, com uma perda dielétrica,  $\tan \delta \sim 0,04$ . Este trabalho demonstra que o processo de sinterização a frio pode possibilitar a densificação de óxidos ferroelétricos em uma única etapa. Além disso, propriedades dielétricas comparáveis aos valores relatados para grãos nanocristalinos são obtidas, mas, neste momento, com as temperaturas de processamento mais baixas já utilizadas.

Usher em 2020 [23] estudou o efeito das impurezas de  $\text{BaCO}_3$  na estrutura de nanocristais de  $\text{BaTiO}_3$  para capacitores cerâmicos multicamadas. Foram observados os efeitos da lavagem ácida na estrutura em escala atômica, morfologia e distribuições de tamanho de partícula das nanopartículas de  $\text{BaTiO}_3$ .

### 1.3. Objetivos

O objetivo geral desse trabalho é obter pós nanométricos de  $\text{BaTiO}_3$  pelo método sol-gel e sol-precipitação, acompanhados pela sua devida caracterização estrutural, óptica e elétrica para entendimento do mecanismo de formação dos mesmos.

Objetivos Específicos:

- Obter nanomateriais na forma de pó a partir do processo sol-gel utilizando acetato de bário e isopropóxido de titânio como materiais precursores com tratamento térmico a diferentes temperaturas (600°C, 800°C e 1000°C);
- Observar a influência do uso de estufa no processo de gelificação das amostras produzidas por sol-gel sobre o tempo de produção bem como nas propriedades estruturais dos pós obtidos;
- Caracterizar os pós obtidos a partir do processo sol-gel e avaliar as mudanças na estrutura, propriedades ópticas e elétricas em função da temperatura de tratamento térmico e processo de gelificação;
- Obter nanomateriais na forma de pó a partir do processo sol-precipitação utilizando acetato de bário e isopropóxido de titânio como materiais precursores e ácido acético e acetil acetona como agentes quelantes com variadas concentrações de água;
- Caracterizar os pós obtidos a partir do processo sol-precipitação e avaliar as mudanças na estrutura, propriedades ópticas e elétricas em função da concentração de água e emprego de diferentes quelantes (ácido acético e acetilacetona);
- Comparar os produtos obtidos pela síntese via sol-gel e sol-precipitação, observando o controle estequiométrico, a estrutura cristalina, tamanho do cristalito, tamanho do grão, band-gap e a constante dielétrica dos materiais sintetizados;

## **1.4. Estrutura do trabalho**

Este trabalho está organizado em três capítulos: o segundo com uma revisão bibliográfica abrangendo os fundamentos básicos sobre materiais dielétricos, as principais propriedades elétricas e métodos de síntese do BaTiO<sub>3</sub>. O terceiro de materiais e métodos são apresentadas as metodologias utilizadas para síntese e preparação de amostras, bem como os equipamentos de caracterização, técnicas e suas principais características e funcionalidades. O quarto capítulo de resultados e discussões são apresentados e discutidos os resultados encontrados neste trabalho, relacionados a microestrutura e propriedades dielétricas dos materiais. Serão observados os métodos de síntese dos materiais, a calcinação a diferentes temperaturas, e influência do tamanho médio dos grãos nas características ferroelétricas destes materiais. Em seguida são apresentadas as conclusões e referências deste trabalho.

# Capítulo 2

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Perovskita

O nome perovskita é usado para nomear uma classe de materiais que têm fórmula química do tipo  $ABC_3$ , na qual os íons do sítio B são coordenados (rodeados) por um octaedro de íons do sítio C. Uma subclasse bastante conhecida da família das perovskitas são os compostos com a fórmula química  $ABO_3$ , em que os cátions do sítio B são metais de transição e os íons do sítio C são oxigênios [24].

Estudada a mais de um século, desde a descoberta do mineral  $CaTiO_3$  por Gustav Rouse em 1839. A estrutura recebeu esse nome em homenagem ao mineralogista russo Count Lev Alexevich von Perovski [25].

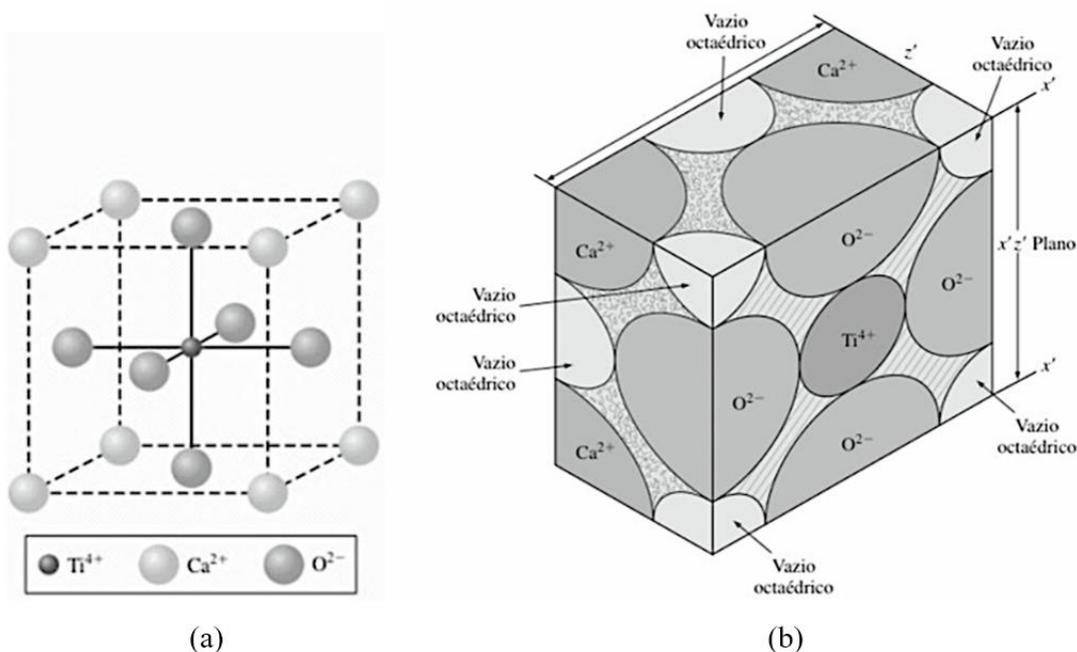


Figura 2.1 - A estrutura cristalina da perovskita ( $CaTiO_3$ ). (a) Íons de cálcio ocupando os vértices da célula unitária CFC, e os íons oxigênio ocupando os espaços centrados da face da célula unitária. O íon de titânio ocupando os espaços intersticiais octaédricos no centro do cubo. (b) Seção mediana da estrutura cristalina da perovskita ( $CaTiO_3$  – truncada) [26].

A estrutura perovskita é constituída por um arranjo cúbico formado pelos íons A e Oxigênio com o íon B ocupando posições intersticiais. Para que a estrutura da perovskita

se mantenha estável os tamanhos dos cátions a serem inseridos na estrutura devem satisfazer a relação 2.1.

$$t = \frac{(r_A + r_0)}{\sqrt{2} \cdot (r_b + r_0)} \quad (2.1)$$

Esta equação é conhecida como fator de tolerância de Goldschmidt, onde  $r_A$  e  $r_B$  são os raios iônicos dos íons que ocupam o sítio A e B, respectivamente, e  $r_0$  representa o raio iônico do íon do oxigênio [27].

O fator de tolerância  $t$  é usado como parâmetro para classificar as perovskitas em relação à modificação da estrutura e propriedades físicas resultantes [28].

Nos compostos do tipo perovskita, o valor de  $t$  situa-se entre aproximadamente 0,80 e 1,10. Nota-se que os óxidos com os menores valores de  $t$  cristalizam na estrutura da ilmenita, que é um polimorfo da estrutura da perovskita. Para a estrutura cúbica ideal, o valor de  $t$  é próximo de 1 ou, pelo menos, maior que 0,89. À medida que o valor de  $t$  diminui, a estrutura é deslocada do cúbico ao triclinico, como resultado do aumento das distorções. Quando  $t$  é maior que a unidade, o sistema tende a ser ferroelétrico. Neste caso, há uma distorção estrutural, gerando um espaço para o deslocamento do íon do sítio B [29].

## 2.2. Titanato de Bário

O titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) é um composto que possui estrutura cristalina do tipo perovskita ( $\text{ABO}_3$ ). Foi o primeiro material com estrutura perovskita no qual se identificou a ferroeletricidade [30]. Desde a descoberta da ferroeletricidade no  $\text{BaTiO}_3$  na década de 1940, ele é reconhecido como um dos mais importantes materiais funcionais e tem sido usado em muitas aplicações práticas sob a forma de monocristais e cerâmicas [30].

O titanato de bário é um material extremamente importante para a indústria eletrônica, devido a sua alta constante dielétrica e polarização espontânea. Possui uma ampla variedade de aplicações industriais, como capacitores cerâmicos multicamadas (MLCs) e memórias dinâmicas de acesso aleatório (DRAMs). Particularmente no caso de MLCs, grãos ultra-finos de  $\text{BaTiO}_3$  com uma alta constante dielétrica são necessários para a formação de camadas dielétricas finas [31].

O  $\text{BaTiO}_3$  apresenta vários polimorfos como mostrado no diagrama da figura 2.2.

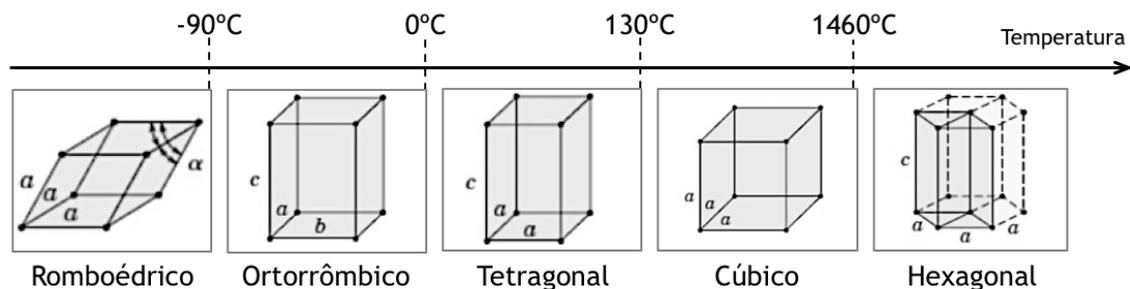


Figura 2.2 - Distorção da célula unitária do BaTiO<sub>3</sub> em seus polimorfos.

O titanato de bário (BaTiO<sub>3</sub>) assume duas estruturas básicas, uma forma de perovskita que é ferroelétrica a certas temperaturas e uma forma hexagonal não ferroelétrica. Acima de 1460°C, a forma hexagonal é estável, e pode persistir metaestável à temperatura ambiente [32]. Ordinariamente, uma transformação reconstrutiva para a perovskita cúbica ocorre abaixo de 1460°C.

A 130°C, a célula da forma perovskita alonga-se ao longo de uma borda (figura 2.3) e é então tetragonal,  $c/a > 1$ . Anomalias dielétricas extremas acompanham essa transição que sinaliza o início da ferroeletricidade e a substituição da centro-simétrica estrutura cúbica por um polar. Após arrefecimento adicional, outra transição polimórfica ocorre a 0°C. O cubo alonga-se ao longo de uma face diagonal em vez de uma aresta. Esta estrutura é pseudomonoclinica, mas na verdade é ortorrômbica, com os eixos envolvendo o ângulo de cisalhamento sendo igual em comprimento [32]. Em temperaturas próximas a -90°C, ocorre uma terceira transformação deslocada, desta vez para uma célula romboédrica alongada ao longo de uma diagonal do corpo. A figura 2.2 ilustra as relações desses polimorfos. Em cada faixa de temperatura, a direção do dipolo ferroelétrico é paralela ao alongamento da célula unitária

A variação dos parâmetros de rede com a temperatura é mostrada na figura 2.3. A histerese térmica ocorre entre cada inversão para temperaturas crescentes e decrescentes. As temperaturas exatas de transição e a quantidade de histerese térmica dependem do tamanho do cristalito, taxa de variação de temperatura, condição de estresse e pureza do material [33].

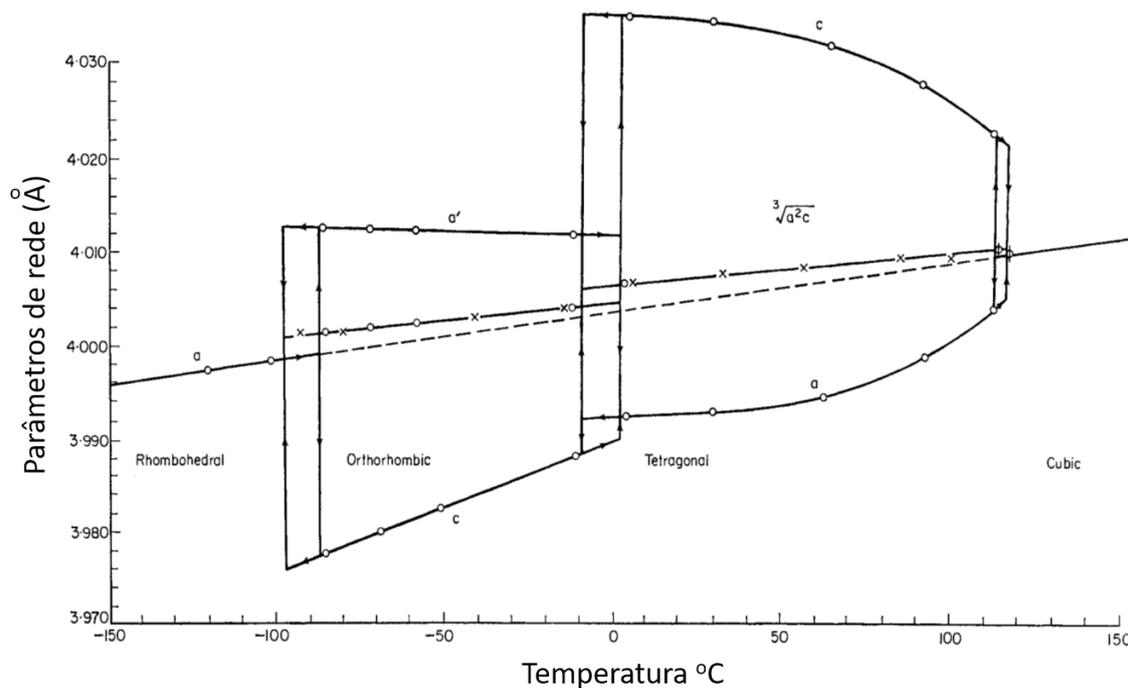


Figura 2.3 - Parâmetros de rede do BaTiO<sub>3</sub> em função da temperatura [33].

A transição de uma estrutura cúbica para uma estrutura tetragonal no BaTiO<sub>3</sub> não ocorre gradualmente. A inversão cúbica-tetragonal é imediata e foi mostrada por Harwood em 1947, com a demonstração de uma descontinuidade da relação  $c/a$  e coexistência das duas fases em uma faixa de temperatura de 7°C [34].

## 2.3. Propriedades do Titanato de Bário

### 2.3.1. Ferroeletricidade

Alguns materiais cristalinos apresentam em um determinado intervalo de temperatura uma polarização espontânea, os momentos de dipolo procuram se alinhar mesmo na ausência de um campo elétrico externo. Esses materiais são conhecidos como piroelétricos. Os materiais ferroelétricos constituem um subgrupo dos materiais piroelétricos cuja principal característica é a possibilidade de inversão de sua polarização pela aplicação de um campo elétrico externo.

Um gráfico típico da polarização em função do campo elétrico, para um cristal ferroelétrico, pode ser visto na figura 2.4. A curva denomina-se ciclo de histerese e constitui uma indicação para o estado ferroelétrico.

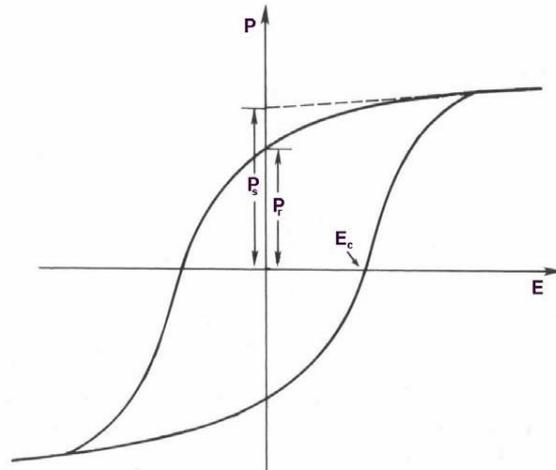


Figura 2.4 - Curva de histerese típica para um material ferroelétrico [35].

Os principais parâmetros descritos na curva da figura 2.4 são:

- Polarização de saturação ( $P_s$ ): Corresponde à máxima polarização atingida pelo material;
- Polarização remanescente ( $P_r$ ): Polarização quando o campo externo aplicado é nulo ( $E = 0$ );
- Campo Coercitivo ( $E_c$ ): Campo para o qual a polarização é anulada ( $P = 0$ ).

Um cristal ferroelétrico normalmente é constituído por regiões chamadas domínios, em cada uma das quais a polarização se encontra em diferentes direções. Considere um cristal ferroelétrico no qual a polarização espontânea aponta para cima ou para baixo do eixo  $c$ . A polarização macroscópica total depende da diferença de volume entre o domínio orientado para cima e o domínio orientado para baixo [36].

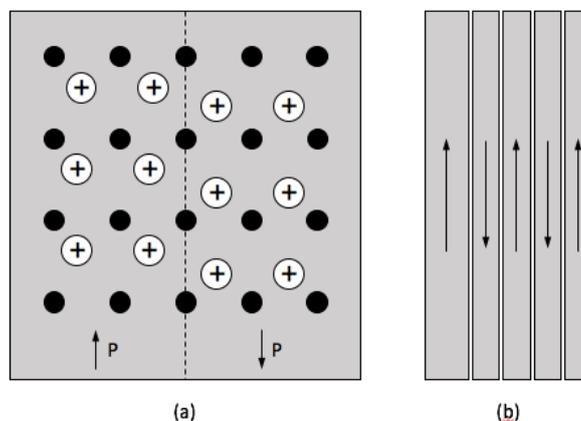


Figura 2.5 - (a) Desenho esquemático de deslocamentos atômicos de cada lado de um contorno entre domínios polarizados em sentidos opostos num cristal ferroelétrico; (b)

vista de estrutura de um domínio, mostrando contornos de 180° entre domínios polarizados em sentidos opostos [36].

O material ferroelétrico pode ter polarização nula na ausência de campo aplicado devido a uma orientação aleatória de domínios microscópicos. Sob um campo aplicado, a orientação de dipolo da célula unitária aproximadamente paralelas à direção do campo aplicado são favorecidas. Nesse caso, domínios com tais orientações ‘crescem’ à custa de outros, menos favoravelmente orientados. O mecanismo específico de movimento das paredes dos domínios é simplesmente o deslocamento das posições dos íons dentro das células unitárias, resultando na mudança de orientação líquida do eixo tetragonal *c*. Esse movimento das paredes dos domínios resulta em uma polarização espontânea. Por outro lado, o material com célula unitária simétrica é paraelétrico e apenas uma pequena polarização é possível, uma vez que o campo aplicado produz um pequeno dipolo induzido (cátions ligeiramente atraídos para o eletrodo negativo, e ânions atraídos para o eletrodo positivo) [37].

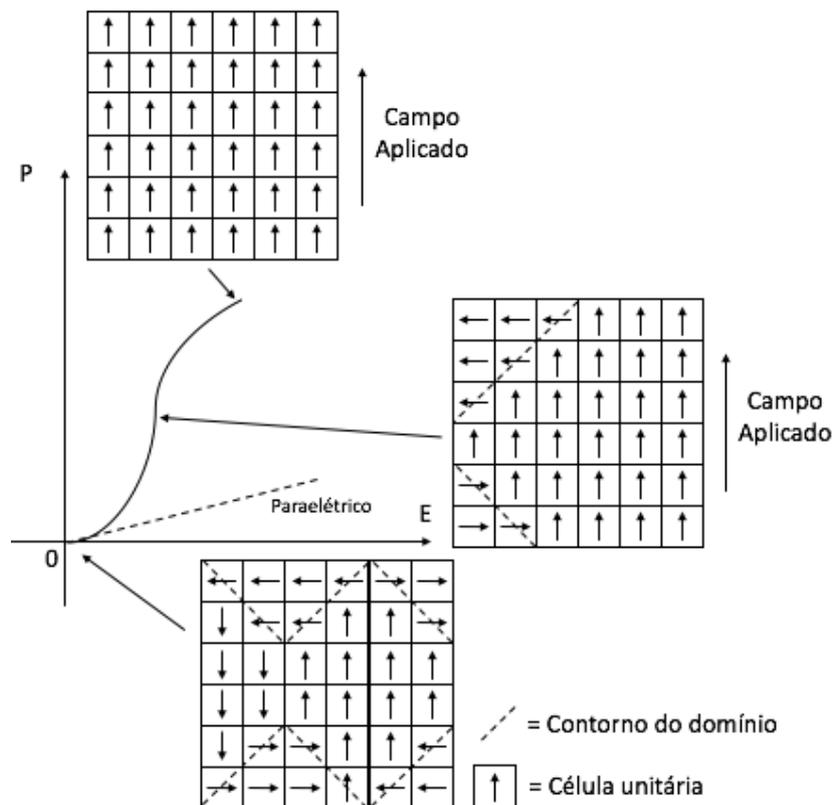


Figura 2.6 - Gráfico da polarização ( $P$ ) em função da intensidade do campo elétrico aplicado ( $E$ ). Um material paraelétrico exibe apenas um modesto nível de polarização com campos aplicados. Em contraste, um material ferroelétrico exibe polarização com

campos aplicados. Em contraste, um material ferroelétrico exibe polarização espontânea onde domínios de células unitárias orientadas de modo semelhante crescem sob campos crescentes de orientação semelhante [37].

Os domínios ferroelétricos dentro de uma estrutura cristalina, são classificados de acordo com os ângulos formados com os domínios adjacentes. A estrutura tetragonal exibe domínios adjacentes formando entre si ângulos de 90° ou 180° enquanto para a romboédrica formam ângulos de 180°, 71° e 109° [38]. Em cerâmicas ferroelétricas de simetria tetragonal é possível verificar que 1/3 dos domínios são de 180° e 2/3 são de 90° [39].

Cada material ferroelétrico apresenta uma temperatura característica,  $T_c$ , denominada de temperatura de Curie, acima da qual a energia térmica não permite a formação de domínios e o material perde sua ferroeletricidade, tornando-se um dielétrico comum. A Tabela 2.1 mostra alguns cristais ferroelétricos e suas respectivas  $T_c$ .

Tabela 2.1 - Efeito do tratamento térmico sobre o tamanho do pó e estrutura do cristalina do BaTiO<sub>3</sub> a temperatura ambiente [2].

		$T_c$ [K]	$P_s$ [ $\mu\text{Ccm}^{-2}$ ]	$T$ [K]*
RDP	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	123	16,000	[96]
	KD <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (Fosfato de potássio dideuterium.)	213	13,500	--
	RbH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	147	16,800	[90]
	RbH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	111	--	--
	KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	96	15,000	[80]
	GeTe	670	--	--
TGS	Sulfato de Triglicina	322	8,400	[293]
	Selenato de Triglicina	295	9,600	[273]
Perovskites	BaTiO <sub>3</sub>	393	78,000	[296]
	SrTiO <sub>3</sub>	~0	(9,000)	[4]
	KNbO <sub>3</sub>	712	90,000	[523]
	PbTiO <sub>3</sub>	763	>150,000	[300]
	LiTaO <sub>3</sub>	890	70,000	[720]
	LiNbO <sub>3</sub>	1470	900,000	--

\*para obter os valores em CGS seu-cm<sup>-2</sup>, multiplique o valor da tabela por 3x10<sup>3</sup>

Um material cerâmico desta classe importante na indústria é o titanato de bário, BaTiO<sub>3</sub>. Acima de 120°C, o BaTiO<sub>3</sub> possui a estrutura cristalina cubica simétrica da perovskita (Figura 2.7a).

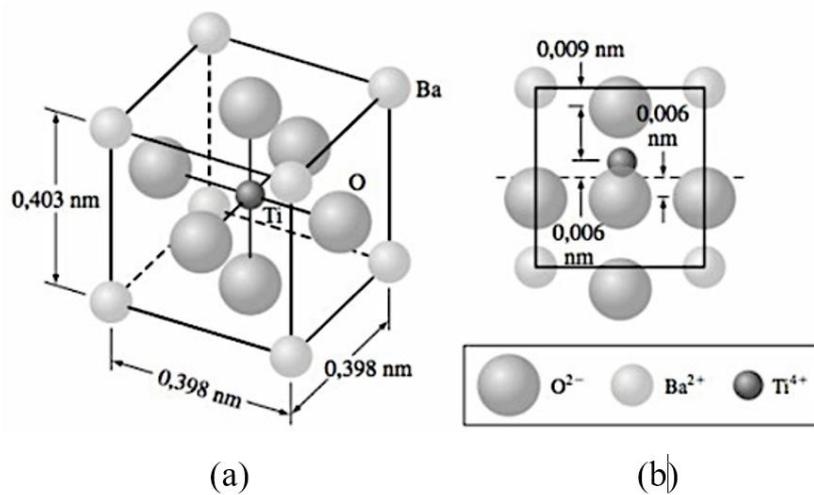


Figura 2.7 - (a) A estrutura do BaTiO<sub>3</sub> acima de 120°C é cúbica. (b) A estrutura do BaTiO<sub>3</sub> abaixo de 120°C (sua temperatura Curie) é ligeiramente tetragonal devido a um ligeiro deslocamento do íon de Ti<sup>4+</sup> central com relação aos íons circundantes de O<sup>2-</sup> da célula unitária. Um pequeno momento bipolar elétrico existe nesta célula unitária assimétrica [40].

A polarização espontânea é justificada pelo deslocamento relativo dos íons O<sup>2-</sup> e Ti<sup>4+</sup> de suas posições simétricas, mostrado na vista lateral da célula unitária (Figura 2.7b). A polarização desses materiais se deve a interação entre os dipolos permanentes adjacentes que estão alinhados todos na mesma direção [30].

### 2.3.2. Piezoelectricidade

Piezoelectricidade é a capacidade de certos materiais cristalinos de desenvolver uma carga elétrica proporcional a um estresse mecânico. Logo percebeu-se que materiais mostrando esse fenômeno também deveriam mostrar o inverso, uma deformação geométrica proporcional a uma tensão aplicada [41]. A primeira demonstração experimental de uma conexão entre fenômenos piezoelétricos macroscópicos e estrutura cristalográfica foi publicada em 1880 por Pierre e Jacques Curie. Seu experimento consistiu em uma medida conclusiva de cargas superficiais que aparecem em cristais especialmente preparados (turmalina, quartzo, topázio e sal de Rochelle) que foram submetidos a estresse mecânico [41]

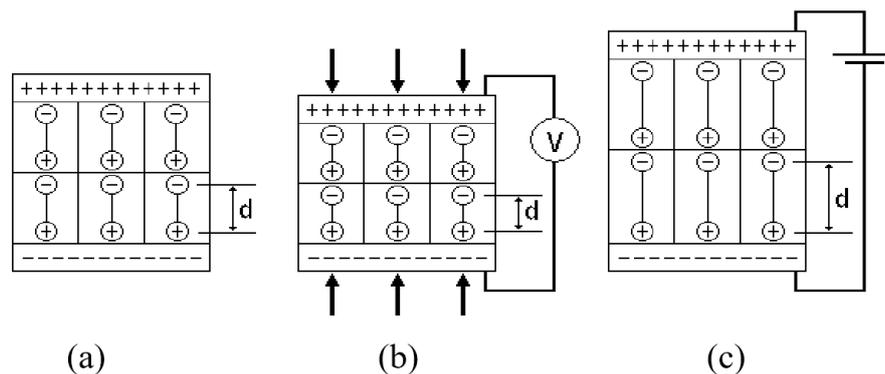


Figura 2.8 - Representação esquemática de dipolos elétricos em um material piezoeletrico (a) sem a aplicação de tensão ou diferença de potencial (b) com a aplicação de tensões compressivas resultando no aparecimento de uma diferença de potencial (c) com a aplicação de uma diferença de potencial aplicada resultando em uma variação dimensional ( $d$  = deslocamento).

Materiais piezoeletricos têm a capacidade de converter energia elétrica em energia mecânica e vice-versa. Esses materiais são usados como transdutores ultrassônicos. As várias aplicações desses transdutores incluem: balanceamento de rodas, alarmes de cinto de segurança, indicadores de desgaste da banda de rolamento de pneus, portas sem chave e sensores de air-bag, microfones, alto-falantes, microatuadores para discos rígidos, bombas de insulina, terapia ultrassônica e dispositivos ultrassônicos para remoção de catarata, cabeçotes de impressoras jato de tinta, medidores de deformação, soldadores ultrassônicos e detectores de fumaça [42].

Como o efeito "piezo" exibido por materiais naturais como quartzo, turmalina, sal de Rochelle, etc. é muito pequeno, materiais cerâmicos ferroeletricos policristalinos como titanato de bário e titanato de zirconato de chumbo (PZT) com propriedades aprimoradas foram desenvolvidos. Os piezocerâmicos estão disponíveis em muitas variações e ainda são os materiais mais utilizados atualmente para aplicações de atuadores.

O comportamento piezoeletrico pode ser entendido observando-se a estrutura cristalina. Com base na simetria do cristal, as estruturas cristalinas podem ser classificadas em 32 grupos pontuais. Todos os cristais naturais são agrupados nestes 32 grupos que podem ser divididos em dois subgrupos [43]:

- (1) cristais com centro de simetria ou centrossimétricos, e
- (2) cristais sem centro de simetria ou não centrossimétricos.

Entre os 32 grupos, 11 são centrosimétricos e não mostram polaridade enquanto 21 são cristais sem centro de simetria. Quando não há centro de simetria os íons positivos e negativos do cristal, sob pressão, se movimentam (um em relação ao outro) produzindo dipolos elétricos que resultam na polarização.

A polarização espontânea é dada pelo valor do momento dipolar por unidade de volume ou pelo valor da carga por unidade de área na superfície perpendicular ao eixo de polarização espontânea. O eixo de polarização espontânea é geralmente ao longo de um dado eixo de cristal. Embora um cristal com eixos polares mostre o efeito piezoelétrico, não é necessário que ele tenha um vetor de polarização espontânea. Pode ser devido ao cancelamento dos momentos elétricos ao longo dos diferentes eixos polares para fornecer uma polarização de rede zero.

Dos 21 grupos pontuais não centrosimétricos, 20 deles mostram o comportamento piezoelétrico ao longo de eixos direcionais únicos exibindo um vetor de polarização espontânea ao longo deste eixo. Muitas vezes, a polaridade nesses materiais é gerada pela aplicação temporária de um forte campo elétrico. Esse processo é chamado de "*poling*", que é análogo à magnetização de um ímã permanente [44].

### **2.3.3. Propriedades Dielétricas**

Para um elevado número de átomos numa rede cristalina os níveis de energia de átomos vizinhos se sobrepõem uns aos outros formando uma faixa quase contínua, a qual é denominada de Bandas de Energia, ou seja, essas bandas são formadas de níveis de energia muito próximos. Há basicamente dois tipos de bandas de energia. Uma formada pela aproximação dos níveis de energia de valência do material da qual faz parte a ligação química que mantém os átomos unidos formando a rede cristalina, chamada de banda de valência e outra formada pelos níveis de energia disponíveis para a condução de elétrons ao redor da rede cristalina, chamada de banda de condução.

A energia correspondente ao estado preenchido mais elevado a  $0K$  é chamado de energia de Fermi ( $E_f$ ). Para que um elétron se torne livre, ele deve ser excitado ou promovido para um dos estados de energia vazios e disponíveis acima de  $E_f$ . Para os metais existem estados de energia vazios adjacentes ao estado preenchido mais elevado em  $E_f$ . Dessa forma, muito pouca energia é necessária para promover os elétrons para os estados de energia mais baixos que estão vazios [40].

Para os isolantes e semicondutores, os estados vazios adjacentes ao topo da banda de valência preenchida não estão disponíveis. Portanto, para se tornarem livres, os elétrons devem ser promovidos através do espaçamento entre bandas de energia para estados vazios na parte inferior da banda de condução. Isso só é possível fornecendo a um elétron a diferença de energia entre esses dois estados, que é aproximadamente igual à energia do espaçamento entre as bandas,  $E_g$ .

Diz-se que os elétrons condutores, que estão no estado de energia mais elevado, estão em uma banda de condução, enquanto os elétrons ligados covalentemente estão em uma banda de valência. A diferença entre os isolantes elétricos e os semicondutores está no tamanho do intervalo de energia ( $E_g$ ) entre as bandas. Como mostrado na Figura 2.9, os isolantes têm um grande intervalo de energia, enquanto os semicondutores têm um intervalo bem menor.

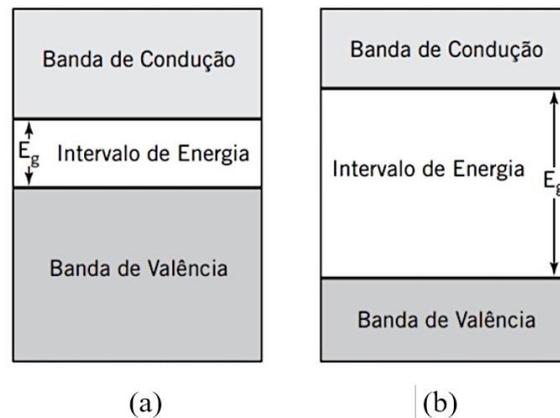


Figura 2.9 - Intervalos de Energia para (a) Semicondutores e (b) Isolantes [45].

De acordo com o Modelo de Bandas um material pode ser classificado em condutor, semicondutor, e isolante conforme é a largura do seu Gap de energia ( $E_g$ ) em relação a escala de temperatura,  $KT$ .

Em um dielétrico existe uma grande diferença de energia entre as bandas de valência e de condução, o que permite que o cristal apresente a propriedade elétrica isolante. Ou seja, o número de elétrons na banda de condução de um dielétrico é extremamente baixo se comparado a um condutor. Normalmente em dielétricos a barreira de energia ou “*gap*” entre as bandas de valência e condução é da ordem de 4 eV a 8 eV, que é suficientemente grande para manter a maior parte dos elétrons presos numa banda de energia mais baixa. Assim quando um campo elétrico é aplicado num material dielétrico, poderá surgir uma condução muito pequena conhecida como perda dielétrica.

Este fenômeno pode ser causado por um número finito de elétrons livres em adição a outros portadores de carga livres, quando há contaminação por impurezas, ou acúmulo de cargas na interface de materiais diferentes ou fases.

Entre as várias aplicações desses materiais, as mais comuns são como elementos capacitivos em circuitos eletrônicos e como isolantes elétricos. Nessas aplicações, as propriedades de maior interesse são a resistividade elétrica (a maior oposição possível à passagem de corrente), e a constante dielétrica (mede a capacidade de armazenamento de carga), o fator de perda (quanto a polarização está atrasada com relação à intensidade do  $E$ , se a polarização vem acompanhada de dissipação de energia que provoca o aquecimento do dielétrico) e a rigidez dielétrica (perdas por efeito Joule, capacidade de suportar tensão sem ruptura). Essas propriedades dependem tanto das características do material (tipo de ligação, estrutura do cristal, constituição das fases, defeitos estruturais do cristal) como da temperatura, frequência de tensão aplicada e tempo em que a tensão é aplicada, fatores estes que afetam a resposta dos dipolos induzidos ou intrínsecos.

Quando uma voltagem é aplicada através de um capacitor (tipo placa), constituído de duas placas condutoras paralelas de área  $A$  separadas por uma distância  $l$  onde existe o vácuo, uma das placas torna-se positivamente carregada, e a outra negativamente, com o correspondente campo elétrico aplicado dirigido do terminal positivo para o negativo. Uma carga  $Q_0$  é acumulada em cada placa do capacitor e é diretamente proporcional à tensão aplicada e a área das placas e inversamente proporcional a distância entre elas. A densidade de carga superficial,  $D$ , ou quantidade de carga por unidade de área da placa do capacitor ( $C/m^2$ ) é dada por:

$$D_0 = \varepsilon_0 \cdot E,$$

Onde  $\varepsilon_0$  é chamado de permissividade do vácuo (ou constante dielétrica do vácuo) é uma constante universal tendo o valor  $8,885 \cdot 10^{-12} F/m$ . Algumas vezes  $D$  é também chamado de deslocamento dielétrico.

Quando um dielétrico é introduzido e um campo elétrico é aplicado, o sólido introduzido dentro das placas torna-se polarizado. Como resultado desta polarização, há um acúmulo adicional de carga negativa de magnitude  $-Q'$  na superfície do dielétrico próximo da placa positivamente carregada, e de forma similar, uma carga adicional  $+Q'$  na superfície adjacente à placa negativa. Da fonte, elétrons são obrigados a fluir para a placa negativa de forma a restabelecer a voltagem. E assim a carga em cada placa é agora  $Q_0 + Q'$ , tendo sido incrementada de um montante  $Q'$ .

A densidade de carga superficial também pode ser obtida, sendo proporcional ao campo elétrico:

$$D = \varepsilon_d \cdot E = \varepsilon_0 \cdot k \cdot E,$$

Onde  $\varepsilon_d$  é a permissividade do meio dielétrico e será maior em magnitude que  $\varepsilon_0$ .

A relação  $\varepsilon_d/\varepsilon_0$  é a permissividade relativa  $\varepsilon_r$ , que frequentemente é chamada constante dielétrica  $k$ , é maior que a unidade, para qualquer dielétrico  $\varepsilon_r > 1$  e representa o incremento na capacidade de armazenamento de carga pela inserção de um meio dielétrico entre as placas. A constante dielétrica,  $k$ , é uma propriedade do material e, deve ser uma das primeiras características a serem consideradas no projeto de um capacitor.

Na presença de um dielétrico, a densidade de carga superficial nas placas do capacitor pode ser representada por:

$$D = \varepsilon_0 \cdot E + P$$

Onde  $P$  é a polarização, ou o incremento de densidade de carga acima do vácuo, devido à presença do dielétrico.

Discussões sobre as propriedades dielétricas dos cristais e cerâmicas de BaTiO<sub>3</sub> devem reconhecer que nenhum valor "verdadeiro" pode ser citado. Quase todos os desvios químicos e físicos da pureza e perfeição têm um efeito substancial nas propriedades dielétricas. Por exemplo, foi quase universalmente aceito no início que o ponto Curie de cristal puro e cerâmica convencional de BaTiO<sub>3</sub> era de 120°C. Medições em cerâmicas ultra-puras e em cristais cultivados pelo processo de Remeika [46] mas sem a adição de Fe<sup>+3</sup> mostraram que seu ponto de Curie está próximo de 130°C (1954). Mesmo com pureza ultra-alta, o ponto Curie da cerâmica pode ser dependente do tamanho das partículas, conforme será discutido mais adiante. Com isso em mente, podemos agora discutir as propriedades dielétricas do BaTiO<sub>3</sub>.

Desde a descoberta da alta permissividade  $\varepsilon_r$  do titanato de bário em 1943 materiais cerâmicos baseados neste composto são utilizados na fabricação de capacitores cerâmicos.

A permissividade da cerâmica BaTiO<sub>3</sub> depende fortemente do tamanho do grão  $L$ . Cerâmicas de grão de BaTiO<sub>3</sub> puro ( $L = 20-50 \mu\text{m}$ ) mostram  $\varepsilon_r \approx 1500-2000$  à temperatura ambiente. Muitos anos atrás, vários pesquisadores observaram valores mais elevados de  $\varepsilon_r \approx 3500-4000$  em cerâmicas de BaTiO<sub>3</sub> densas e de grão fino com  $a \approx 1 \mu\text{m}$ . Em

tamanhos de grão ainda menores, no entanto, os mesmos autores observaram uma forte diminuição de  $\epsilon_r$ . Concluiu-se que a temperatura ambiente a permissividade do  $\text{BaTiO}_3$  tem um máximo em um tamanho de grão de cerca de  $a \approx 1 \mu\text{m}$  [47].

Perto do ponto Curie ou das temperaturas de transição, as propriedades termodinâmicas, incluindo as constantes dielétricas, elásticas, óticas e térmicas, mostram um comportamento anômalo. Isto é devido a uma distorção no cristal quando a estrutura da fase muda. A dependência da temperatura da constante dielétrica acima do ponto Curie ( $T > T_c$ ) em cristais ferroelétricos é governada pela lei Curie-Weiss:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{T - T_0},$$

onde  $\epsilon$  é a permissividade do material,  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $C$  é a constante Curie e  $T_0$  é a temperatura Curie. A temperatura Curie  $T_0$  é diferente do ponto Curie  $T_c$ .  $T_0$  é uma constante obtida por extrapolação, enquanto  $T_c$  é a temperatura real em que a estrutura do cristal muda. Para transições de primeira ordem  $T_0 < T_c$  enquanto para transições de fase de segunda ordem  $T_0 = T_c$  [41].

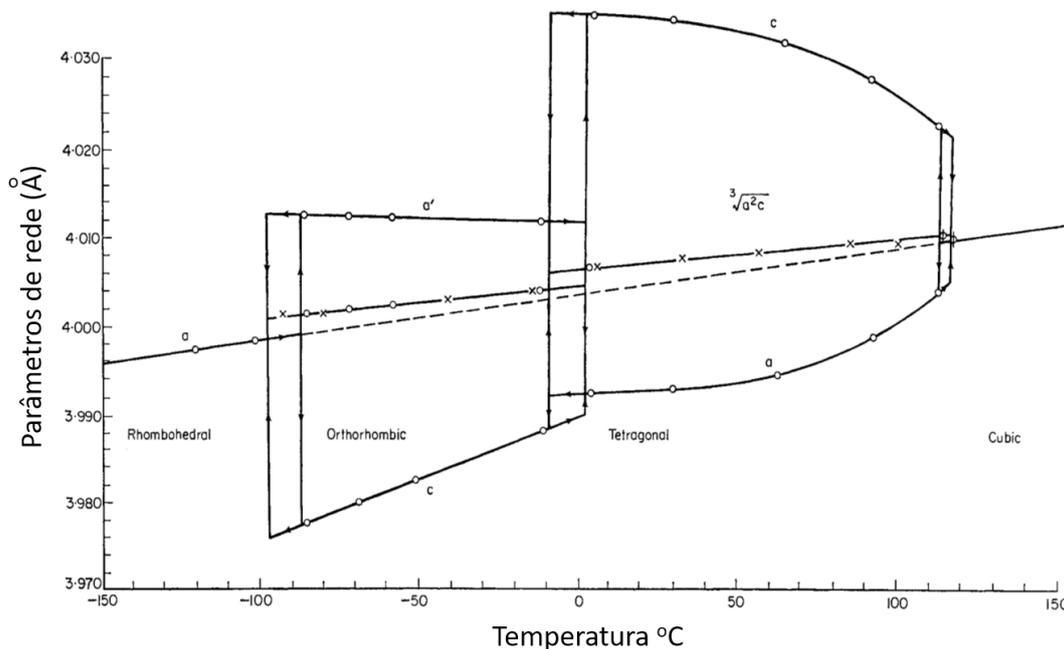


Figura 2.10 - Constantes dielétricas relativas  $K_a$  e  $K_c$  para  $\text{BaTiO}_3$  de um único cristal em função da temperatura [48]. As medições são ao longo das direções  $a$  e  $c$  tetragonais.

A figura 2.10 mostra as constantes dielétricas iniciais nas direções  $a$  e  $c$  em função da temperatura e dos três pontos de transição bem conhecidos. Acima do ponto Curie o cristal é cúbico ( $\varepsilon_a = \varepsilon_c$ ), sofre uma transição de segunda ordem de cúbico para tetragonal, próximo 0°C e -80°C o eixo polar muda repentinamente em duas transições de primeira ordem da posição [001] para a posição [011] e posteriormente para a posição [111] do sistema cúbico original [49].

## 2.4. Efeito do tamanho de grão nas propriedades do BaTiO<sub>3</sub>

Cerâmicas ferroelétricas com estrutura de perovskita, como o titanato de bário BaTiO<sub>3</sub> são amplamente utilizadas na indústria eletrônica para a fabricação de capacitores cerâmicos multicamadas, transdutores piezoelétricos, elementos piroelétricos e memórias ferroelétricas. O contínuo avanço em microeletrônica e comunicações está levando à miniaturização e integração de componentes ferroelétricos. No entanto, a redução dos tamanhos físicos dos ferroelétricos parece ter um efeito significativo na polarização e isso pode representar uma limitação para o processo de miniaturização. Além das implicações tecnológicas, a existência de um tamanho de grão (cristal isolado na matéria em estado sólido) crítico para a ferroeletricidade é de grande interesse [50].

A extrema disseminação de resultados relatados na literatura sobre o efeito de tamanho em partículas ferroelétricas está associada à variedade de rotas de síntese e técnicas de processamento adotadas. Ao mesmo tempo, os comportamentos associados a efeitos de tamanho são atribuídos a outros mecanismos (por exemplo, mudanças na homogeneidade química, imperfeições estruturais, etc.).

As propriedades dielétricas da cerâmica BaTiO<sub>3</sub> dependem fortemente do seu tamanho de grão. Cerâmicas de grão grosso de BaTiO<sub>3</sub> puro ( $20 \pm 50 \mu\text{m}$ ) mostram uma constante dielétrica entre 1500–2000 à temperatura ambiente. Um máximo pronunciado de 5000 com tamanho de grão de  $0,8 \pm 1 \mu\text{m}$  foi encontrado. Em tamanhos de grão ainda menores, uma forte diminuição da constante dielétrica foi observada. Muitos autores consideram que, quando o tamanho de grão é menor que 700 nm, a estrutura da cerâmica BaTiO<sub>3</sub> muda de tetragonal para pseudo cúbica, e o valor da constante dielétrica é muito baixo 3–5 [51].

As propriedades dielétricas de cerâmicas BaTiO<sub>3</sub> de vários tamanhos de grãos em uma ampla faixa de temperatura, incluindo as fases ortorrômbica e romboédrica, foram investigadas por Kinoshita, K., & Yamaji [52].

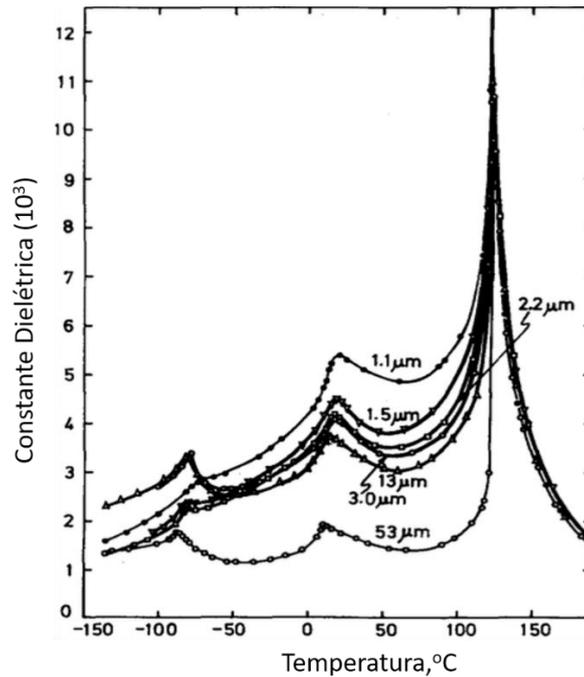


Figura 2.11 - Dependência da temperatura da constante dielétrica em cerâmicas BaTiO<sub>3</sub> de alta pureza e tamanho de grão. [52]

O pó BaTiO<sub>3</sub> foi preparado por pirólise do pó de titanil oxalato (99,9% em pureza) a 1000°C durante 1 h. A partir deste pó, as pastilhas foram preparados pelas técnicas cerâmicas convencionais. O tamanho dos grãos foi controlado pelas condições de queima. A dependência da temperatura da constante dielétrica foi medida a 1 kHz ao longo do intervalo de temperatura entre 230 e -140°C. As taxas de resfriamento e aquecimento perto das temperaturas de transição foram de cerca de 5 °C/h. Os tamanhos dos grãos foram medidos por microscópios ópticos e eletrônicos.

A figura 2.11 mostra a dependência da constante dielétrica  $K$  da temperatura durante o resfriamento em relação aos diferentes tamanhos médios de grão. Com a diminuição da temperatura, BaTiO<sub>3</sub> se transforma da fase cúbica paraelétrica para a fase tetragonal ferroelétrica, para a fase ortorrômbica e para a fase romboédrica com sucesso. Três picos de  $K$  correspondem a esses pontos de transição.

É mostrado que  $K$  depende fortemente do tamanho de grão no estado ferroelétrico enquanto é quase independentemente do tamanho de grão no estado paraelétrico. No estado ferroelétrico, além disso, sua dependência do tamanho dos grãos é diferente em cada fase; quanto mais fino o tamanho do grão, maior a constante dielétrica na fase tetragonal

é. Nas fases ortorrômbica e romboédrica, o  $K$  das cerâmicas de grão mais fino nem sempre é superior ao de cerâmica de grão mais grosso devido à dependência diferente da temperatura.

Quando o tamanho do grão é reduzido para menos de 3  $\mu\text{m}$ , o  $K$  diminui rapidamente com a redução da temperatura. Como resultado, a constante dielétrica de cerâmica granulada de 1,1  $\mu\text{m}$  é quase idêntica à de 53  $\mu\text{m}$  a  $-140^\circ$  e, embora a primeira tenha uma constante dielétrica cerca de quatro vezes maior que a da segunda na fase tetragonal.

Essa diferença entre estados paraelétricos e ferro-elétricos implica que o estresse interno desempenha um papel importante nos efeitos do tamanho dos grãos, porque o estresse interno não cresce na fase cúbica, mas se desenvolve quando as cerâmicas  $\text{BaTiO}_3$  são resfriadas abaixo de  $T_c$ .

Em uma visão geral do entendimento atual sobre os efeitos de tamanho, os pós ferroelétricos exibem as seguintes características comuns [53]:

- a) A tetragonalidade (relação  $c/a$ ) diminui com a diminuição do tamanho do cristal/partícula, independentemente do método de síntese do pó.
- b) A fase cúbica do  $\text{BaTiO}_3$  é estabilizada à temperatura ambiente à medida que o tamanho do cristal é reduzido abaixo de  $\sim 60\text{-}65$  nm.
- c) A constante dielétrica do  $\text{BaTiO}_3$  de baixa frequência à temperatura ambiente aumenta à medida que o tamanho de grão é reduzido de 10 para 1  $\mu\text{m}$  e atinge um máximo em torno de  $\sim 1$   $\mu\text{m}$ . À medida que o tamanho do grão é reduzido ainda mais abaixo de 1  $\mu\text{m}$ , há um declínio na constante dielétrica.
- d) Para grãos finos em torno de  $\sim 1$   $\mu\text{m}$  foram relatados valores entre 3500 e 6000 para a constante dielétrica do  $\text{BaTiO}_3$ . Diferenças nos dados de constantes dielétricas relatadas parecem ser devido a considerações de pureza e porcentagem de densidade teórica. Por outro lado, para o tamanho de grão grande  $\text{BaTiO}_3$ , superior a 10  $\mu\text{m}$  a constante dielétrica varia tipicamente de 1500 a 2000 e não apresenta dependência do tamanho de grão.
- e) A sinterização em uma atmosfera de  $\text{O}_2$  a temperaturas variando de 1300 a 1350 $^\circ$  C por tempos de sinterização relativamente curtos ( $\sim 1$  h) resulta em um tamanho de grão de  $\sim 1$   $\mu\text{m}$  juntamente com alta constante dielétrica ( $K > 4000$ ).
- f) Existe uma quantidade crescente de evidências de que partículas ferroelétricas com tamanho de cristal / partícula abaixo de 200-300 nm são de domínio único.

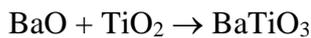
## 2.5. Processos para obtenção de Pós de BaTiO<sub>3</sub>

### 2.5.1. Síntese de reação no estado sólido

O método mais comum de fazer o BaTiO<sub>3</sub> tem sido reagir BaCO<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> (anatase ou rutilo). Para ocorrer à reação é preciso uma mistura homogênea e uma reação de difusão acelerada em temperaturas da ordem de 1000°C a 1200°C, resultando em particulados com tamanho médio em torno ou acima de 1 µm.

A reação entre o BaCO<sub>3</sub> e o TiO<sub>2</sub> pode ser dividida nos seguintes estágios [54,55]:

1. A reação começa no ar pela formação inicial de BaTiO<sub>3</sub> nos limites de grão por reação entre BaCO<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> à custa do TiO<sub>2</sub>.



As partículas de TiO<sub>2</sub> atuam como catalisadores na decomposição do BaCO<sub>3</sub>. No início, tal reação prossegue rapidamente na superfície de contato entre os reagentes. Então, BaTiO<sub>3</sub> aparece.

2. Quando BaTiO<sub>3</sub> é formado, os reagentes são separados por uma camada de produto; então o curso da reação de difusão torna-se controlado. Conforme a reação progride, BaTiO<sub>3</sub> e BaCO<sub>3</sub> reagem para formar Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>:



3. O restante de TiO<sub>2</sub> e Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> reagem para produzir BaTiO<sub>3</sub>, que é a fase final:



Pós produzidos em reações de estado sólido são frequentemente agregados, afetando o crescimento de grãos durante a sinterização. Para evitar ou minimizar este problema, é importante selecionar um método de moagem apropriado. Infelizmente, as

impurezas químicas são frequentemente introduzidas nos pós do meio de moagem ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , etc.). Além disso, não é fácil misturar e manter a homogeneidade química no produto final, especialmente quando um dos reagentes está presente em menor proporção.

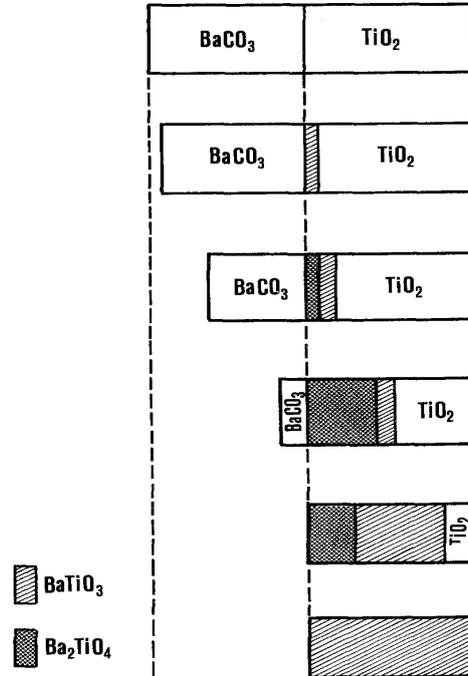


Figura 2.12 - Representação diagramática da composição dos grãos de  $\text{BaCO}_3$  e  $\text{TiO}_2$  em vários estágios de calcinação. As áreas são proporcionais ao respectivo valor das quatro fases presentes [56].

O diagrama de fases do sistema  $\text{BaO-TiO}_2$  é mostrado na Fig. 2.13. A forma hexagonal é estável acima de  $1460^\circ\text{C}$ ; a forma cúbica é estável abaixo dessa temperatura. No entanto, são encontradas cerâmicas contendo a fase hexagonal, quer como resultado de ação de impureza (por exemplo, ferro) ou desequilíbrio. No lado rico em Ti de  $\text{BaTiO}_3$ , há uma região de solução sólida antes de aparecer o  $\text{BaTi}_3\text{O}_7$ . Isto representa, em outros termos, uma perovskita com vagas de posição A e compensando as vagas de oxigênio. O composto de fusão incongruente  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  é instável abaixo de  $1210^\circ\text{C}$  e geralmente não é encontrado na reação de estado sólido [30].

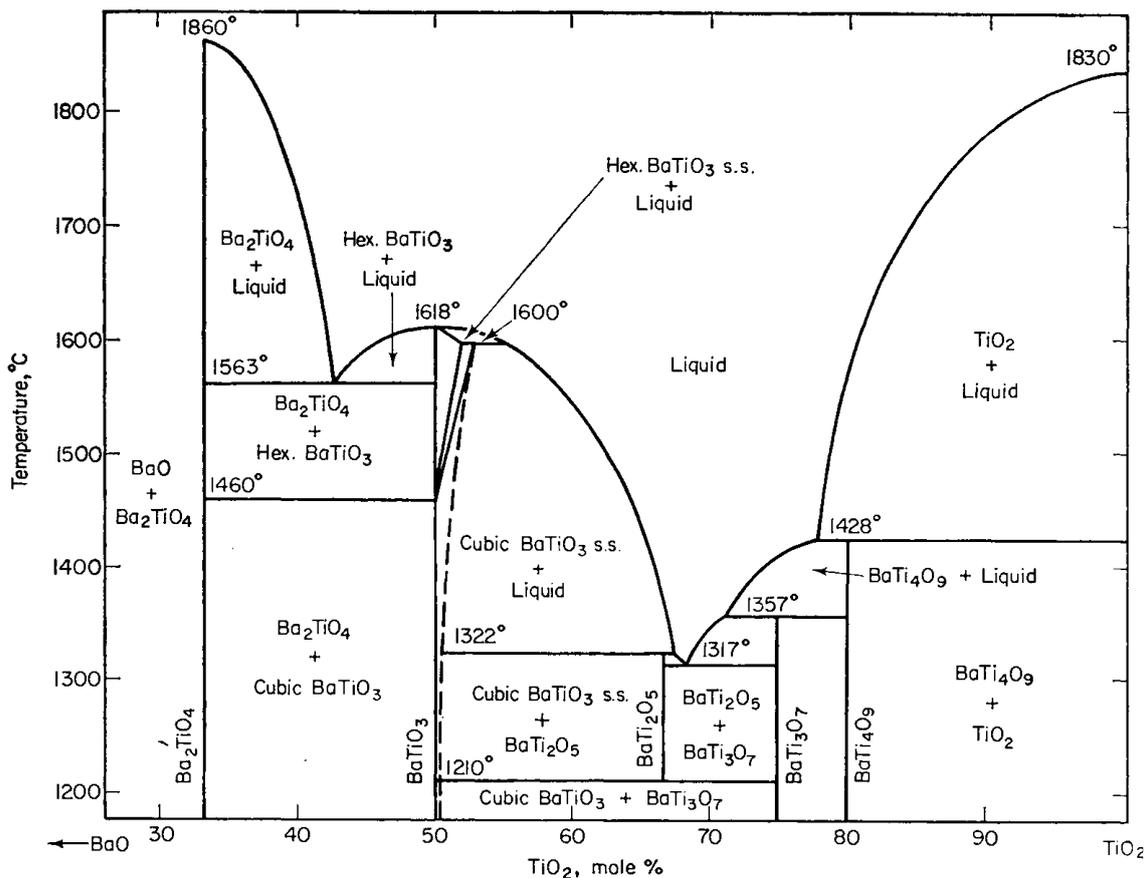


Figura 2.13 - Diagrama de fases do sistema BaO-TiO<sub>2</sub> [57]

### 2.5.2. Síntese hidrotérmica

Síntese hidrotérmica refere-se à síntese por reações químicas de substâncias em uma solução aquecida selada acima da temperatura e pressão ambiente [58]. Realizar uma reação química sob tais condições é referido como processamento solvotérmico ou, no caso de água como solvente, processamento hidrotérmico [59]. Um sistema hidrotérmico trabalha em pressões elevadas o que permite que o solvente se mantenha em estado líquido em temperaturas maiores do que a do seu ponto de ebulição permitindo um aumento considerável da solubilidade do precursor. Em uma síntese hidrotérmica a cristalização ocorre geralmente em temperaturas mais baixas do que as temperaturas de cristalização por calcinação permitindo o melhor controle do processo de formação das partículas.

Normalmente para a realização de uma síntese hidrotérmica é usado um aparato experimental composto de um reator em aço inox com uma cápsula interna de politetrafluoretileno (PTFE) que reduz os efeitos de ataque químico por parte da solução

que é aquecida por uma resistência elétrica ligada a um controlador de potência, que funciona acoplado a uma sonda interna de temperatura. Esta sonda interna de temperatura junto com uma sonda de pressão permite o controle do sistema, que pode operar em temperatura constante, a uma pressão de até 40 atm., por longos períodos de tempo.

O tratamento hidrotérmico é utilizado na síntese de nanoestruturas de semicondutores. Pequenas variações nos principais parâmetros de síntese (temperatura e tempo de tratamento, pH, concentração do precursor, entre outros) podem causar substanciais mudanças na morfologia, tamanho, constituição química, entre outras propriedades das nanoestruturas sintetizadas. Neste método, os produtos BaTiO<sub>3</sub> são produzidos a temperaturas < 240°C e geralmente são cristalizados em uma forma cúbica. Os pós de BaTiO<sub>3</sub> tetragonal foram preparados em temperaturas > 450°C em condições hidrotérmicas, conforme relatado por Kajiyoshi et al [60]. A síntese hidrotérmica de pós de BaTiO<sub>3</sub> tetragonais a partir de haletos de bário a 240°C também foi extensivamente investigada por Dutta et al. [61]. No entanto, a formação da forma tetragonal via tratamento a 240°C deve ser por mais de uma semana. No processo comercial, um tempo de reação mais curto é necessário para uma alta taxa de produção de partículas cerâmicas. Para que esse processo seja atraente para a indústria química, os engenheiros devem concentrar seus esforços no desenvolvimento de processos que operem em temperaturas, < 200°C de modo que a tecnologia de reator convencional possa ser utilizada [62].

Uma das vantagens da síntese hidrotérmica frente às demais técnicas, é a não utilização das etapas de calcinação, que ocorre a altas temperaturas (1000 a 1200°C), e moagem. Durante a calcinação, a difusão no estado sólido resulta no engrossamento e aglomeração das partículas, causando dificuldade para sinterizar o pó [63]. Além disso, a maior parte dos materiais podem ser dissolvidos em solvente adequado, por aquecimento e pressão. Possibilita o controle do tamanho, distribuição de forma, cristalinidade do produto final por meio de ajuste dos parâmetros de síntese.

### **2.5.3. Precursores Poliméricos (Pechini)**

O Método Pechini, também conhecido como Método dos Precursores Poliméricos, foi patenteado por Magio Pechini em julho de 1967. Em sua patente, Pechini demonstra a preparação de titanatos e niobatos por meio de uma resina polimérica obtida através de um ácido policarboxílico e de um poliálcool [64].

O método dos precursores poliméricos, em que uma solução de etilenoglicol, ácido cítrico e íons metálicos é polimerizado para formar uma resina do tipo poliéster, recebeu recentemente uma atenção considerável devido à sua simplicidade [65]. Atualmente, a utilização do Método Pechini dentro da pesquisa em materiais está cada vez mais difundida, pois apresenta boas vantagens como síntese a baixas temperaturas, baixa contaminação e possibilidade de obtenção de pós nanométricos, porém, pode apresentar algumas desvantagens, como o alto custo de alguns reagentes e a formação de pós aglomerados.

Neste método de síntese química é feita a dissolução de um metal em um béquer contendo água deionizada, em agitação constante, sob temperaturas que variam de 60°C a 70°C. Diversos sais de cátions podem ser utilizados tais como cloretos, carbonatos, hidróxidos, isopropóxido e nitratos. Em seguida, adiciona-se o ácido hidrocarboxílico (cítrico, por exemplo), para que se forme um citrato metálico. A solução do sal no ácido é misturada com um álcool poli-hidroxilado (usualmente etilenoglicol) sob aquecimento (de 70°C a 110°C), até que seja obtida solubilização completa de todos os componentes gerando uma solução translúcida. A reação de esterificação ocorre com o aumento da temperatura da solução, para valores entre 120°C e 250°C gerando água a qual é removida por evaporação. Como o ácido e o álcool são polifuncionais, ocorre a formação de uma resina polimérica (poliéster) com os cátions quelados distribuídos atômica e molecularmente ao longo da estrutura molecular da resina.

A vantagem desta técnica é a dispersão quase atômica dos componentes constituintes, que facilita a síntese do pó cristalizado com partículas ultrafinas e alta pureza a baixa temperatura [66].

A queima da resina provoca o colapso do polímero e a carbonização por volta de 400°C. O produto desta queima é oxidado para formar os cristalitos dos óxidos com cátions misturados em temperaturas no intervalo de 500°C a 950°C (no caso do BaTiO<sub>3</sub>).

Em geral, os trabalhos realizados pelo método Pechini utilizam como precursores de Ba o carbonato de bário, BaCO<sub>3</sub> ou o acetado de bário, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>BaO<sub>4</sub> e para o Ti o isopropóxido de titânio, Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, além do ácido cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) e o etileno glicol (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) para formação da resina polimérica. A síntese do pó de BaTiO<sub>3</sub>, utilizando o método Pechini, foi feito por Cerconi [67]. Os pós foram sintetizados a partir da formação inicial de quelatos, com os citratos obtidos dos precursores, por meio da adição de ácido hidrocarboxílico (ácido cítrico, AC). Após, foi adicionado o etilenoglicol (EG) para

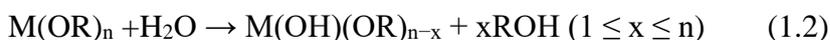
promover a polimerização, por intermédio da reação de poliesterificação, entre o citrato do íon metálico e o etilenoglicol.

#### 2.5.4. Processo sol-gel

O processo sol-gel é uma rota de síntese química que se baseia nas reações de hidrólise e condensação, secagem e aquecimento, para uma posterior densificação do produto final obtido. O termo *sol* é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto o termo *gel* pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios.

A principal motivação para o processamento de sol-gel é sua maior pureza, homogeneidade, altas concentrações de dopagem e as temperaturas de processamento mais baixas em comparação com os métodos tradicionais de preparação de pó cerâmico [68]. A solução desejada (*sol*), é formada pelo composto formador de cerâmica ou precursor, solventes e catalisadores. Esta solução é misturada e colocada para reagir. Em seguida, ocorrem reações de hidrólise e condensação, fazendo com que as partículas sólidas formem uma nova fase (*gel*), na qual um sólido macromolecular está imerso em uma fase líquida. Segue-se uma etapa de secagem do gel, onde a fase líquida é removida dos poros. Finalmente, o produto final é densificado na forma sólida [69].

Como o nome indica, o princípio da técnica sol-gel consiste em converter o sol que é uma suspensão de partículas coloidais ou poliméricas em um solvente, em uma fase semi-sólida conhecida como gel. Comumente, os reagentes de partida preferidos são os alcóxidos metálicos, com a fórmula geral  $M(OR)_n$ , em que M = metal, R = grupo alquilo, n = a valência do átomo metálico (n é geralmente 4). A transição do sol para gel envolve dois passos principais, hidrólise e condensação [70,71]. A hidrólise ocorre pela introdução de água no sol. Neste processo, os grupos alcóxido (OR) são substituídos em etapas por grupos hidroxila (OH), conforme resumido nas equações 1.1 e 1.2.



A hidrólise das partículas de alcóxido de metal é usualmente catalisada pela adição de um ácido ou base. Em solução ácida, a reação de hidrólise procede pelo mecanismo de ataque nucleofílico [72]. Neste mecanismo ocorre a atração de uma molécula de água protonada ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) pelo oxigênio carregado negativamente nos grupos alcóxidos mais básicos resultando na substituição de um grupo alcóxido (OR) por um grupo hidróxido (OH). Em soluções básicas, o mecanismo de hidrólise ocorre por substituição nucleofílica. Neste caso, o metal carregado positivamente ( $\text{M}^+$ ) é preferencialmente atacado por um hidróxido carregado negativamente ( $\text{OH}^-$ ) levando à desprotonação de um ligante hidroxó.

Uma vez parcialmente ou totalmente hidrolisados, os hidróxidos de metal passam por uma policondensação gradual resumida da seguinte forma:



A reação de condensação envolve grupos hidroxila e resulta em ligações M-O-M que, por sua vez, produz uma rede tridimensional (chamada gel). O estado do gel é então melhor descrito como um material viscoelástico composto por fases interpenetrantes sólidas e líquidas. Sua estrutura é fortemente dependente do teor de água no sistema e do ácido ou base usado como catalisador de hidrólise. Em solução ácida ou para baixa concentração de água, cadeias lineares reticuladas fracamente são produzidas, resultando em um gel macio que pode ser facilmente redispersado em solução. Por outro lado, em soluções catalisadas por base, aglomerados ramificados são preferencialmente formados e sua propensão para coalescer é responsável pela gelificação da solução. No entanto, o gel em si não é um produto final. Para obter revestimentos, pós cerâmicos ou formas monolíticas, o gel amorfo deve ser seco a altas temperaturas. A maioria das dificuldades surgem durante a fase de secagem e são principalmente causadas pela remoção de grandes quantidades de solvente aprisionado na rede polimérica [72]. De fato, o gel tem tendência de sofrer um grande encolhimento, de forma que as forças capilares induzem a formação de fissuras. Para minimizar estes efeitos, os géis são normalmente secos por evaporação lenta, geralmente a espessura não excede 10  $\mu\text{m}$  [73].

### **2.5.5. Sol-precipitação**

Este procedimento de síntese é bastante semelhante à síntese de  $\text{BaTiO}_3$  por calcinação de géis, no entanto, as condições alcalinas empregadas no processo sol-

precipitação levam à formação de pós cristalinos de BaTiO<sub>3</sub> diretamente, em vez da formação de BaTiO<sub>3</sub> cristalino pelo tratamento térmico dos géis originalmente amorfos no processo sol-gel [09,10]. Desde que Flaschen [74] propôs a síntese de titanato de bário cristalino diretamente por um processo de hidróxido de alcóxido sol-precipitação, processos similares foram extensivamente estudados para produzir pós BaTiO<sub>3</sub> cristalinos a uma temperatura baixa sem calcinação adicional a uma temperatura elevada, o que poderia reduzir os custos de fabricação, mantendo ao mesmo tempo melhores propriedades do produto obtidas através de processos de precipitação controlados. Na fabricação de capacitores multicamadas, as altas temperaturas de sinterização exigem o uso de metais nobres como eletrodos, aumentando o custo do produto final.

Como a hidrólise e a condensação são os principais mecanismos de crescimento de cristais em um processo de precipitação de hidróxido de alcóxido a quantidade de água e o método de sua adição ao sistema de reação são fatores decisivos para o controle do tamanho e a forma dos precipitados [75]. Flaschen [74] introduziu brevemente a síntese de titanato de bário cristalino pela adição gota a gota de titanato de tetrapropilo a uma solução aquosa de hidróxido de bário com pH = 11-14 que poderia ser ajustada por uma solução de KOH. Os detalhes completos das condições experimentais não foram descritos, mas um produto cristalino foi observado com a reação acima de 80°C. A temperatura surpreendentemente baixa da formação de BaTiO<sub>3</sub>, abaixo de 100°C, tornou essa reação muito atraente para regular o tamanho das partículas e preparou o caminho para a preparação de partículas submicrométricas. Chaput e Boilot [75] adicionaram uma solução aquosa de hidróxido de bário ao isopropóxido de titânio a 60° – 80°C com agitação vigorosa e obtiveram pós altamente aglomerados e homogêneos de fase cúbica. Yoon et al. [76] sintetizaram nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> por um processo de sol-precipitação de uma mistura de solução de octahidrato de hidróxido de bário e isopropóxido de titânio. Os estudos mostraram que nanocristais de BaTiO<sub>3</sub> com menos de 6 nm começaram a se formar a 50°C à medida que o precursor de bário hidratado foi dissolvido e as moléculas de água liberadas para hidrolisar o alcóxido de titânio. Os pós de BaTiO<sub>3</sub> sintetizados a 80°C durante 60 min formaram cristais de aproximadamente 7,5 nm e apresentam uma expansão de rede anômala com uma tetragonalidade relativamente alta.

# Capítulo 3

## 3. Materiais e métodos

### 3.1. Preparação dos Pós de BaTiO<sub>3</sub>

Nesta seção serão apresentadas as metodologias utilizadas para síntese e preparação de amostras, bem como os equipamentos de caracterização, técnicas e suas principais características e funcionalidades.

Para o desenvolvimento experimental deste trabalho, foram utilizados os materiais e reagentes apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Origem e pureza dos reagentes utilizados para a realização do trabalho.

Material	Fórmula Química	Massa Molecular	Fabricante	Pureza
Isopropóxido de titânio IV	Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	284,22	Aldrich	97 %
Acetato de Bário	Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	255,42	Aldrich	99,999 %
2-Propanol	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	60,10	Aldrich	99,5 %
Ácido Acético	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	60,05	Aldrich	99,7 %
Acetilacetona	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	100,12	Aldrich	99 %
Hidróxido de Potássio	KOH	56,11	-	-

#### 3.1.1. Método Sol-Gel

Na figura 3.1 são apresentados os reagentes utilizados na produção das amostras. Os pós de BaTiO<sub>3</sub> foram sintetizados pelos processos sol-gel e sol-precipitação (sol-precipitação). Para a produção do BaTiO<sub>3</sub> através do processo sol-gel, inicialmente dissolveu-se o precursor Isopropóxido de titânio IV Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> em 2-propanol sob constante agitação. Em seguida ácido acético foi adicionado até que a solução atingisse pH = 3. Outra solução contendo acetato de bário (Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) dissolvido em água deionizada ( $\cong$  1M) foi preparada. Mantendo-se a solução contendo acetato de bário sob agitação constante, foi adicionada a esta, a solução contendo o alcóxido de titânio. O sol obtido foi gelificado à temperatura ambiente. O processo anterior foi repetido e sol obtido foi gelificado em uma estufa a 75°C. Amostras do gel obtidas foram calcinadas a 600°C,

800°C e 1000°C durante 6 horas. As razões molares utilizadas nas misturas descritas acima são mostradas na tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Razões molares utilizadas na preparação das misturas.

Mistura	Razão Molar
Isopropóxido de Titânio: 2-Propanol	1:10
Isopropóxido de Titânio: Ácido acético	1:40
Isopropóxido de Titânio: Acetato de bário	1:1

As etapas de produção do BaTiO<sub>3</sub> pelo método sol-gel estão sintetizadas no diagrama da figura 3.1.

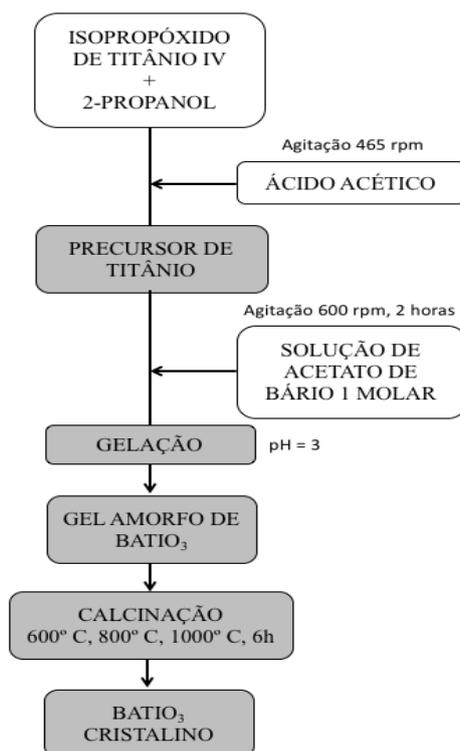


Figura 3.1 - Etapas de produção do BaTiO<sub>3</sub> pelo método Sol-Gel

### 3.1.2. Método Sol-Precipitação

Inicialmente misturou-se Tetraisopropil ortotitanato e ácido acético. Em seguida, foi adicionado água deionizada até a formação de um precipitado branco que após agitação tornou-se transparente. A esta solução foi adicionada uma solução concentrada

(pH > 13) de KOH 5M, com a formação de um precipitado branco. O precipitado foi levado a reagir com uma solução de acetato de bário 1M a 100°C sob agitação e mantido sob esta temperatura durante 2h. Os pós foram lavados com água deionizada para evitar potássio na composição final e posteriormente secos em forno a 110°C.

O procedimento anterior foi repetido, alterando a concentração de água e substituindo-se o ácido acético pela acetilacetona. Procurou-se observar o efeito da calcinação sobre as amostras produzidas. As razões molares utilizadas nas misturas descritas acima são mostradas na tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Razões molares utilizadas na preparação das misturas.

Mistura	Razão Molar
Isopropóxido de Titânio: Ácido acético (Acetilacetona)	1:10
Isopropóxido de Titânio: Água	1:10 e 1:50
Isopropóxido de Titânio: Acetato de bário	1:1

As etapas de produção do BaTiO<sub>3</sub> pelo método Sol-Precipitação estão sintetizadas no diagrama da figura 3.2.

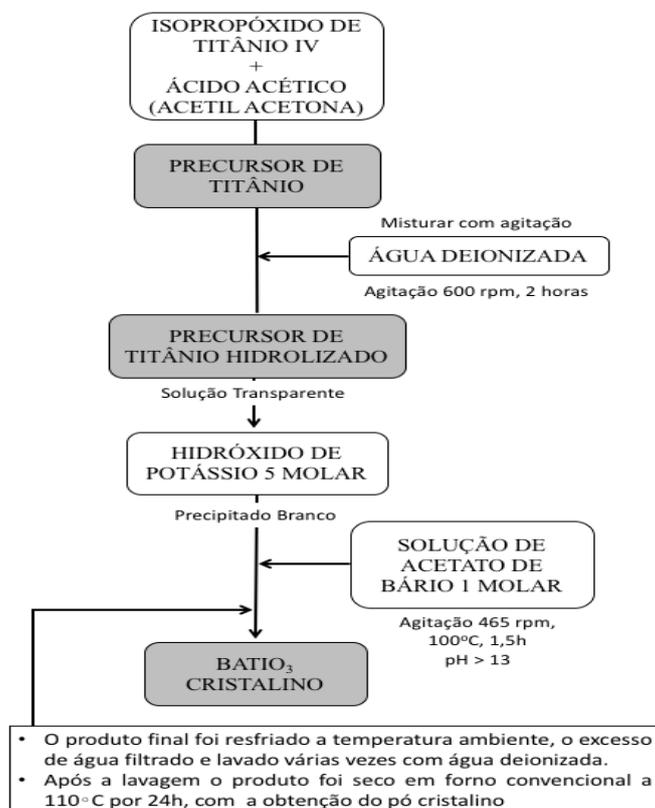


Figura 3.2 - Etapas de produção do BaTiO<sub>3</sub> pelo método Sol-Precipitação.

Para facilitar a identificação das amostras, elas foram codificadas de acordo com a figura 3.3.

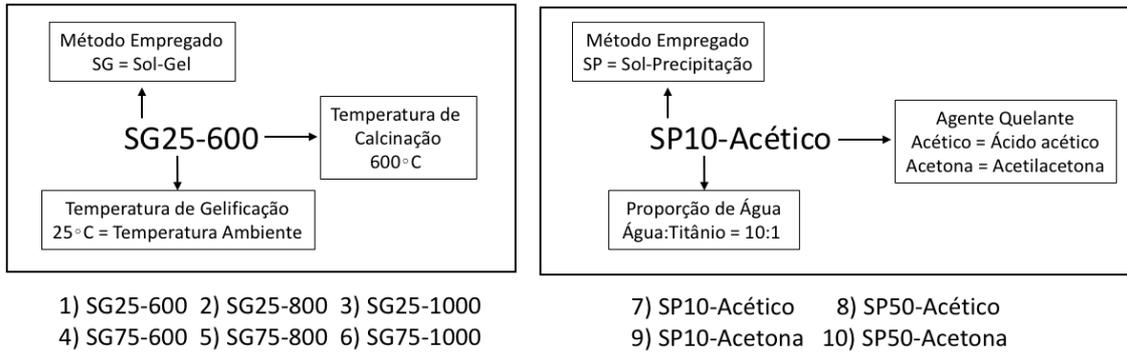


Figura 3.3 - Codificação das amostras de acordo com o método de síntese, temperatura de calcinação, agente quelante e razão molar isopropóxido de titânio: água.

## 3.2. Técnicas de caracterização do Titanato de Bário

### 3.2.1. Difratometria de Raios-X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica utilizada para a quantificação de fases cristalinas através dos seus padrões difratométricos. A identificação de um determinado material baseia-se no espalhamento de um feixe monocromático de raios X refletido no material estudado. Após atingir a superfície do material, o feixe sofre reflexão e atinge um detector. Uma fração do feixe, que não é refletida na superfície, penetra no material e é refletida pela segunda camada de átomos do material, sendo também direcionada para o detector. O processo se repete até que o feixe tenha intensidade suficiente para ser transmitido. As interferências construtivas produzem reflexões em determinadas direções, definidas pela lei de Bragg [77]:

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda,$$

onde  $n$  é um número inteiro que corresponde a ordem de difração,  $d$  é a distância entre dois planos paralelos da rede cristalina e  $\theta$  é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado. A análise das posições angulares, intensidades e larguras das reflexões de Bragg revelam informações sobre as fases presentes e suas estruturas cristalinas, além de permitir obter informação sobre o tamanho médio dos cristalitos, através da equação de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

onde:  $D$  - Diâmetro médio das partículas,  $K$  - Constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94),  $\lambda$  - comprimento de onda da radiação eletromagnética,  $\theta$  - ângulo de difração e  $\beta$  ( $2\theta$ ) - largura na metade da altura do pico de difração

A identificação de fases presentes é baseada na comparação de um perfil desconhecido com o conjunto de difração padrão coletado e mantido pelo JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). A técnica de difração de raios X pode ser utilizada para analisar a formação da fase de BaTiO<sub>3</sub> após a calcinação, e o grau de cristalização das amostras cerâmicas após a sinterização.

As análises por difração de Raios X (DRX) foram realizadas no Laboratório de Difractometria de Raios X (LDRX) do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília (IG/UnB). As amostras foram analisadas em equipamento RIGAKU, modelo ULTIMA IV, com radiação  $Cu - K\alpha$  e filtro de  $Ni$ , sob voltagem de 35 kV e corrente de 15 mA. Os difratogramas de difração foram obtidos na faixa de  $2\theta$  entre 10° e 80° em modo contínuo, velocidade da varredura de 0,5°/minuto e passos de 0,02° usando a radiação  $K\alpha$  do  $Cu$ . Essa técnica baseia-se no espalhamento de um feixe monocromático de raios X incidindo no material, a ser estudado, com um comprimento de onda  $\lambda$  (cujo valor é de 1.54052 Å no caso do  $CuK\alpha$ ), através de interferências construtivas ou destrutivas, definidas pela Lei de Bragg.

### **3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um dos principais instrumentos para a caracterização de materiais, destacando-se a observação da morfologia, constituição e distribuição das fases presentes; inclusões e trincas; discordâncias e maclas; espessura e profundidade de camadas superficiais. A principal razão de sua utilização está associada à alta resolução que pode ser atingida, tipicamente da ordem de 3.0 nm, e a grande profundidade de foco, da ordem de 300 vezes melhor que a do microscópio ótico, resultando em imagens com aparência tridimensional [78].

A superfície da amostra a ser examinada é varrida com um feixe de elétrons, e o feixe de elétrons refletido (ou retroespalhado) é coletado e, então, exibido na mesma taxa de varredura em um tubo de raios catódicos. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o

ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo.

Devido à necessidade de interação do feixe eletrônico com a amostra, alguns elétrons são absorvidos pela amostra que deve conduzi-los para o fio terra, por isso, é preciso que as amostras sejam condutoras. Caso isto não ocorra, é possível torná-las condutoras através de vários processos físicos como evaporação ou a deposição de íons (*sputtering*). Outro motivo para o recobrimento das amostras, é que as camadas depositadas podem melhorar o nível de emissão de elétrons, pois emitem mais elétrons que o material da amostra, facilitando a construção da imagem [79]. Geralmente o mais utilizado é o recobrimento por deposição de íons metálicos de ouro (Au), liga de ouro-paládio (Au-Pd) ou platina (Pt), entre outros. Apesar do carbono não ser um bom emissor de elétrons, este elemento pode fornecer um caminho condutor sobre as amostras mesmo em camadas muito finas [79]. Os recobrimentos metálicos utilizados por estes procedimentos visam apenas tornar as amostras condutoras de modo a gerar imagens com boa resolução no MEV, portanto, é preciso um controle da espessura depositada a fim de evitar artefatos na imagem que podem mascarar a superfície real da amostra [80].

A microanálise é um dos mais importantes instrumentos para a análise química de materiais orgânicos e inorgânicos. Através da identificação dos raios-X emitidos pela amostra, quando da interação com o feixe eletrônico, é possível determinar a composição de regiões com até 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro. É uma técnica não destrutiva, podendo determinar quantidades de até 1-2% dos elementos presentes na amostra.

A detecção dos raios-X emitidos pela amostra pode ser realizada tanto pela medida de sua energia (EDS) como do seu comprimento de onda (WDS). Os detectores baseados na medida de energia são os mais usados, cuja grande vantagem é a rapidez na avaliação dos elementos. Uma amostra contendo elementos na ordem de 10% ou mais pode ser identificado em apenas 10 s e cerca de 100 s para avaliar um elemento na ordem de 1%. Apesar da menor resolução da espectroscopia por energia dispersiva, 140 eV para a raia  $K\alpha$  do *Mn*, quando comparada com os espectrômetros por comprimento de onda, 5-10eV, esta técnica permite obter resultados quantitativos bastante precisos.

Para observar as microestruturas das cerâmicas foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca Jeol modelo JSM-7100F equipado com filamento de

tungstênio, resolução de 1,2 nm para tensão de 30kV e 3,0 nm a 1kV com o objetivo de avaliar qualitativamente o grau de densificação dos materiais, assim como o tamanho médio dos grãos. Antes de realizar as análises de MEV, as amostras precisaram passar de um processo de metalização para transforma-las em bons materiais condutores elétricos permitindo com que as imagens fossem geradas.

### 3.2.3. UV-VIS

A espectroscopia trata da produção, medição e interpretação de espectros decorrentes da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Observa-se que quando a luz colide com soluções ou cristais de moléculas, ocorrem pelo menos dois processos distintos: espalhamento de luz e absorção de luz.

O intervalo da região UV no espectro eletromagnético é de 100 a 400 nm e o da região visível é de 400 a 800 nm. A região UV pode ainda ser dividida em duas regiões: UV distante (100-200nm) e próximo a UV (200-400nm). A espectroscopia de absorção UV e visível mede a absorção de um feixe de luz depois que ele passa por uma amostra ou após reflexão da superfície da amostra.

Sempre que a radiação UV ou visível é passada através da solução de um composto orgânico, ela é absorvida ou transmitida dependendo do comprimento de onda e da estrutura molecular do composto. A absorção de energia na região UV ou visível ocorre devido a transições entre os níveis de energia eletrônica dentro da molécula. A absorção de energia radiante é baseada em duas leis: lei de Beer e lei Lambert.

A Lei de Beer afirma que a quantidade de energia absorvida é diretamente proporcional à concentração de soluto absorvente ou ao número de moléculas absorventes presentes em um meio.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \alpha \cdot c \quad (1.4)$$

onde: A = Absorbância,  $I_0$  = Intensidade da luz incidente, I = Intensidade da luz transmitida através da amostra,  $\alpha$  = Coeficiente de absorção e c = concentração do material absorvente na amostra.

A lei de Lambert afirma que a fração da luz absorvida por um meio homogêneo é independente da intensidade da luz e a absorção da luz é diretamente proporcional ao comprimento do caminho da luz.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \alpha \cdot l \quad (1.5)$$

onde:  $l$  = comprimento do caminho.

Combinando essas duas leis, obtemos a Lei de Beer-Lambert, que é expressa como:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \alpha \cdot c \cdot l \quad (1.6)$$

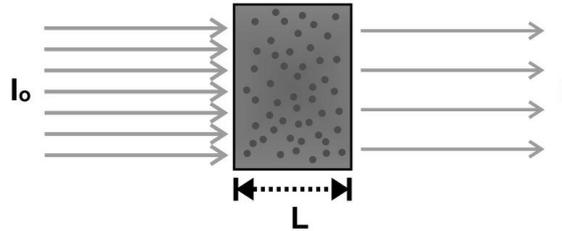


Figura 3.4 - Representação da lei de Beer-Lambert. A intensidade da luz diminui ao atravessar um meio puramente absorvedor.

Esta lei nos diz quantitativamente como a grandeza absorvância (medida pela atenuação da radiação eletromagnética incidente) depende da concentração das moléculas, da extensão do caminho sobre o qual ocorre a absorção.

A espectroscopia de absorção do UV-Vis permite determinar os valores do gap óptico das amostras sintetizadas, o que, conseqüentemente, pode auxiliar na interpretação das caracterizações fotoluminescentes. Neste trabalho para estimar o valor da energia da banda proibida (band gap) foi utilizado o modelo de Tauc/Davis-Mott, que fornece estimativas de valores de energia com uma boa aproximação.

A equação:

$$(\alpha \cdot h \cdot \nu)^n = k \cdot (h\nu - E_g) \quad (1.7)$$

é conhecida como relação de Tauc e Davis-Mott [81].

Onde:  $\alpha$  = Coeficiente de absorção,  $h \cdot \nu = E_{ph}$  = Energia do fóton incidente,  $E_g$  = intervalo óptico de banda,  $k$  = constante independente de energia e  $n$  = índice que caracteriza o tipo de transição óptica.

No modelo mencionado acima,  $n$  é o parâmetro mais importante para a determinação de  $E_g$ . Para cristais,  $n = 2$  para transição direta permitida,  $2/3$  para transição direta proibida,  $1/2$  para transição indireta,  $1/3$  para transição proibida indireta [82]. Em

alguns estudos experimentais o band gap do BaTiO<sub>3</sub> tetragonal foi relatado em torno de 3,40 eV e pode ser classificado como *gap* de banda indireto [83].

Após a análise UV-Vis, recebemos dados referentes aos comprimentos de onda e absorvância. No entanto é necessário converter o comprimento de onda para energia e calcular o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) a partir dos dados de absorvância. No modelo de Tauc, nós plotamos  $E_g$  no eixo x e  $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^n$  no eixo y, então traçamos uma linha tangente a curva onde  $\alpha = 0$ . O ponto de intersecção sobre o eixo x é o valor da energia da banda proibida do material.

O instrumento usado na espectroscopia UV/VIS é chamado de espectrofotômetro. Para se obter informação sobre a absorção de uma amostra, ela é inserida no caminho óptico do aparelho. Então, luz UV e/ou visível em um certo comprimento de onda (ou uma faixa de comprimentos de ondas) é passada pela amostra. O espectrofotômetro mede o quanto de luz foi absorvida pela amostra. A intensidade da luz antes de passar pela amostra é simbolizada por  $I_0$ , e a intensidade da luz depois de passar pela amostra é simbolizada por  $I$ . A transmitância da amostra é definida pela razão  $I/I_0$ , a qual normalmente é expressa em porcentagem de transmitância T%. A partir dessa informação, a absorvância da amostra é determinada para esse certo comprimento de onda ou como uma função de uma faixa de comprimentos de onda. Neste trabalho para se obter informações sobre a absorção das amostras foi utilizado um espectrofotômetro UV-2450 da Shimadzu, com precisão fotométrica de 0,3%T e faixa de medição de comprimento de onda: 190 ~ 900nm.

### 3.2.4. Espectroscopia de Impedância

Em um circuito AC, além dos resistores, capacitores e indutores oferecem resistência à passagem de corrente alternada. Define-se como reatâncias as resistências que esses elementos opõem à corrente alternada. Enquanto em uma resistência a energia é dissipada unicamente na forma de calor, numa reatância a energia é armazenada periodicamente em campos elétricos ou magnéticos sem que haja perdas por calor. A ação conjunta de resistências e reatâncias é definida como impedância.

A Espectroscopia de Impedância é uma técnica de caracterização elétrica que explora a dependência entre a resposta de um sistema e a frequência do estímulo aplicado, com a posterior análise desta resposta, a fim de adquirir informações sobre as propriedades físicas e químicas do sistema [84]. A técnica consiste em colocar a amostra

do material sob investigação entre dois eletrodos, aplicar um estímulo elétrico e observar a resposta resultante. Vários tipos de estímulo podem ser considerados, no entanto o mais comum ou o procedimento padrão é utilizar uma tensão alternada do tipo senoidal, e medir as partes reais e imaginárias da impedância complexa em função da frequência. Os gráficos da parte real e da parte imaginária da impedância em função da frequência compõem o espectro de impedância para aquele dispositivo formado com a amostra do material e os dois eletrodos [85].

Para se representar eletricamente a maioria das cerâmicas são usados três tipos de modelos como mostra a figura 3.5.  $R_g$ ,  $R_{cg}$ ,  $C_g$  e  $C_{cg}$  são resistência de grão, resistência do contorno de grão, capacitância do grão e capacitância de contorno de grão, respectivamente. Os respectivos diagramas de impedância são mostrados na figura 3.6. [86].

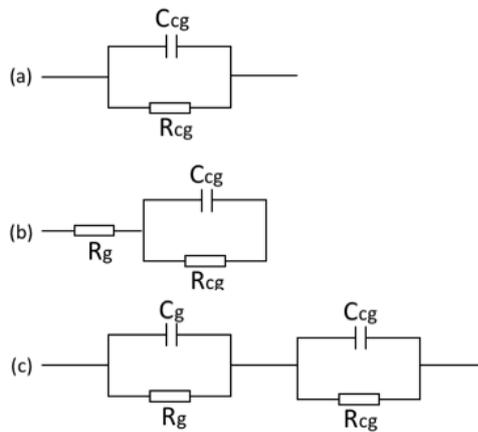


Figura 3.5 - Modelos mais usados para representação elétrica de cerâmicas.

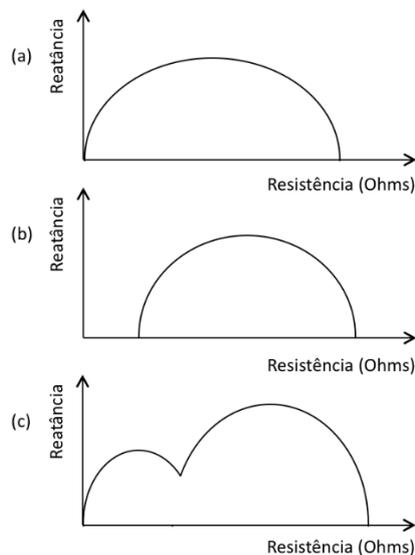


Figura 3.6 - Diagramas de impedância dos modelos da figura 3.5.

Nos casos das figuras 3.6 (a) e 3.6 (b) os valores podem ser obtidos através do diagrama de impedância. Fazendo a derivada da parte imaginária da impedância temos  $\omega \cdot \tau = 1$ , onde  $\tau = R \cdot C$  é a constante de tempo do circuito.

Medindo-se no diagrama da figura 3.6 o valor máximo da parte imaginária tem-se o valor correspondente à frequência  $\omega_{\text{máx}}$ , conhecida como frequência de relaxação do material. Quando um campo elétrico alternado é aplicado a um meio dielétrico, os dipolos do material tentam se reorientar com o campo, num processo que requer algum tempo finito. Para cada tipo de polarização, existe um tempo mínimo de reorientação que depende da facilidade com que os dipolos em particular sejam capazes de se realinharem. A frequência de relaxação é definida como o inverso deste tempo mínimo de reorientação. Um dipolo não pode alcançar a direção de orientação quando a frequência do campo aplicado ultrapassa sua frequência de relaxação e, portanto, não contribui com a constante dielétrica.

Esse valor de frequência corresponde ao valor de  $R_{cg}/2$  no diagrama 3.6 (a). Determinado o valor de  $R_{cg}$ , determina-se  $C_{cg}$  usando a equação  $\omega \cdot \tau = 1$ , uma vez que  $\tau = R_{cg} \cdot C_{cg}$ . Para o circuito da figura 3.6(b) procedimento é semelhante. No caso da figura 3.6 (c) procede-se da mesma maneira. Entretanto, não é possível afirmar com certeza que o valor máximo da parte imaginária corresponda a um valor dado pela equação  $\omega \cdot \tau = 1$ . Por isso, um ajuste numérico pode ser conveniente para determinar com precisão os valores dos parâmetros.

Obtidos os valores dos componentes  $R$  e  $C$ , o próximo passo é identificar a contribuição de cada região da amostra. Essa identificação é baseada nos valores de capacitância obtidos como pode-se observar na tabela 3.4 [87].

Tabela 3.4 - Valores de capacitância e sua possível interpretação

Capacitância	Fenômeno
$10^{-12}$	Grão
$10^{-11}$	Fase secundária, ou minoritária
$10^{-11} - 10^{-8}$	Contorno de Grão
$10^{-10} - 10^{-9}$	Grão Ferroelétrico
$10^{-9} - 10^{-7}$	Camada Superficial
$10^{-7} - 10^{-5}$	Interface Eletrodo amostra

A espectroscopia de impedância foi empregada para observar as propriedades dielétricas das cerâmicas através de um impedancímetro da marca Agilent 4284A, em uma faixa de frequências desde  $f = 20 \text{ Hz}$  até  $f = 1 \text{ MHz}$  ( $f = \omega/2\pi$  é a frequência linear). As amostras após serem calcinadas foram prensadas e tiveram suas faces revestidas com uma pasta de prata (para realizar a função de eletrodos). Para uma análise mais completa dos resultados, além do tratamento dos dados em termos de espectros de impedância, estes foram também processados em termos de capacitância complexa.

### **3.2.5. Adsorção gasosa**

Através da adsorção física de gases inertes foi possível determinar a área de superfície específica dos pós sintetizados pelos métodos sol-gel e sol-precipitação. A técnica para a determinação de área superficial específica consiste na medida da adsorção de gás em função da pressão. Quando uma amostra é submetida à variação de pressão, na temperatura do nitrogênio líquido. Considera-se a adsorção de  $\text{N}_2$  à temperatura de  $77,4\text{K}$ , sendo que cada molécula deste gás ocupa uma área de  $16,2 \text{ \AA}^2$ . As equações matemáticas são baseadas nos trabalhos de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T) [88,89], e permitem relacionar a área superficial específica de uma amostra a partir da adsorção física de moléculas de  $\text{N}_2$ . Técnicas automatizadas envolvem a admissão gradual do gás e proporciona uma medida da adsorção em condições de quase-equilíbrio, fornecendo dados das isotermas de fisiosorção (adsorção/dessorção) [90].

Para a determinação da área superficial específica dos pós de titanato de bário foi utilizado o equipamento Quantachrome Nova-1200. Para evitar a influência da água adsorvida na superfície, todas as amostras foram desgaseificadas a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas.

# Capítulo 4

## 4. Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho, relacionados à microestrutura e propriedades dielétricas dos materiais. Serão observados os métodos de síntese dos materiais, a calcinação a diferentes temperaturas e influência do tamanho médio dos grãos nas características ferroelétricas destes materiais.

### 4.1. Caracterização das amostras de BaTiO<sub>3</sub> produzidas por Sol-Gel.

#### 4.1.1. Análises por Difração de Raios X.

Com o propósito de avaliar a evolução na formação de fase do titanato de bário foram feitos tratamentos térmicos no intervalo de 600°C a 1000°C, para as amostras produzidas pelo método sol-gel. Foram produzidas amostras gelificadas a temperatura ambiente e amostras gelificadas em estufa a 75°C.

Os padrões de difração usados para identificar as fases presentes nas amostras observados nas figuras 4.1 e 4.2 revelam uma estrutura cristalina tetragonal para as amostras produzidas pelo método sol-gel. No entanto, a proximidade entre os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  observados na tabela 4.1 para as amostras calcinadas a 600°C e 800°C e o baixo índice de tetragonalidade dessas amostras sugerem que a fase predominante nessas amostras seja pseudo-cúbica. Uma das características de um sistema pseudo-cúbico é exibir um único pico de difração (002) na posição angular ao redor de  $2\theta = 45^\circ$ . O desdobramento do pico de difração pseudo-cúbico ao redor de  $2\theta = 45^\circ$  ocorre para a amostra calcinada a 1000°C (detalhe da figura 4.1 e 4.2) em (002) e (200) e indica a formação da fase tetragonal. O fator  $k$ , definido como a razão entre a intensidade do pico referente ao plano (200),  $h_1$  e a intensidade da depressão do plano (002),  $h_2$  ( $h_1/h_2$ ) da fase tetragonal, indica a razão relativa da fase tetragonal com a não tetragonal [91]. O detalhe das figuras 4.1 e 4.2 indicam a intensidade do pico referente ao plano (200), a depressão do plano (002) e o fator  $k$  da amostra calcinada a 1000°C na qual se observa o desdobramento do pico de difração ao redor de  $2\theta = 45^\circ$ .

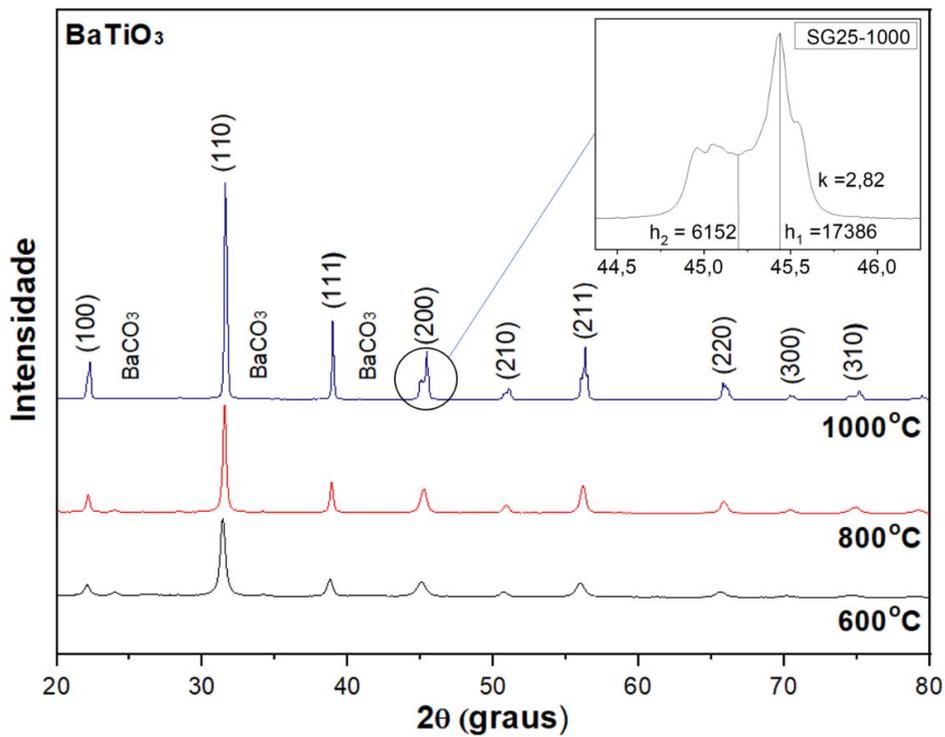


Figura 4.1 - Os difratogramas de raios X dos pós calcinados no intervalo de 600°C a 1000°C e gelificados a temperatura ambiente.

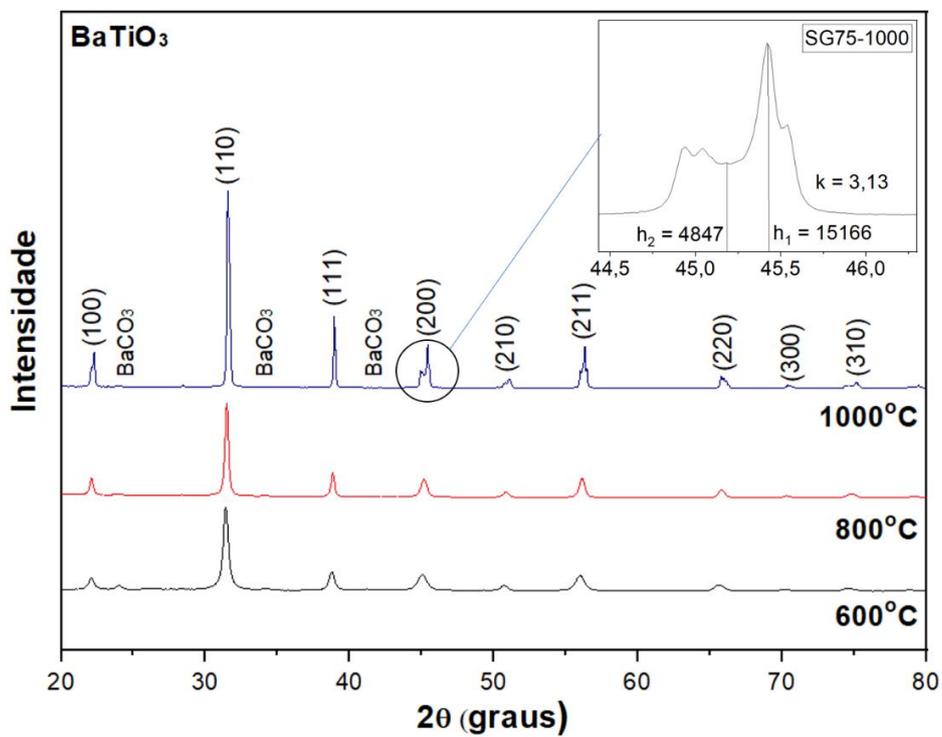


Figura 4.2 - Os difratogramas de raios X dos pós calcinados no intervalo de 600°C a 1000°C e gelificados em estufa a 75°C.

Tabela 4.1 - Fator  $k$  e índice de tetragonalidade das amostras calcinadas a 1000°C e gelificadas em temperatura ambiente e estufa a 75°C.

Amostra	Fator $k$ ( $h_1/h_2$ )	Índice de Tetragonalidade ( $c/a$ )
SG25-1000	2,82	1,0086
SG75-1000	3,13	1,0101

Para o uso de capacitores cerâmicos multicamadas (MLCs) geralmente são usados grãos ultrafinos de BaTiO<sub>3</sub> com índice de tetragonalidade superior a 1,008 e fator  $k$  maior que 5 com partículas com poucas centenas de nanômetros [92].

Outro fator observado foi a presença de alguns picos de difração referentes ao carbonato de bário, que podem ser observados na posição  $2\theta \cong 24^\circ$ ,  $2\theta \cong 34^\circ$  e  $2\theta \cong 42^\circ$ . Os picos aparecem discretamente em temperaturas baixas como nos difratogramas das amostras a 600°C. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico ocorre a redução da intensidade dos picos do BaCO<sub>3</sub>. Em 1000°C não se observa a formação dos referentes picos. O aumento na temperatura sugere, conforme observado nos difratogramas das figuras 4.1 e 4.2, a decomposição do carbonato de bário com formação do titanato de bário.

Para a identificação das fases foi usado o programa HighScore Plus da Malvern Panalytical. Os dados referentes aos ângulos de difração e à largura a meia altura do pico de difração foram medidos. Conhecendo-se o comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente foi possível, através da equação de Scherrer, determinar o tamanho médio dos cristalitos. Os cálculos foram realizados com os picos de maior intensidade e o valor médio foi determinado e registrado na tabela 4.2. Outro fator que pode ser observado na tabela 4.2 é a redução da largura média do pico de difração mais intenso com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Este resultado é considerado como indicativo de um aumento do tamanho dos cristalitos ao aumentar a temperatura de calcinação [93].

Tabela 4.2 - Tamanho médio dos cristallitos obtidos pela equação de Scherrer, parâmetros de rede e índice de tetragonalidade para as amostras obtidas pelo método sol-gel.

Amostra	L (nm)	a,b (Å)	c (Å)	c/a	FWHM ( $2\theta \approx 31^\circ$ )	Sistema Cristalino
SG25-600	14,88	4,0241	4,0239	1,0001	0,42°	Tetragonal ICSD 86286
SG25-800	29,21	4,0136	4,0092	1,0011	0,26°	Tetragonal ICSD 73642
SG25-1000	52,18	3,9933	4,0278	1,0086	0,16°	Tetragonal ICSD 28620
SG75-600	23,46	4,0190	4,0236	1,0011	0,39°	Tetragonal ICSD 34637
SG75-800	28,05	4,0155	4,0218	1,0016	0,27°	Tetragonal ICSD 86286
SG75-1000	87,76	3,9888	4,0292	1,0101	0,12°	Tetragonal ICSD 28620

O índice de tetragonalidade ( $=c/a$ ) ou grau de ferroeletricidade é um parâmetro importante no estudo do titanato de bário. O uso do pó de titanato de bário com elevado índice de tetragonalidade é indicativo de propriedades dielétricas favoráveis.

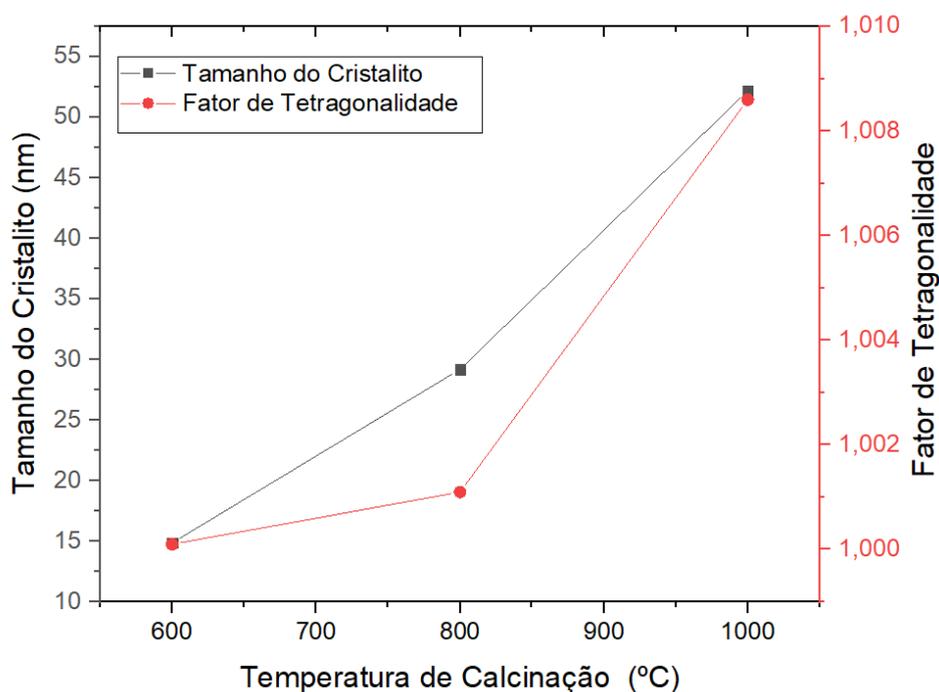


Figura 4.3 - Tamanho do cristalito e índice de tetragonalidade em função da temperatura de calcinação dos pós obtidos pelo método sol-gel e tratados termicamente a diferentes temperaturas (600°C, 800°C e 1000°C) e gelificadas a temperatura ambiente.

Os picos identificados nas figuras 4.1 e 4.2 são característicos do titanato de bário. Observa-se nas figuras 4.3 e 4.4 que o aumento na temperatura de calcinação provoca um aumento no tamanho do cristalito, redução dos parâmetros de rede  $a, b$  e consequente aumento no fator de tetragonalidade.

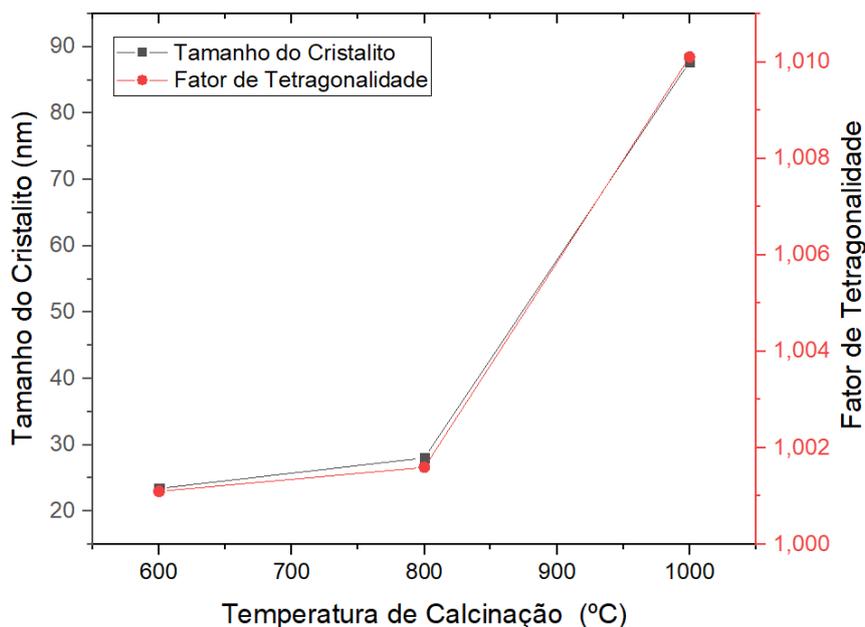


Figura 4.4 - Tamanho do cristalito e índice de tetragonalidade em função da temperatura de calcinação dos pós obtidos pelo método sol-gel e tratados termicamente a diferentes temperaturas (600°C, 800°C e 1000°C) e gelificadas em estufa a 75°C.

O tamanho do cristalito tem uma forte influência na tetragonalidade ( $c/a$ ), na estrutura cristalina e na temperatura de transição de fase cúbico-tetragonal do  $\text{BaTiO}_3$  [94]. Quando são produzidos pós não agregados, os cristalitos não encontram barreiras para distorcerem tetragonalmente. Por outro lado, no caso de cerâmicas densas, os contornos de grãos dificultarão a distorção tetragonal da estrutura. À medida que o tamanho do cristalito aumenta, o fator de tetragonalidade acompanha essa tendência, indicando uma redução nos parâmetros  $a$  e  $b$  conforme comprovado pela análise comparativa dos gráficos das figuras 4.3 e 4.5 e das figuras 4.4 e 4.6. [94]. A redução do parâmetro de rede  $c$  a 800°C na figura 4.5 e 4.6, sugere que há um aumento do grau de agregação dos cristalitos [91].

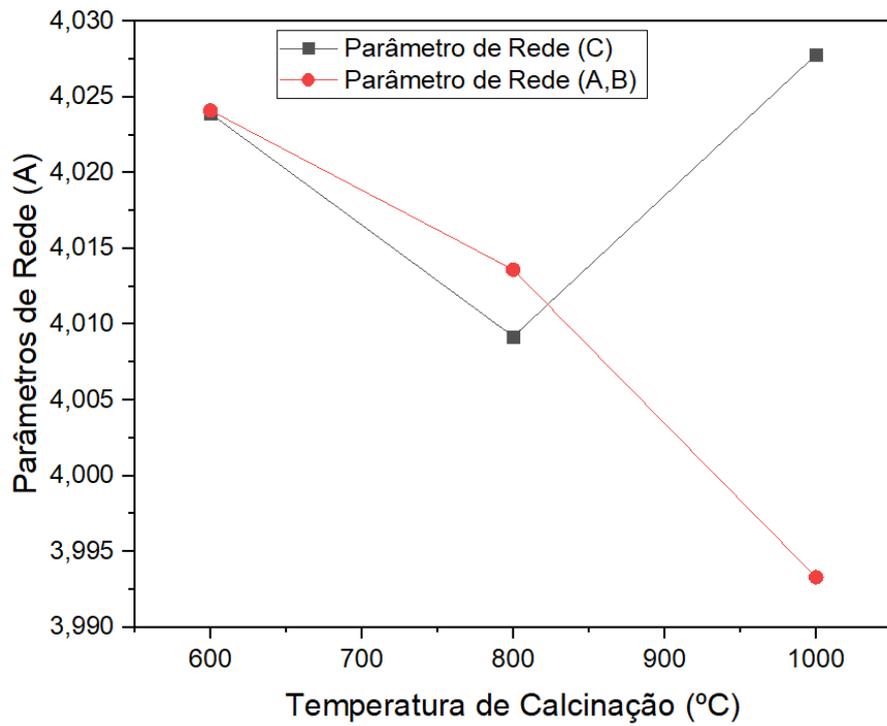


Figura 4.5 - Parâmetros de rede em função da temperatura de calcinação das amostras obtidas pelo método sol-gel e gelificadas a temperatura ambiente.

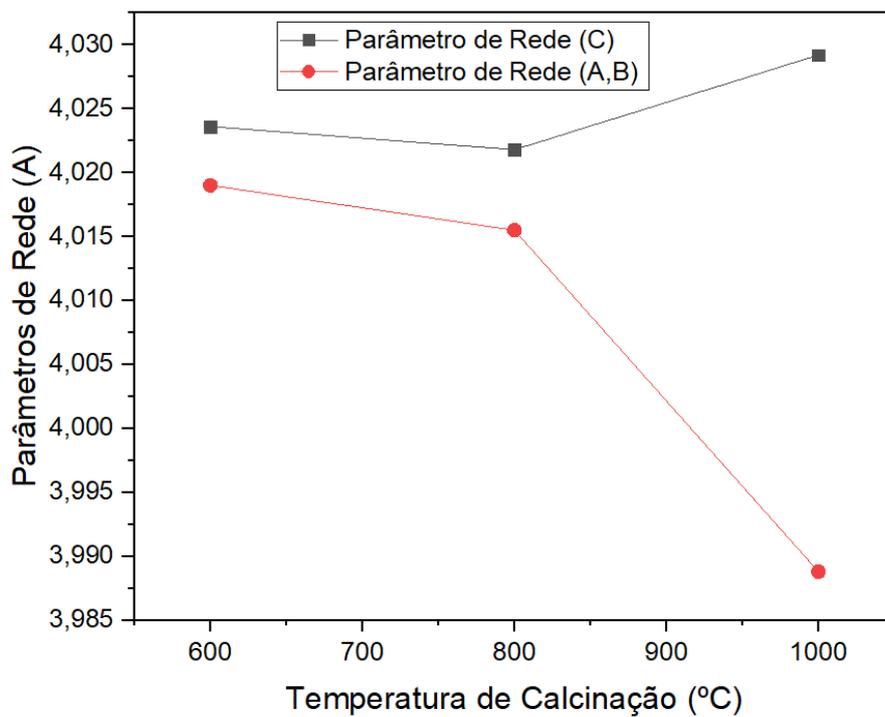


Figura 4.6 - Parâmetros de rede em função da temperatura de calcinação das amostras obtidas pelo método sol-gel e gelificadas em estufa a 75°C.

### 4.1.2. Adsorção gasosa

A Figura 4.7 mostra a evolução da área superficial específica com o aumento da temperatura de calcinação do pó sintetizado. Observa-se uma redução de área específica e um aumento do tamanho do cristalito com o aumento da temperatura de calcinação.

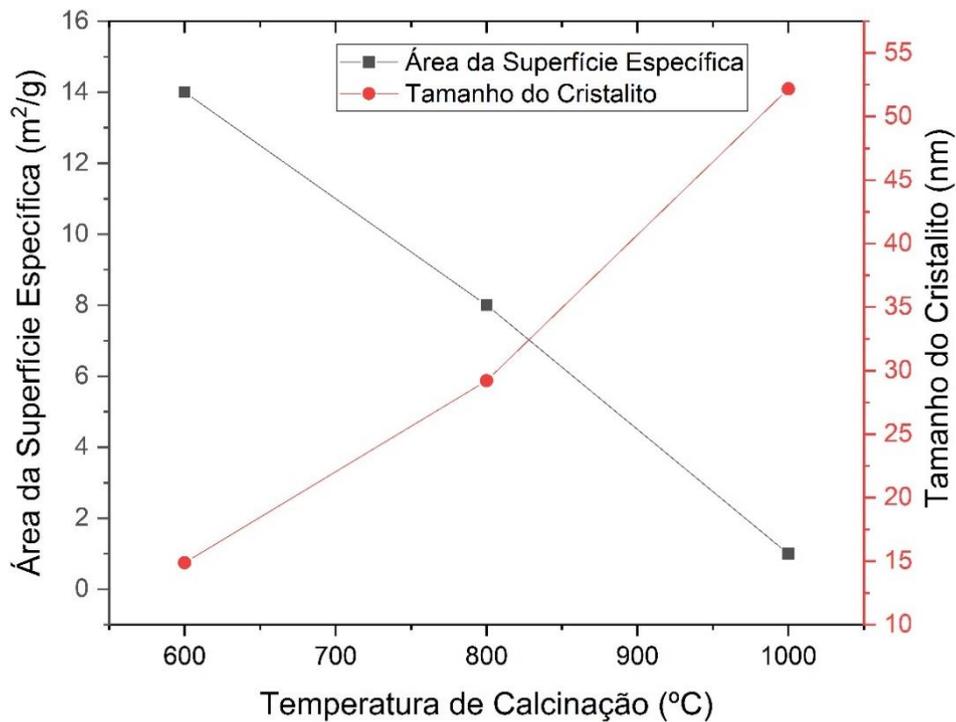


Figura 4.7– Área superficial específica e tamanho do cristalito em função da temperatura de calcinação dos pós obtidos pelo método sol-gel e tratados termicamente em diferentes temperaturas (600 °C, 800°C e 1000 °C).

Considerando que as partículas dos materiais sintetizados apresentam morfologia esférica ou com alta simetria, e uma pequena variação de tamanho de partículas, os valores de área de superfície específica ( $S_{BET}$ ) e de densidade real ( $\rho$ ) podem ser relacionados com o tamanho médio ( $D_{BET}$ ) através da relação:

$$D_{BET} = \frac{K}{\rho \cdot S_{BET}},$$

onde  $K$  é um fator relacionado a forma das partículas. Para partículas isotrópicas e esféricas  $K = 6$ .

Na Tabela 4.3 é apresentado o tamanho médio de partículas ( $D_{BET}$ ) estimado a partir da área de superfície específica e da densidade teórica do  $BaTiO_3$  igual a  $6,02 \text{ g/cm}^3$ .

Tabela 4.3 – Valores relativos à área superficial específica ( $S_{BET}$ ) e tamanho médio de partículas ( $D_{BET}$ ) dos pós obtidos pelo método sol-gel e tratados termicamente a diferentes temperaturas (600 °C, 800 °C e 1000 °C) e gelificados a temperatura ambiente.

Amostra	Área superficial específica ( $m^2/g$ )	$D_{BET}$ (nm)
SG25-600	14	71
SG25-800	8	125
SG25-1000	1	997

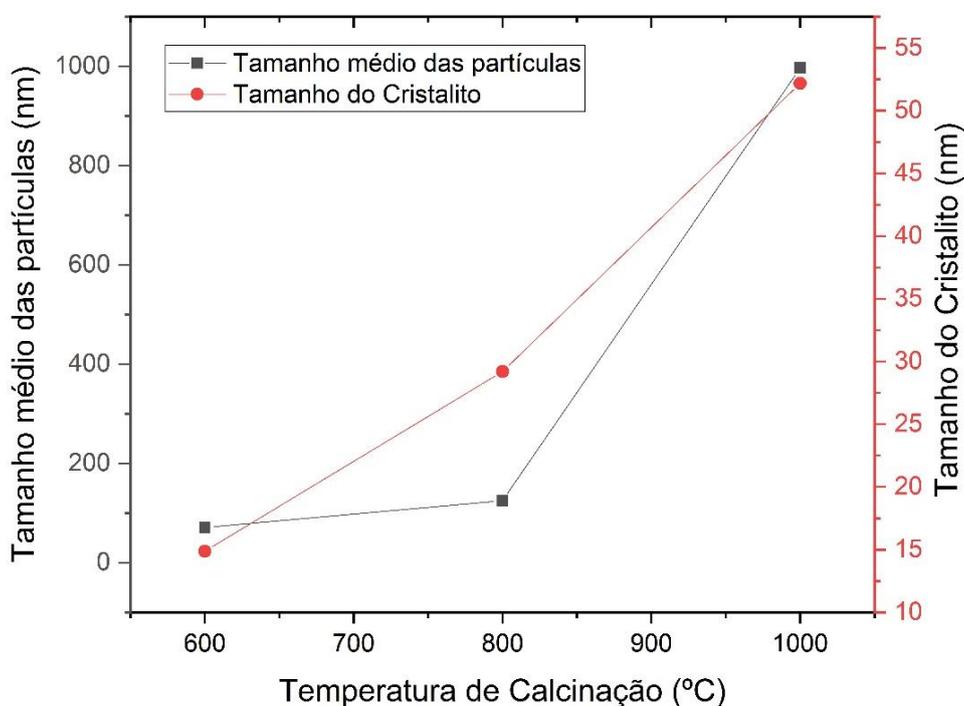


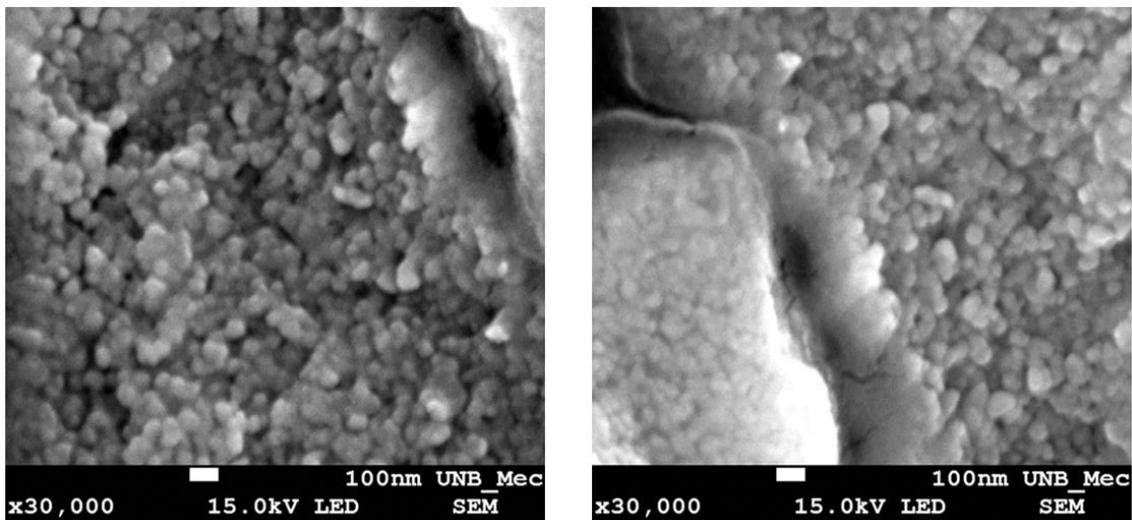
Figura 4.8 – Tamanho médio das partículas ( $D_{BET}$ ) e tamanho do cristalito em função da temperatura de calcinação dos pós obtidos pelo método sol-gel e tratados termicamente em diferentes temperaturas (600 °C, 800°C e 1000 °C).

Os dados apresentados na tabela 4.3 e na figura 4.8 reforçam o entendimento de tendência do comportamento de crescimento da partícula com o aumento da temperatura de calcinação

### 4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

As figuras 4.9 a 4.11 mostram micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, de amostras de titanato de bário calcinadas no intervalo de 600° C e 1000° C e gelificadas a temperatura ambiente e gelificadas em estufa a 75° C. Por meio das micrografias observa-se que os pós obtidos pelo método sol-gel apresentaram aglomerados e/ou agregados grandes, de aspecto denso e tamanhos irregulares. Em todas as amostras não se observou a presença de bastonetes com tamanhos superiores aos particulados predominantes ( $\text{BaTiO}_3$ ) com formas arredondadas, estes bastonetes são característicos de  $\text{BaCO}_3$  [95].

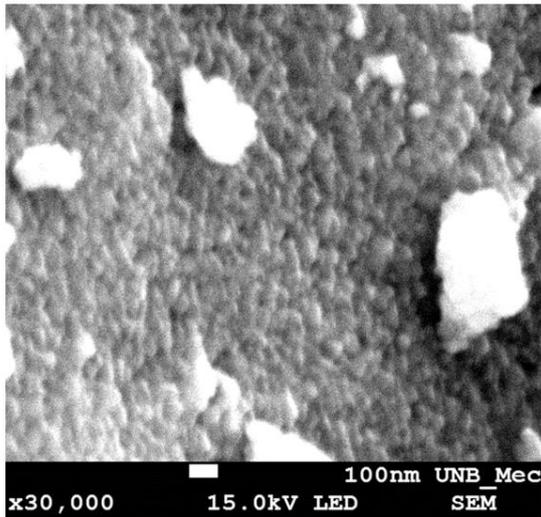
Nas micrografias das figuras 4.9, 4.10 e 4.11 observa-se um aumento do tamanho dos grãos das cerâmicas com a temperatura de calcinação. A partir de uma análise das imagens, conclui-se que o pó obtido pelo processo sol-gel e calcinados a 600°C e 800°C possuem tamanho médio entre 60 e 80 nm respectivamente, enquanto o pó calcinado a 1000°C consiste de partículas com tamanho médio entre 300 e 450 nm.



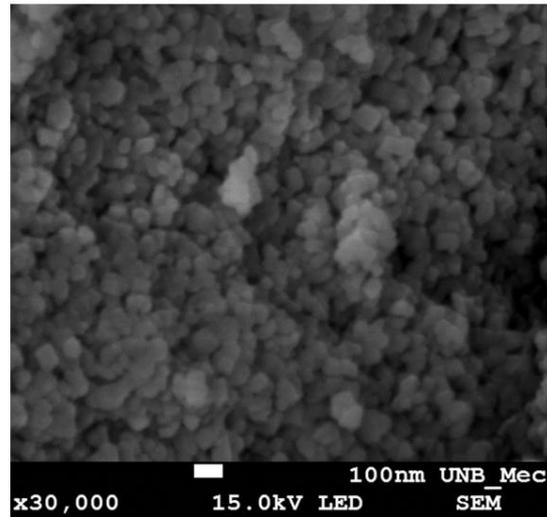
(A)

(B)

Figura 4.9 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós sintetizados a 600° C pelo processo sol-gel e gelificados a temperatura ambiente (A) e gelificados em estufa a 75°C (B) (30.000x)

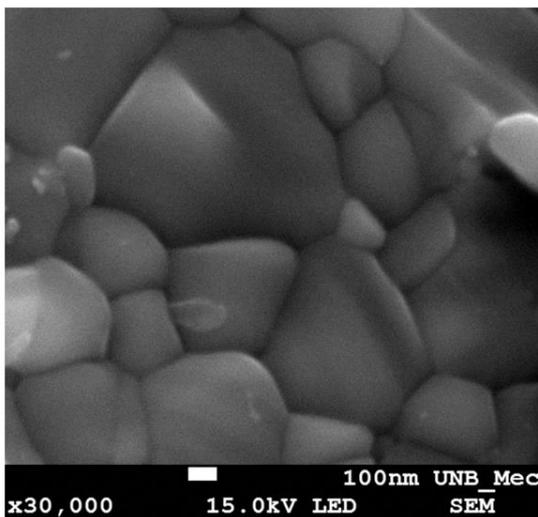


(A)

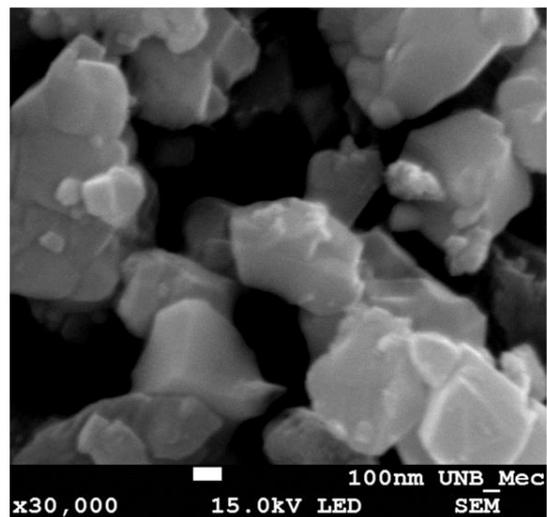


(B)

Figura 4.10 - Figura 4.8 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós sintetizados a 800° C pelo processo sol-gel e gelificados a temperatura ambiente (A) e gelificados em estufa a 75°C (B) (30.000x)



(A)



(B)

Figura 4.11 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós sintetizados a 1000°C pelo processo sol-gel e gelificados a temperatura ambiente (A) e gelificados em estufa a 75°C (B) (30.000x)

#### 4.1.4. UV-VIS

Com o propósito de determinar os valores do *gap* óptico das amostras sinterizadas, foi utilizada a espectroscopia de absorção UV-Vis. As amostras foram dissolvidas em ácido sulfúrico e analisadas em um espectrofotômetro SHIMADZU UV-2450 com uso do software Uvprobe UV-2450. Para estimar o valor da energia da banda proibida (*band gap*) foi utilizado o método de Wood-Tauc, que fornece estimativas de valores de energia com uma boa aproximação. Os Gráficos obtidos da análise UV-vis dos pós calcinados no intervalo de 600°C a 1000°C e gelificados a temperatura ambiente e gelificados em estufa a 75° C podem ser observados nas figuras 4.12 e 4.13.

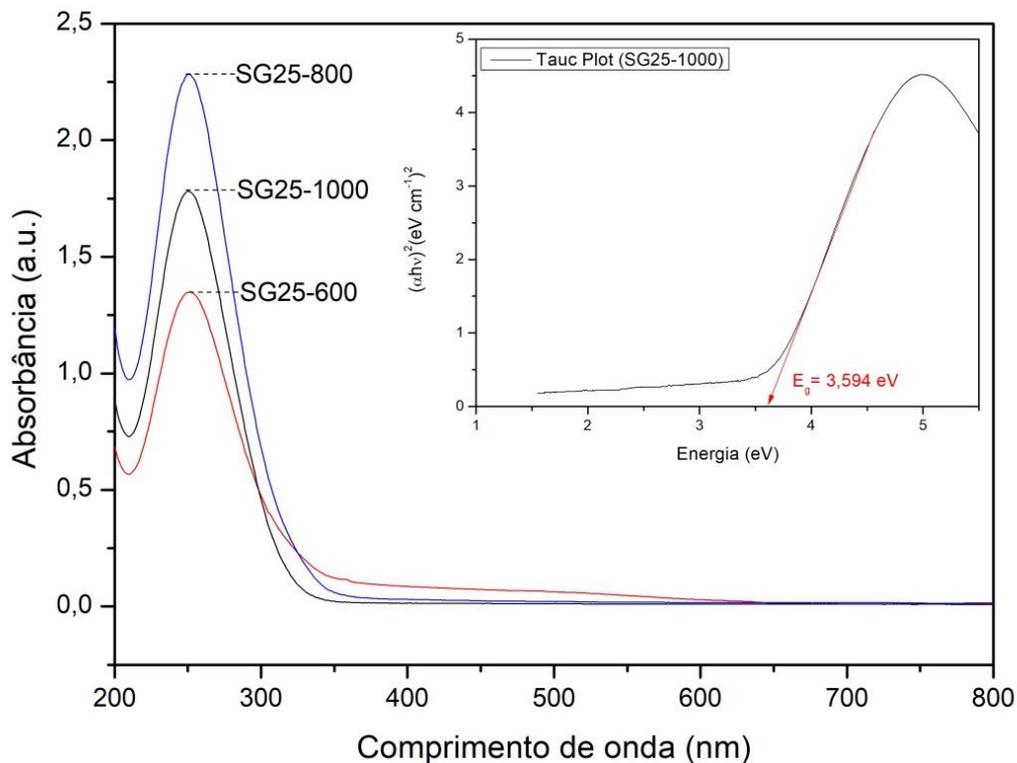


Figura 4.12 - Gráficos obtidos da análise UV-vis dos pós calcinados no intervalo de 600°C a 1000°C e gelificados a temperatura ambiente.

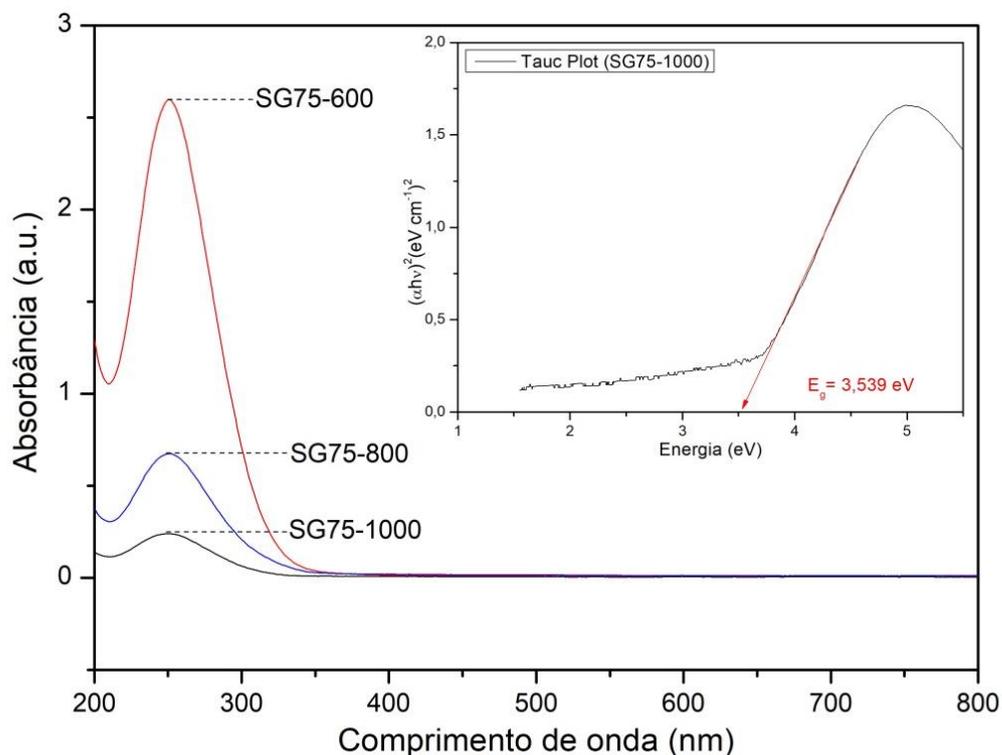


Figura 4.13 - Gráficos obtidos da análise UV-vis dos pós calcinados no intervalo de 600°C a 1000°C e gelificados em estufa a 75°C.

As figuras 4.12 e 4.13 sugerem que todas as amostras exibem um pico de absorção, com comprimento de onda na região próxima do visível entre 200 – 350 nm com pico de absorção em 250 nm. Os valores de energia do gap, mostrados na Tabela 4.4, são muito próximos para todas as amostras variando entre 3,363 eV e 3,594 eV e sugerem um pequeno aumento no *gap* com o aumento da temperatura de calcinação e aumento do cristalito como pode ser observado na figura 4.14 e 4.13. Em estudo experimental o *band-gap* do titanato de bário tetragonal foi relatado em torno de 3,40 eV sendo considerado como *gap* de banda indireto [96].

Tabela 4.4 - Valores encontrados pelo método de Tauc para o band-gap das amostras obtidas pelo método sol-gel

Amostra	Band-gap (eV)	Amostra	Band-gap (eV)
SG25-600	3,363	SG75-600	3,357
SG25-800	3,465	SG75-800	3,427
SG25-1000	3,594	SG75-1000	3,539

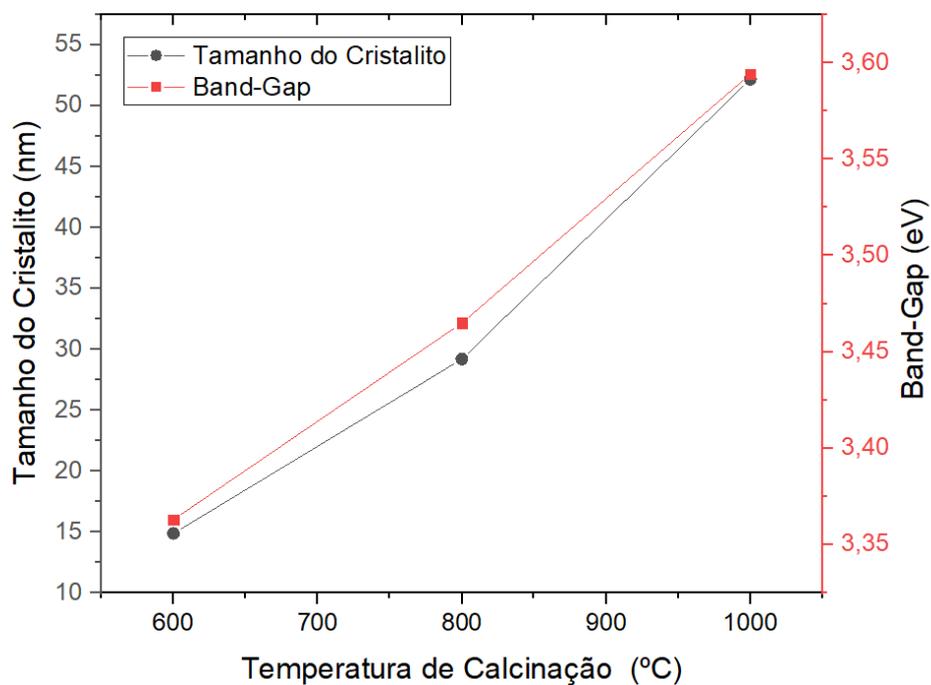


Figura 4.14 - Band-Gap em função do tamanho dos cristallitos dos pós obtidos pelo método sol-gel e tratados termicamente a diferentes temperaturas (600°C, 800°C e 1000°C) e gelificados a temperatura ambiente.

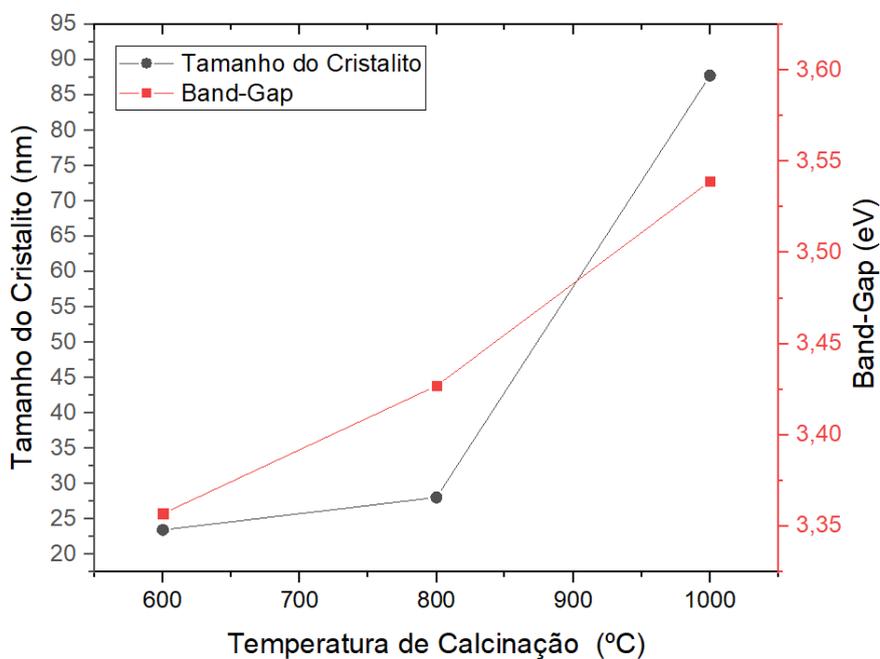


Figura 4.15 - Band-Gap em função do tamanho dos cristallitos dos pós obtidos pelo método sol-gel e tratados termicamente a diferentes temperaturas (600°C, 800°C e 1000°C) e gelificados em estufa a 75°C.

#### 4.1.5. Espectroscopia de Impedância

Os Diagramas de impedância dos pós obtidos pelo método sol-gel e tratados termicamente a diferentes temperaturas (600°C, 800°C e 1000°C), medidos a temperatura ambiente com tensão aplicada de 1V podem ser vistos na figura 4.16. A partir de uma análise do diagrama, é possível observar o efeito da temperatura na impedância do material.

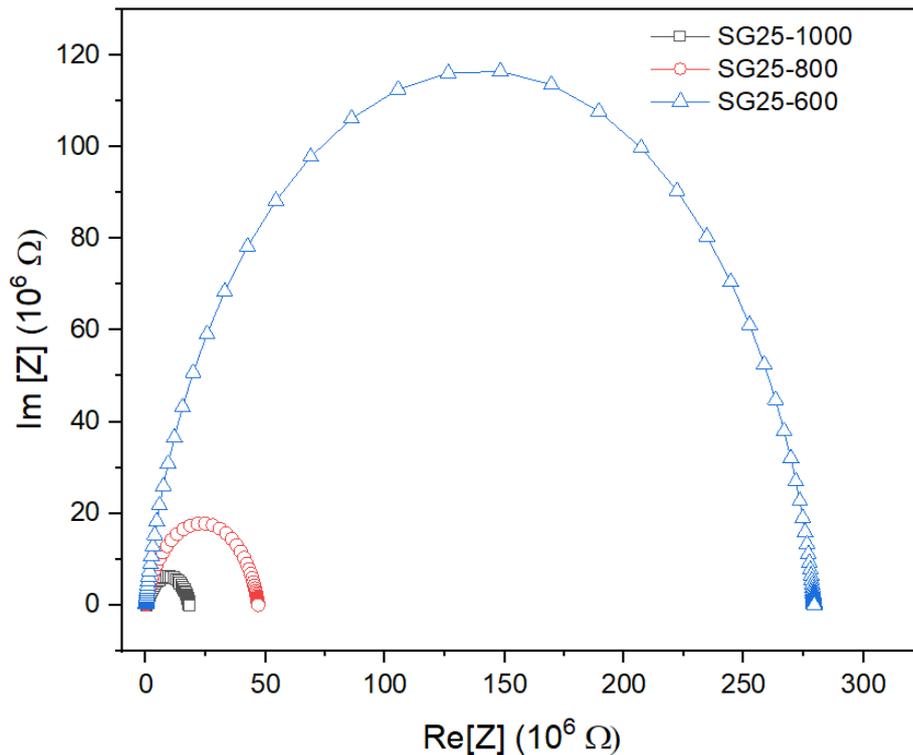


Figura 4.16 - Diagramas de impedância complexa dos pós calcinados no intervalo de 600°C a 1000°C e gelificados a temperatura ambiente, com tensão aplicada de 1V.

O espectro de impedância é caracterizado pelo aparecimento de arcos semicirculares, cujo padrão de evolução muda com o aumento da temperatura. Uma variação da forma semicircular perfeita é devido à perda de energia nas interfaces e outros defeitos presentes na rede [97]. Não foi observado no diagrama de impedância a presença de dois arcos semicirculares que indicam os processos elétricos referentes ao grão (pequeno arco formado geralmente em frequências abaixo de 100Hz), apenas um único arco referente aos processos elétricos referentes ao contorno do grão. É possível observar que a resistência do grão é muito pequena quando comparada com a resistência do contorno de grão, que corresponde ao diâmetro da semicircunferência. Este resultado

pode indicar que a temperatura de calcinação pode ter sido insuficiente para promover o crescimento dos grãos [98].

Na figura 4.17 é possível observar a variação da constante dielétrica com a frequência para diferentes temperaturas de calcinação. A constante dielétrica tem valores mais elevados para os pós calcinados em temperaturas mais altas, e nas frequências mais baixas (abaixo de 100 Hz). Para frequências mais altas observa-se uma variação pouco significativa para os valores da capacidade elétrica.

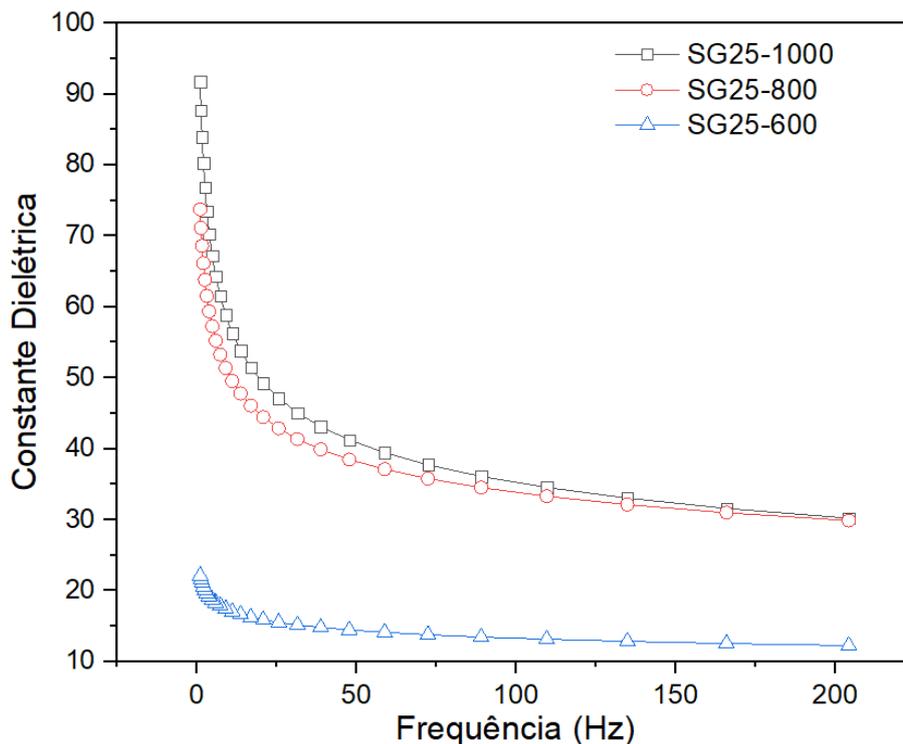


Figura 4.17 - Variação da constante dielétrica com a frequência à temperatura ambiente, com tensão aplicada de 1V.

O tamanho do grão exerce grande influência nas propriedades dielétricas do BaTiO<sub>3</sub>. À temperatura ambiente, grãos de 0,8 $\mu$ m a 1 $\mu$ m exibem valores altos (>5000) para constante dielétrica. No entanto, para grãos menores, abaixo de 700 nm a estrutura da cerâmica BaTiO<sub>3</sub> muda de tetragonal para pseudocúbica, e o valor da constante dielétrica tende a diminuir (<1000). Estes resultados corroboram com os trabalhos anteriores [47, 99, 100].

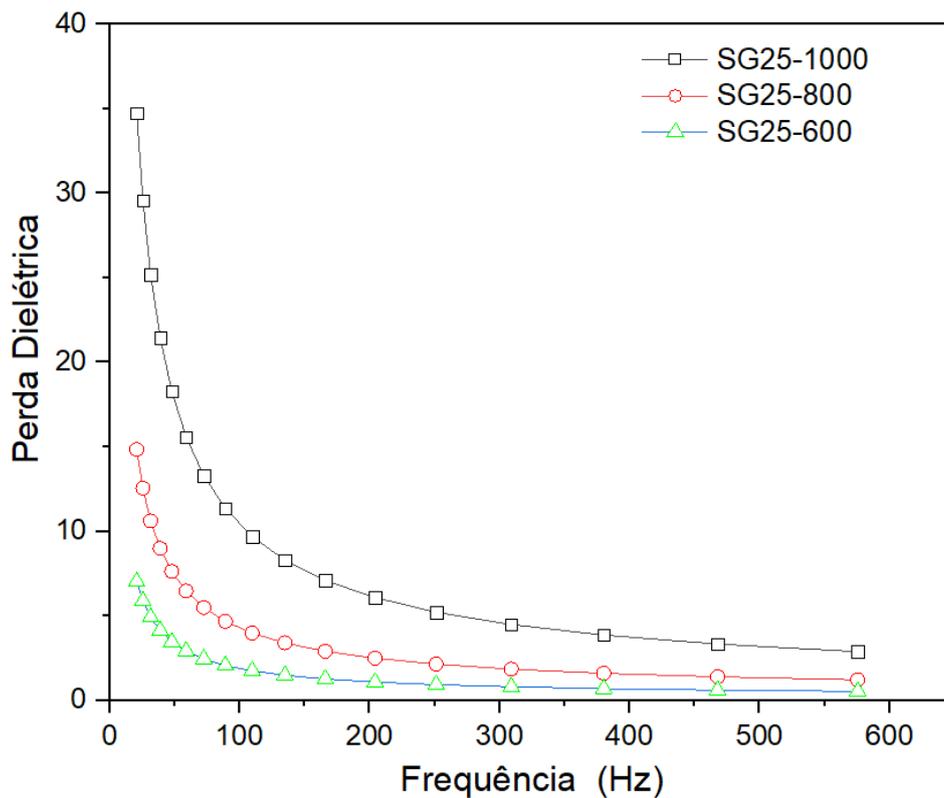


Figura 4.18 - Variação da perda dielétrica com a frequência à temperatura ambiente, com tensão aplicada de 1V.

A figura 4.18 relaciona a perda dielétrica dos pós obtidos pelo método sol-gel e tratados termicamente a diferentes temperaturas (600°C, 800°C e 1000°C) na faixa de frequência de 20Hz a 1000 Hz. Observa-se pelo gráfico uma perda acentuada para frequências abaixo de 100 Hz. A perda diminui com o aumento da frequência, sendo mais baixa para temperaturas de calcinação inferiores.

## 4.2. Caracterização das amostras de BaTiO<sub>3</sub> produzidas por Sol-Precipitação.

### 4.2.1. Análises por Difração de Raios X.

As condições alcalinas empregadas no processo sol-precipitação levam à formação de pós cristalinos de BaTiO<sub>3</sub> diretamente sem calcinação adicional. A formação de fase do titanato de bário foi observada para amostras preparadas com ácido acético e acetilacetona com diferentes concentrações de água e podem ser observados nas figuras 4.19 e 4.20.

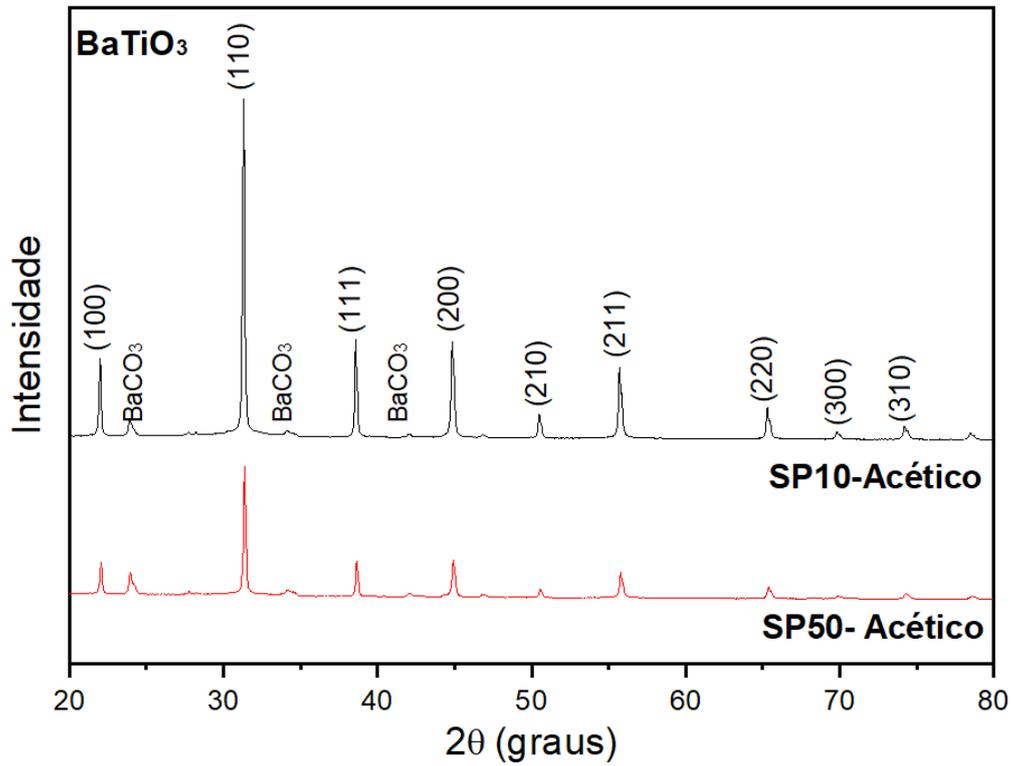


Figura 4.19 - Os difratogramas de raios X dos pós obtidos por sol-precipitação usando acético com razão molar titânio:água 1:10 (SP10) e 1:50 (SP50).

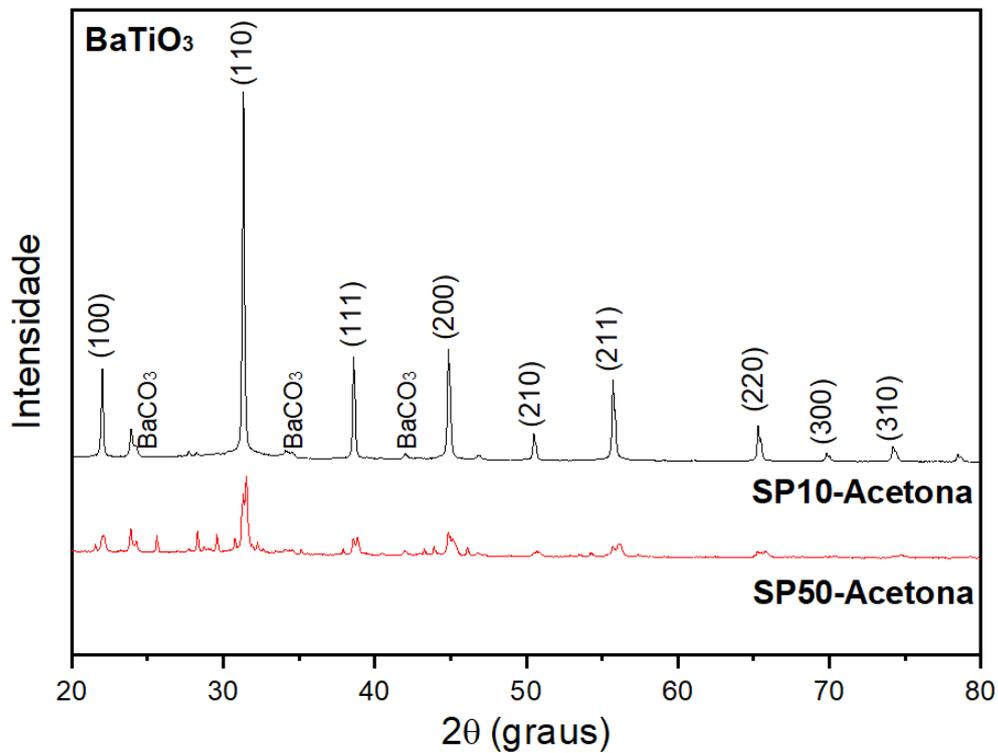


Figura 4.20 - Os difratogramas de raios X dos pós obtidos por sol-precipitação usando acetilacetona com razão molar titânio:água 1:10 (SP10) e 1:50 (SP50).

A presença do BaCO<sub>3</sub> é mais evidente nas amostras obtidas pelo método sol-precipitação, principalmente para as amostras obtidas com a acetilacetona e amostras com maiores concentrações de água.

Através da equação de Scherrer foi calculado o tamanho médio dos cristalitos das amostras obtidas pelo método sol-precipitação. Os cálculos foram realizados com os picos de maior intensidade e o valor médio foi determinado e registrado na tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Tamanho médio dos cristalitos obtidos pela equação de Scherrer e parâmetros de rede para as amostras obtidas pelo método sol-precipitação.

Amostra	L (nm)	a,b (Å)	c (Å)	c/a	Volume (Å) <sup>3</sup>	Sistema Cristalino
SP10-Acético	55,91	4,03855	4,03855	1	65,1877	Cúbico ICSD 28851
SP50-Acético	50,82	4,03407	4,03407	1	64,5065	Cúbico ICSD 28851
SP10 Acetilacetona	56,18	4,03834	4,03834	1	64,1029	Cúbico ICSD 28851
SP50 Acetilacetona	70,64	4,01089	4,01365	1,00069	64,5685	Tetragonal ICSD 86286

A acetilacetona usada como agente quelante demonstrou ser muito mais eficaz que o ácido acético na inibição da reação do alcóxido de titânio com a umidade da atmosfera e resultou em um pó nanométrico cujo tamanho de cristalino como observado na tabela 4.4 é semelhante ao encontrado como o uso do ácido acético. A produção de pós nanométricos de BaTiO<sub>3</sub> produzida pelo método sol-precipitação é influenciada essencialmente por cinco fatores: o agente quelante, a razão molar de água e titânio, a razão molar entre o agente quelante e isopropóxido de titânio, e a temperatura de reação. A figura 4.17 e 4.18 sugerem uma maior contaminação de BaCO<sub>3</sub>, quando a razão molar entre água e titânio é aumentada.

#### 4.2.2. Adsorção gasosa

As Figuras 4.21 e 4.22 mostram a evolução da área de superfície específica e o tamanho médio das partículas dos pós obtidos pelo método sol-precipitação usando ácido acético e acetilacetona com diferentes concentrações de água.

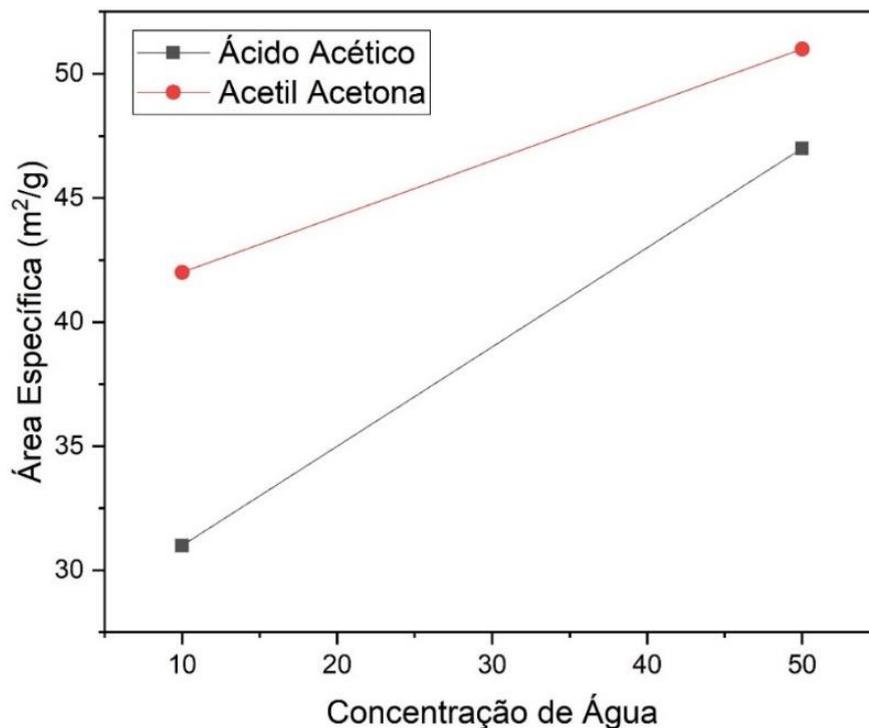


Figura 4.21 – Evolução da área de superfície específica dos pós obtidos pelo método sol-precipitação usando ácido acético e acetilacetona com razão molar titânio: água 1:10 e 1:50.

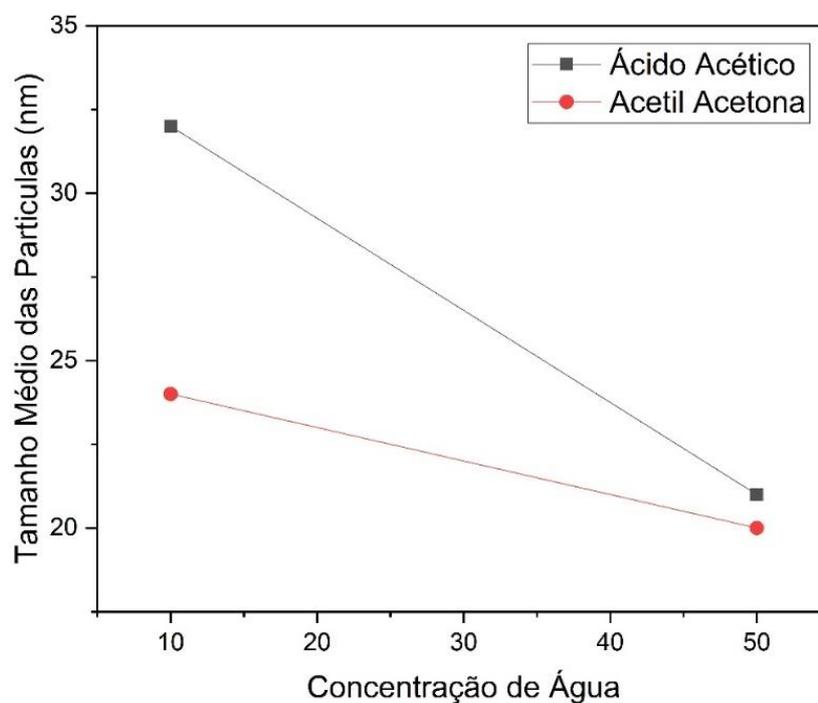


Figura 4.22 – Tamanho médio das partículas ( $D_{BET}$ ) dos pós obtidos pelo método sol-precipitação usando ácido acético e acetilacetona com razão molar titânio: água 1:10 e 1:50.

Tabela 4.6 – Valores relativos à área superficial específica ( $S_{BET}$ ) e tamanho médio de partículas ( $D_{BET}$ ) dos pós obtidos pelo método sol-precipitação.

Amostra	Área superficial específica ( $m^2/g$ )	Tamanho médio de partículas (nm)
SP10-Acético	31	32
SP50-Acético	47	21
SP10-Acetona	42	24
SP50-Acetona	51	20

Os dados apresentados na tabela 4.6 e nas figuras 4.21 e 4.22 sugerem que as partículas obtidas por sol-precipitação são ligeiramente maiores quando o ácido acético é usado como agente quelante e possuem menor área superficial específica. Observa-se ainda uma pequena redução do tamanho das partículas e aumento da área específica com o aumento de água no processo.

### 4.2.3. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura

As figuras 4.23 a 4.24 mostram micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, de amostras de titanato de bário obtidas por sol-precipitação usando ácido acético e acetilacetona com diferentes concentrações de água.

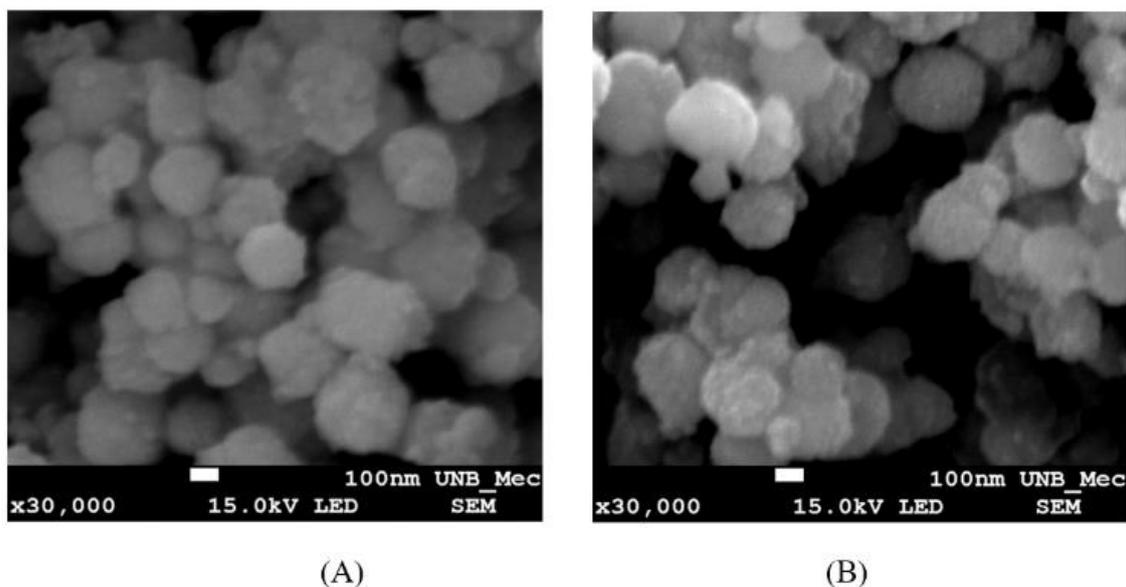


Figura 4.23 - Microscopia eletrônica de varredura para os pós sintetizados pelo processo sol-precipitação usando ácido acético com razão molar titânio:água 1:10 (A) e 1:50 (B) (30.000x).

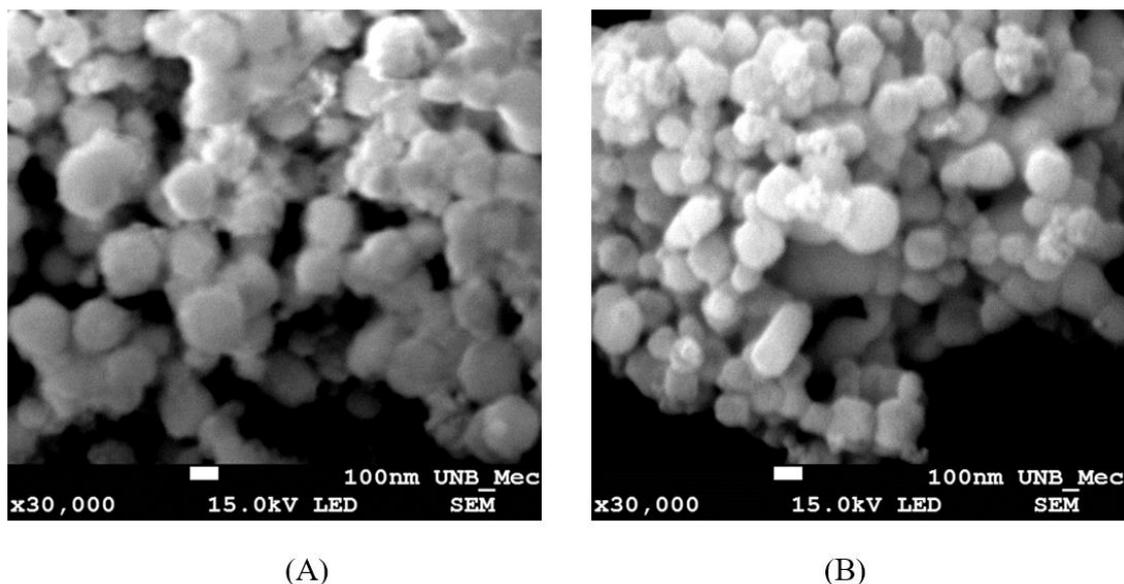


Figura 4.24 - Microscopia eletrônica de varredura para os pós sintetizados pelo processo sol-precipitação usando acetilacetona com razão molar titânio:água 1:10 (A) e 1:50 (B) (30.000x).

Nas micrografias das figuras 4.23 e 4.24 os grãos obtidos pelo processo sol-precipitação parecem ser ligeiramente maiores quando o ácido acético é utilizado como agente quelante. Os pós obtidos por sol-precipitação com ácido acético apresentaram partículas com tamanho médio de 300 nm enquanto os pós obtidos por sol-precipitação apresentaram tamanho médio de 60 nm. Observa-se ainda por meio de análise das figuras 4.23 e 4.24 uma pequena redução do tamanho do grão com o aumento de água no processo. Nos dois casos o pó produzido é homogêneo de tamanho nanométrico.

#### 4.2.4. UV-VIS

Os gráficos de absorvância em função do comprimento de onda das amostras obtidas pelo método sol-precipitação podem ser observados nas figuras 4.25 e 4.26. O bang-gap estimado pelo método de Wood-Tauc, são listados na tabela 4.7.

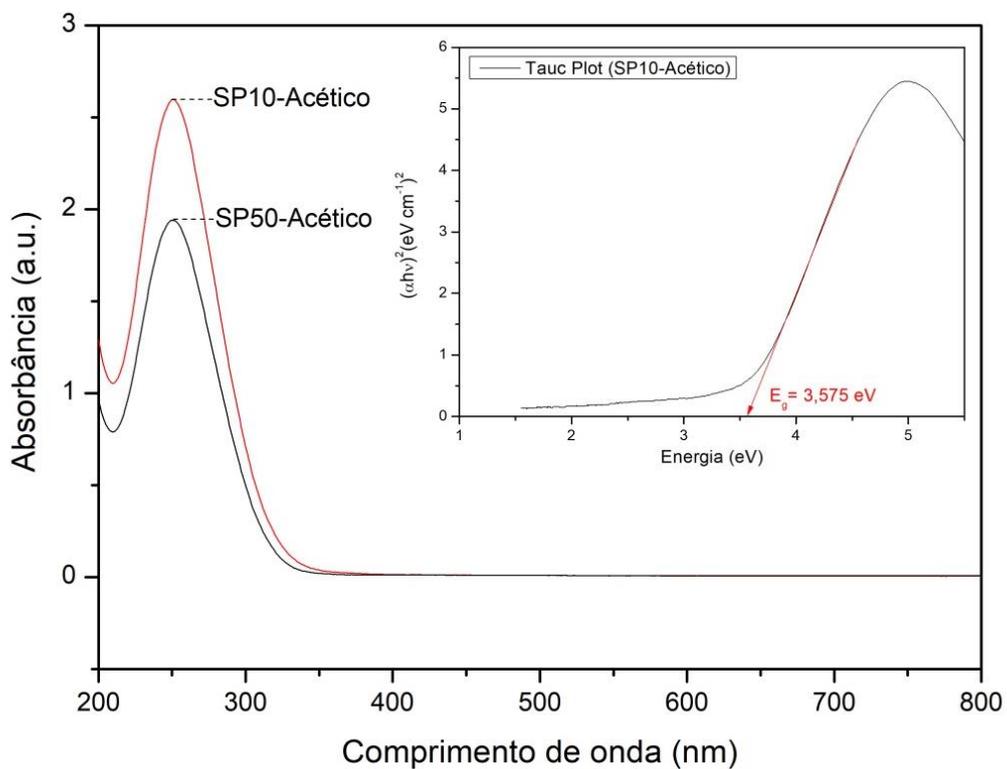


Figura 4.25 - Gráficos obtidos da análise UV-vis dos pós obtidos por sol-precipitação usando ácido acético.

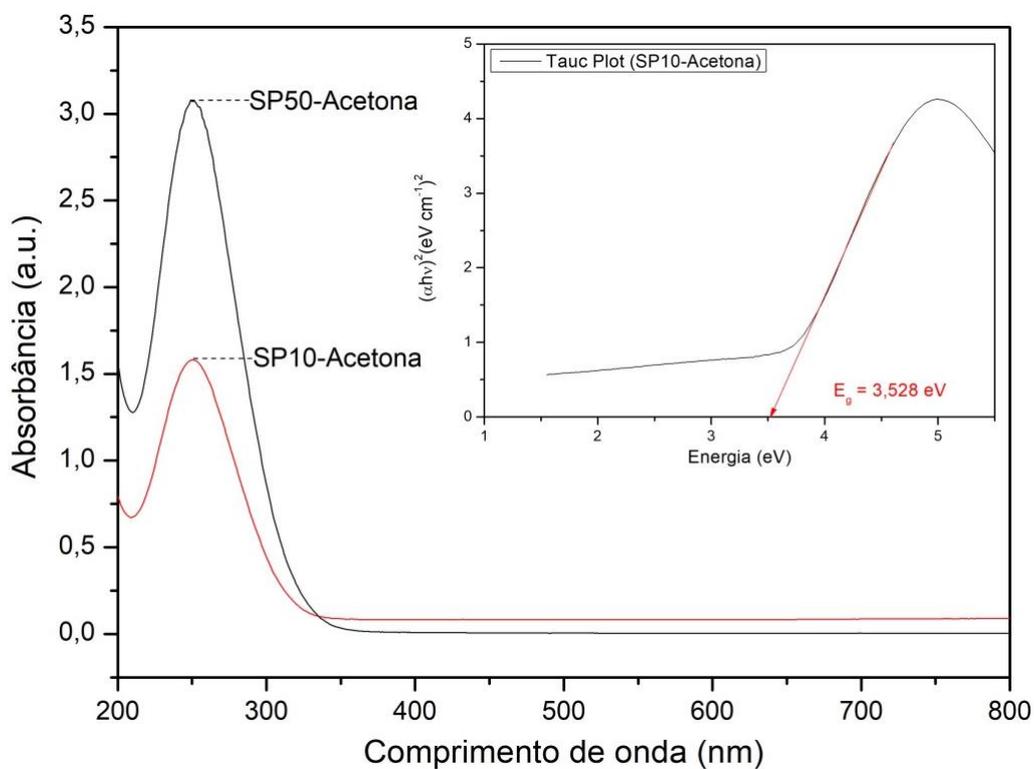


Figura 4.26 - Gráficos obtidos da análise UV-vis dos pós obtidos por sol-precipitação usando acetilacetona.

As figuras 4.25 e 4.26 sugerem que todas as amostras exibem um pico de absorção, com comprimento de onda na região próxima do visível entre 200 – 350 nm com pico de absorção em 250 nm. Os valores de energia do gap, mostrados na Tabela 4.7, são muito próximos para todas as amostras variando entre 3,526 eV e 3,591 eV.

Tabela 4.7 - Valores encontrados pelo método de Tauc para o band-gap das amostras obtidas pelo método sol-precipitação.

Amostra	Band-gap (eV)	Amostra	Band-gap (eV)
SP10-Acético	3,575	SP10-Acetona	3,528
SP50-Acético	3,591	SP50-Acetona	3,526

Os valores encontrados para o gap óptico das diversas amostras produzidas pelo método sol-precipitação com o uso do ácido acético e acetilacetona com diferentes concentrações de água não apresentaram valores com diferenças significativas que permitam relacionar e diferenciar o band-gap das amostras produzidas.

#### 4.2.5. Espectroscopia de Impedância

Os Diagramas de impedância dos pós obtidos pelo método sol-precipitação com o uso ácido acético e acetilacetona, medidos à temperatura ambiente com tensão aplicada de 1V, podem ser vistos na figura 4.24.

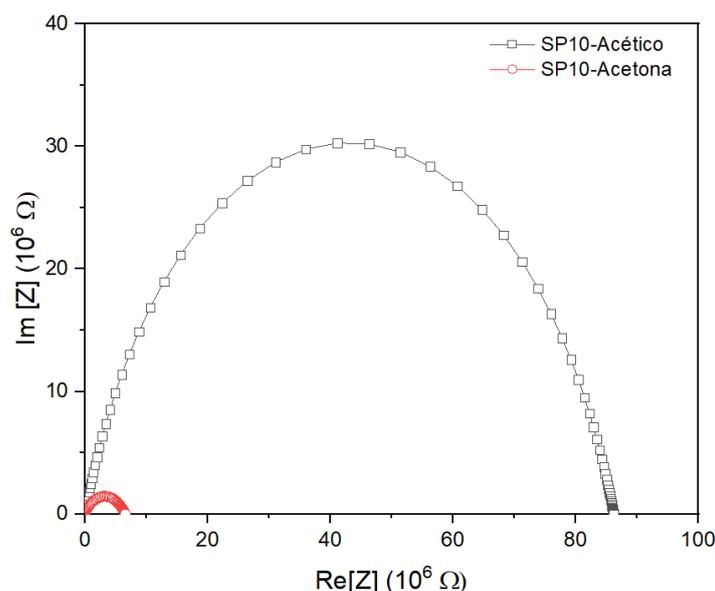


Figura 4.27 - Diagramas de impedância complexa dos pós obtidos por sol-precipitação usando acetilacetona e ácido a temperatura ambiente, com tensão aplicada de 1V.

A partir de uma análise do diagrama é possível observar o efeito do agente quelante na impedância do material. Na figura 4.27 é possível observar a mudança do padrão de evolução dos arcos semicirculares característicos do espectro de impedância com o uso do ácido acético e a acetilacetona como agente quelante. Não foi observado no diagrama de impedância a formação de um pequeno arco circular em frequências abaixo de 100Hz relacionado a processos elétricos referentes ao grão apenas um único arco referente aos processos elétricos referentes ao contorno do grão. É possível observar que a resistência do grão é muito pequena quando comparada com a resistência do contorno de grão, que corresponde ao diâmetro da semicircunferência. Este resultado pode indicar que a ausência da etapa de calcinação no processo sol-precipitação pode ter contribuído para uma insuficiência no crescimento dos grãos.

Na figura 4.28 é possível observar a variação da constante dielétrica com o uso do ácido acético e a acetilacetona como agente quelante. A constante dielétrica tem valores mais elevados para os pós produzidos com a acetilacetona e nas frequências mais baixas (abaixo de 100 Hz). Para frequências mais altas observa-se uma variação pouco significativa para os valores da constante dielétrica. A figura 4.29 relaciona a perda dielétrica dos pós obtidos pelo método sol-precipitação com o uso do ácido acético e a acetilacetona como agente quelante na faixa de frequência de 20Hz a 600 Hz.

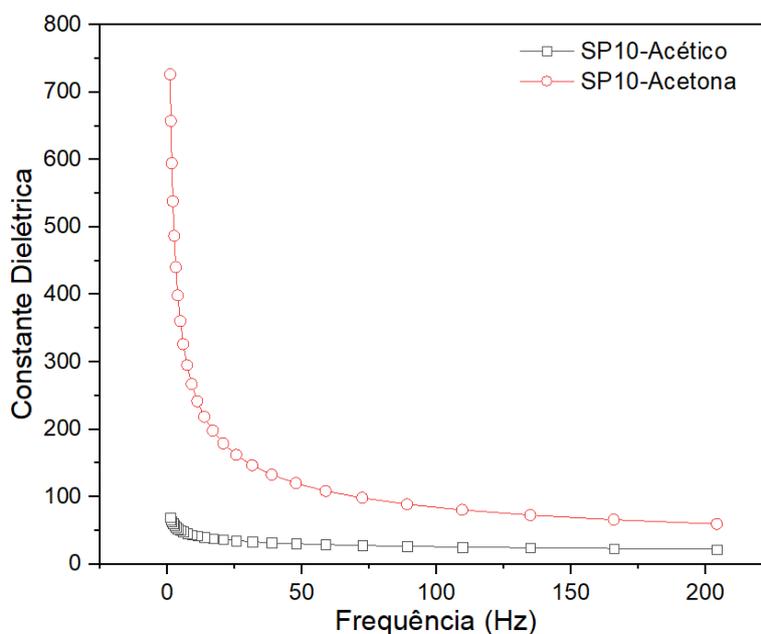


Figura 4.28 - Variação da constante dielétrica com a frequência à temperatura ambiente, com tensão aplicada de 1V dos pós obtidos por sol-precipitação usando acetilacetona e ácido acético.

Observa-se pelo gráfico uma perda acentuada para frequências abaixo de 100 Hz. A perda diminui com o aumento da frequência sendo mais baixa para a amostra obtida com ácido acético.

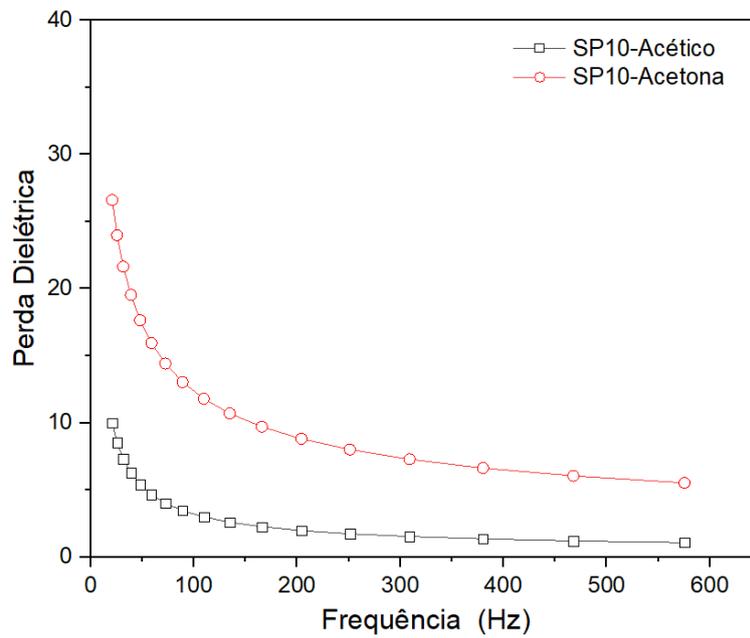


Figura 4.29 - Variação da perda dielétrica com a frequência à temperatura ambiente, com tensão aplicada de 1V dos pós obtidos por sol-precipitação usando acetilacetona e ácido acético.

# Capítulo 5

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível sintetizar nanopartículas de  $\text{BaTiO}_3$  pelo método sol-gel e sol-precipitação. Ambos os métodos empregados revelam um ótimo controle estequiométrico. No entanto o método sol-precipitação apesar de se mostrar uma alternativa mais atrativa para a produção de  $\text{BaTiO}_3$  por não empregar calcinação adicional se mostrou inadequado para a obtenção de pós com estrutura tetragonal.

A produção de amostras pelo método sol-precipitação foi realizada com o uso do ácido acético e a acetilacetona como agentes quelantes. Amostras foram produzidas com diferentes razões molares entre água e o alcóxido de titânio. Os resultados obtidos permitem concluir a importância da concentração de água durante a síntese do  $\text{BaTiO}_3$ . O tamanho médio das partículas diminuiu de 32 nm para 21 nm para as amostras produzidas com ácido acético com uma maior concentração de água enquanto as amostras produzidas com acetilacetona o tamanho médio das partículas diminuiu de 24 nm para 20 nm. A acetilacetona usada como quelante se mostrou mais eficaz, que o ácido acético na inibição da reação do alcóxido de titânio com a umidade da atmosfera, no entanto as amostras produzidas com este quelante apresentaram uma maior contaminação de  $\text{BaCO}_3$ , como pode ser observado nos difratogramas das figuras 4.19 e 4.20 e grãos menores (ácido acético 300 nm e acetilacetona 60 nm)

Os pós obtidos pelo método sol-gel apresentaram aglomerados e/ou agregados de aspecto denso e tamanhos irregulares, como pode ser observado nas micrografias das figuras 4.9 a 4.11 e o tamanho médio das partículas aumenta com o aumento da temperatura de calcinação, apresentando 71 nm para as amostras calcinadas a 600 °C e 997 nm para amostras calcinadas a 1000°C.

Os picos de difração referentes ao carbonato de bário aparecem de forma mais significativa na amostra produzida por sol-precipitação. Nas amostras produzidas pelo método sol-gel esses picos estão ausentes.

Pode-se observar nesse estudo que o tempo de produção das amostras de  $\text{BaTiO}_3$  foi sensivelmente reduzido com a gelificação em estufa a 75°C, sem alteração significativa no tamanho do cristalito, no tamanho do grão ou na pureza do produto.

Foram necessários 4 a 6 dias para gelificação a temperatura ambiente enquanto em estufa a 75° C o tempo necessário foi aproximadamente 5 vezes menor.

O *band-gap* dos materiais obtidos não mostrou variação significativa alterando-se o método de síntese. As amostras produzidas pelo método sol-gel, calcinadas em diferentes temperaturas e gelificadas em temperatura ambiente e em estufa apresentaram um *band-gap* semelhante aos encontrados para as amostras obtidas por sol-precipitação como o uso de ácido acético e acetilacetona com diferentes concentrações de água. O resultado encontrado (3,357 eV – 3,594 eV) é semelhante ao relatado na literatura para o *band-gap* do BaTiO<sub>3</sub> encontrado por outros métodos de síntese como a síntese hidrotérmica ou Método de Pequini. Conclui-se que o *band-gap* do BaTiO<sub>3</sub> puro não seja influenciado de forma significativa pelo método de síntese, e que talvez seja necessário o uso de dopantes para alteração do *gap* óptico.

A análise por impedância complexa permitiu observar que altas temperaturas são favoráveis à polarização dielétrica. A constante dielétrica e a perda dielétrica aumentam com o aumento temperatura de calcinação e em frequências menores (abaixo de 100Hz). As curvas semicirculares nos gráficos de impedância em várias temperaturas confirmam o comportamento dielétrico das amostras em um campo aplicado.

# Capítulo 6

## 6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Investigar as propriedades do BaTiO<sub>3</sub> produzido por sol-precipitação alterando-se as diversas variáveis decorrentes do processo de produção (Agente quelante; razão molar de água e titânio; a razão molar entre o agente quelante e isopropóxido de titânio; e a temperatura de reação).
2. A partir do método sol-gel avaliar o uso de dopantes para alteração do *band-gap* do BaTiO<sub>3</sub>.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Chen, Y., Huihua, Y., Wang, X., Li, Y., & Yao, X. Grain size effects on the electric and mechanical properties of submicro BaTiO<sub>3</sub> ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019.
- [2] Pullano, S., Mahbub, I., Islam, S., & Fiorillo, A. PVDF Sensor Stimulated by Infrared Radiation for Temperature Monitoring in Microfluidic Devices. *Sensors*, vol. 17(4), pp. 850, 2017.
- [3] Acosta, M., Novak, N., Rojas, V., Patel, S., Vaish, R., Koruza, J., ... Rödel, J. BaTiO<sub>3</sub>-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives. *Applied Physics Reviews*, vol. 4(4), 041305, 2017.
- [4] Suzuki, S., Yamaguchi, S., Doi, A., Abe, S., Matsuda, M., Nakamura, T., ... Sano, H. Effect of alloying Ni inner electrodes on the leakage current degradation of BaTiO<sub>3</sub>-based multilayer ceramic capacitors. *Applied Physics* 2020.
- [5] Qiu, Y., Lin, Y., Liu, X., & Yang, H. Bi(Mg<sub>2</sub>/3Nb<sub>1</sub>/3)O<sub>3</sub> addition inducing high recoverable energy storage density in lead-free 0.65BaTiO<sub>3</sub>-0.35Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> bulk ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019.
- [6] Gao, J., Xue, D., Liu, W., Zhou, C., & Ren, X.. Recent Progress on BaTiO<sub>3</sub>-Based Piezoelectric Ceramics for Actuator Applications. *Actuators*, vol. 6(3), pp. 24. 2017.
- [7] M. Anliker, H.R. Brugger, and W. Känzig, Behavior of Colloidal Seignettelectrics: III. *Helvetica Physica Acta*, vol. 27, pp. 99, 1954.
- [8] Kiss, K., Magder, J., Vukasovich, M. S., & Lockhart, R. J., Ferroelectrics of Ultrafine Particle Size: I, Synthesis of Titanate Powders of Ultrafine Particle Size, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 49(6), pp. 291–295, 1966.
- [9] Naka, S., Nakakita, F., Suwa, Y., & Inagaki, M., Change from Metastable Cubic to Stable Tetragonal Form of Submicron Barium Titanate. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 47(5), pp. 1168–1171, 1974.
- [10] Vivekanandan, R., Philip, S., & Kutty, T. R, Hydrothermal preparation of Ba(Ti,Zr)O<sub>3</sub> fine powders. *Materials Research Bulletin*, vol. 22(1), pp. 99–108, 1987.
- [11] Vivekanandan, R., & Kutty, T. R. N., Characterization of barium titanate fine powders formed from hydrothermal crystallizatio. *Powder Technology*, vol. 57(3), pp. 181–192, 1989.

- [12] Uchino, K., Sadanaga, E., & Hirose, T., Dependence of the Crystal Structure on Particle Size in Barium Titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 72(8), pp. 1555–1558, 1989.
- [13] Saegusa, K., Rhine, W. E., & Bowen, H. K., Effect of Composition and Size of Crystallite on Crystal Phase in Lead Barium Titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76(6), pp. 1505–1512, 1993.
- [14] Li, W., Xu, Z., Chu, R., Fu, P., & Hao, J., Structure and electrical properties of BaTiO<sub>3</sub> prepared by sol–gel process. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 482(1-2), pp. 137–140, 2009.
- [15] Phule, P. P.; Risbud, S. H., Low temperature synthesis and dielectric properties of ceramics derived from amorphous barium titanate gels and crystalline powders. *Materials Science and Engineering*, vol. B3, pp. 241–247, 1989.
- [16] Guangneng, F., Lixia, H., & Xueguang, H., Synthesis of single-crystal BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles via a one-step sol-precipitation route. *Journal of Crystal Growth*, vol. 279(3-4), pp. 489–493, 2005.
- [17] Shen, Z., Zhang, W., Chen, J., & Jimmy, Y. Low Temperature One Step Synthesis of Barium Titanate: Particle Formation Mechanism and Large-scale Synthesis. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 14(5), pp. 642–648, 2006.
- [18] Yoon, S. et al., Synthesis of Tetragonal Barium Titanate Nanoparticles Via Alkoxide Hydroxide sol-precipitation: Effect of Water Addition. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90(1), pp. 311–314, 2007.
- [19] Hung, K. M., Hsieh, C. S., Yang, W. D., & Tsai, H. J., Synthesis of Nanometric-Sized Barium Titanate Powders Using Acetylacetonone as the Chelating Agent in a sol-precipitation Process. *Journal of Electronic Materials*, vol. 36(3), pp. 245–252, 2007.
- [20] Wang, D., Wang, G., Murakami, S., Fan, Z., Feteira, A., Zhou, D., Reaney, I. M. (2018). BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>: a new generation of lead-free electroceramics. *Journal of Advanced Dielectrics*. 2018.
- [21] Yan, J., Han, Y., Xia, S., Wang, X., Zhang, Y., Yu, J., & Ding, B. Polymer Template Synthesis of Flexible BaTiO<sub>3</sub> Crystal Nanofibers. *Advanced Functional Materials*, 1907919. 2019.
- [22] Tsuji, K., Ndayishimiye, A., Lowum, S., Floyd, R., Wang, K., Wetherington, M., Randall, CA. Densificação em etapa única de cerâmicas de BaTiO<sub>3</sub> de alta

- permissividade a 300 °C. *Jornal da Sociedade Europeia de Cerâmica*. 2019.
- [23] Usher, T.-M., Kavey, B., Caruntu, G., & Page, K. The Effect of BaCO<sub>3</sub> Impurities on the Structure of BaTiO<sub>3</sub> Nanocrystals: Implications for Multilayer Ceramic Capacitors. *ACS Applied Nano Materials*. 2020.
- [24] Wolfram, T., & Ellialtioglu, S. (n.d.). *Electronic and Optical Properties of D-Band Perovskites*. Cambridge University Press. pp.138–181, 2006.
- [25] Lemanov, V. V.; Sotnikov, A. V.; Smirnova, E. P.; Weihnacht, M.; Kunze, R., Perovskite as an incipient ferroelectric. *Solid State Commun*, vol. 110, pp. 611-614, 1999.
- [26] Smith, William F. *Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais* 5. ed. Porto Alegre. AMGH, 2012.
- [27] Richard, E. E.; Clive, A. R.; Thomas, R. S.; Paul, W. R.; Wes, H.; Seung-Eek, P. New high temperature morphotropic phase boundary piezoelectrics based on Bi(Me)O<sub>3</sub>–PbTiO<sub>3</sub> ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, pp. 5999-6002, 2001.
- [28] Ullmann, H. & Trofimenko, N., Estimation of effective ionic radii in highly defective perovskite-type oxides from experimental data. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 316, pp. 153-158, 2001.
- [29] Ishihara, T., *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*. New York: Springer. 2009
- [30] Yu, J.; Chu, J. *Nanocrystalline Barium Titanate*. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, vol.6, pp. 389–416, 2004.
- [31] Suzuki, K., & Kijima, K., Dielectric Properties of BaTiO<sub>3</sub> Films Prepared by RF-Plasma Chemical Vapor Deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44(12), pp. 8528–8535, 2005.
- [32] Rase, D. E., & Roy, R., Phase Equilibria in the System BaO-TiO<sub>2</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 38(3), pp.102–113, 1955.
- [33] Kay, H. F., & Vousden, P., XCV. Symmetry changes in barium titanate at low temperatures and their relation to its ferroelectric properties. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 40(309), pp. 1019–1040, 1949.
- [34] Harwood, M. G., Popper, P., & Rushman, D. F. Curie Point of Barium Titanate. *Nature*, vol. 160(4054), pp 58–59, 1947.
- [35] Xu, Y. (1991). Introduction: characteristics of ferroelectrics. *Ferroelectric*

- Materials and Their Applications, 1–36., 1991
- [36] Kittel, C.; *Introdução à Física do Estado Sólido*. Tradução de Adir M. Luiz. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A., 1978. 571p.
- [37] Shackelford, James F. *Ciência dos Materiais*. 5. ed. São Paulo: Prentice Hall, 2008.
- [38] Bar-Chaim, N., Brunstein, M., Grünberg, J., & Seidman, A. Electric field dependence of the dielectric constant of PZT ferroelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, vol. 45(6), pp. 2398–2405, 1974.
- [39] Mendiola, J., & Pardo, L. A XRD study of 90° domains in tetragonal PLZT uncer poling. *Ferroelectrics*, vol. 54(1), pp. 199–202, 1984.
- [40] Callister Jr., W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2002. 589p.
- [41] Jaffe B, Cook WR Jr, Jaffe H.; *Piezoelectric ceramics*. Academic Press, London. 1971.
- [42] Bandyopadhyay, A., Panda, R. K., Janas, V. F., Agarwala, M. K., Danforth, S. C., & Safari, A. Processing of Piezocomposites by Fused Deposition Technique. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80(6), pp. 1366–1372, 1997.
- [43] Chilibon, I., & Marat-Mendes, J. N. Ferroelectric ceramics by sol–gel methods and applications: a review. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 64(3), pp. 571–611, 2012.
- [44] Bandyopadhyay, A., Panda, R. K., McNulty, T. F., Mohammadi, F., Danforth, S. C., & Safari, A. Piezoelectric ceramics and composites via rapid prototyping techniques. *Rapid Prototyping Journal*, 4(1), 37–49, 1998.
- [45] Newell, James. *Fundamentos da Moderna Engenharia e Ciência dos Materiais*. Rio de Janeiro : LTC, 2018.
- [46] Remeika, J. P., & Jackson, W. M. A Method for Growing Barium Titanate Single Crystals. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 76(3), pp. 940–941, 1954.
- [47] Arlt, G., Hennings, D., & de With, G. Dielectric properties of fine grained barium titanate ceramics. *Journal of Applied Physics*, vol. 58(4), pp. 1619–1625, 1985.
- [48] Kingery, W., D., *Introduction to ceramics*, v.2, New York, John Wiley & Sons, pp. 449-515, 847-912. 1976.
- [49] Merz, W. J., *The Electric and Optical Behavior of BaTiO<sub>3</sub> Single-Domain*

- Crystals. *Physical Review*, vol. 76(8), pp. 1221–1225, 1949.
- [50] Zhao, Z., Buscaglia, V., Viviani, M., Buscaglia, M. T., Mitoseriu, L., Testino, A., ... Nanni, P. Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics. *Physical Review B*, vol. 70(2), 2004.
- [51] Luan, W., Gao, L., & Guo, J., Size effect on dielectric properties of fine-grained BaTiO<sub>3</sub> ceramics. *Ceramics International*, vol. 25(8), pp. 727–729, 1999.
- [52] Kinoshita, K., & Yamaji, A., Grain-size effects on dielectric properties in barium titanate ceramics. *Journal of Applied Physics*, vol. 47(1), pp. 371–373, 1976.
- [53] Akdogan, E., Leonard, M., & Safari, A. Size Effects in Ferroelectric Ceramics. *Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and Their Applications*, pp. 61–112. 1999.
- [54] Castro, M. S.; Brzozowski, E., Synthesis of Barium Titanate Improved by Modifications in the Kinetics of the Solid State Reaction. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, pp. 2347-2351, 2000.
- [55] Phule, P. P.; Risbud, S. H., Low-Temperature Synthesis and Processing of Electronic Materials in the BaO-TiO<sub>2</sub> System. *Journal of Materials Science*, vol. 25, pp. 1169-1183, 1990.
- [56] Beauger, A.; Mutin, J. C.; Niepce, J. C., Synthesis Reaction of Metatitanate BaTiO<sub>3</sub>. *Journal Materials Science*, vol. 18, pp. 3041-3046, 1983.
- [57] RASE, D. E., & ROY, R., Phase Equilibria in the System BaO-TiO<sub>2</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 38(3), pp. 102–113, 2006.
- [58] Feng, S.; Xu, R.; New Materials in Hydrothermal Synthesis. *Acc. Chem. Vol.* 34, pp. 239–247. 2001.
- [59] Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J., Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chem.* vol. 104, pp. 3893–3946. 2004.
- [60] Kajiyoshi, K., Ishizawa, N. and Yoshimura, M., Preparation of tetragonal barium titanate thin film on titanium metal substrate by hydrothermal method. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74(2), pp. 369–374, 1991.
- [61] Dutta, P. K. and Gregg, J. R., Hydrothermal synthesis of tetragonal barium titanate. *Chem. Mater.*, vol. 4, pp. 843–846, 1992.
- [62] Eckert, J. O.; Hung-Houston, C. C.; Gersten, B. L.; Lencka, M. M.; Riman, R. E., Kinetics and Mechanism of Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate, *Journal*

- of the American Ceramic Society, vol. 79 [11], pp. 2929-2939, 1996.
- [63] Xu, H.; Gao, L.; Guo, J., Preparation and Characterizations of Tetragonal Barium Titanate Powders by Hydrothermal Method, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, pp. 1163-1170, 2002a.
- [64] Pechini, M. Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method using the same from a Capacitor. U. S. Patent. No 3330697, 1967.
- [65] Cho, W. S.; Hamada E. Synthesis of Ultrafine BaTiO<sub>3</sub> Particles from Polymeric Precursor: their Structure and Surface Property. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 266, pp. 118-122, 1998.
- [66] Vinothini, V.; Singh P.; Balasubramanian, M., Synthesis of Barium Titanate Nanopowder using Polymeric Precursor Method. *Ceramics International*, vol. 32, pp. 99-103, 2006.
- [67] Cerconi, C., & González-Borrero, P. P., Preparação e caracterização de pós e filmes finos de BaTiO<sub>3</sub> sintetizados via método Pechini. *Matéria (Rio de Janeiro)*, vol. 18(4), pp. 1510–1524, 2013.
- [68] Parkhill, Robert L.; Coleman, Steven M.; Knobbe, Edward T. sol-gel based composite materials for direct-write electronics applications. US Patent US 2001/0046933 A1, 29 nov. 2001.
- [69] Kirkbir, Fikret; Raychaudhuri, Satyabrata. Process for drying sol-gel derived porous bodies at elevated subcritical temperatures and pressure. US Patent 5.473.826, 12 dez. 1995.
- [70] Orcel, G., Hench, L. L., Artaki, I., Jonas, J., & Zerda, T. W., Effect of formamide additive on the chemistry of silica sol-gels II. Gel structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 105(3), pp. 223–231, 1988.
- [71] Hench, L. L., & Orcel, G., Physical-chemical and biochemical factors in silica sol-gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 82(1-3), pp. 1–10, 1986.
- [72] Brinker, C J, Scherer G. W. *Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, New York, 1990.
- [73] Hench, L. L., & West, J. K., The sol-gel process. *Chemical Reviews*, vol. 90(1), pp.33–72, 1990.
- [74] Flaschen, S. S. An Aqueous Synthesis of Barium Titanate. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 77(23), pp. 6194–6194, 1955.

- [75] Chaput, F., Boilot, J.-P., & Beauger, A. Alkoxide-Hydroxide Route to Synthesize BaTiO<sub>3</sub>-Based Powders. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73(4), pp. 942–948, 1990.
- [76] Yoon, S., Baik, S., Kim, M. G., & Shin, N. Formation Mechanisms of Tetragonal Barium Titanate Nanoparticles in Alkoxide-Hydroxide Sol-Precipitation Synthesis. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89(6), pp. 1816–1821, 2006.
- [77] Filho, H. D. F., Lopes, G. A. C. Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difractometria de Raios-X. *Estação Científica (UNIFAP)*, vol. 3 n. 1, pp. 31-45, 2013.
- [78] Mannheimer, W. A. *Microscopia dos Materiais - Uma introdução*. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2002.
- [79] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Lyman, C. E., Lifshin, E., Michael, J. R. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 2003.
- [80] Dedavid, B.A.; Gomes, C. I.; Machado, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- [81] Li, X., Zhu, H., Wei, J., Wang, K., Xu, E., Li, Z., & Wu, D. Determination of band gaps of self-assembled carbon nanotube films using Tauc/Davis–Mott model. *Applied Physics A*, vol. 97(2), pp. 341–344, 2009.
- [82] Reddy, V.Narasimha & Chandra Babu Naidu, Kadiyala & Subbarao, Thota. Structural, optical and ferroelectric properties of BaTiO<sub>3</sub> ceramics. *Journal of Ovonic Research*. vol.12. pp. 185-191, 2016.
- [83] Razak, N. A. A., Zabidi, N. A., & Rosli, A. N. A first principle study of band structure of tetragonal barium titanate. *International Conference on Applied Physics and Engineering (ICAPE2016) AIP Conf. Proc.* 1875, 020017-1–020017-4, 2017.
- [84] Macdonald, J. R. Impedance spectroscopy. *Annals of Biomedical Engineering*, vol. 20(3), pp. 289–305, 1992.
- [85] Chinaglia, D. L., Gozzi, G., Alfaro, R. A. M., & Hessel, R. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 30(4), pp. 4504.1–4504.9, 2008.
- [86] Chíncaro, M A; Mendes Filho, A A; Moreira, R L; Gastelois, P L; Pinto, L C B

- M; Oliveira, G; Carvalho, E G; Araujo, Fgs, Caracterização de Titanato de Bário por Impedanciometria. *Cerâmica*, 42, 278, 767-771, 1996.
- [87] Delgado, A., García-Sánchez, M. F., M'Peko, J.-C., Ruiz-Salvador, A. R., Rodríguez-Gattorno, G., Echevarría, Y., & Fernández-Gutierrez, F. An Elementary Picture of Dielectric Spectroscopy in Solids: Physical Basis. *Journal of Chemical Education*, 80(9), 2003.
- [88] WEBB, P. A.; ORR, C. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Micromeritics Instrument Corporation – USA. 1997, p.193-217.
- [89] ALLEN, T. *Particle Size Measurement Vol 2: Surface Area and Pore Size Determination*. 5th Edition. Cambridge (UK): Chapman & Hall Ltd. 1997.
- [90] IUPAC. Physical Chemistry Division Commission on Colloid and Surface Chemistry. Recommendations for the Characterization of Porous Solids. (Technical Report), *Pure & Applied Chemistry*, v. 66, n.8, p. 1739-1758, 1994.
- [91] Kwon, Sung-Wook., Yoon, Dang-Hyok. Effects of heat treatment and particle size on the tetragonality of nano-sized barium titanate powder”, *Ceramics International*, vol. 33, pp. 1357-1362. 2007.
- [92] D.H. Yoon, D.S. Lee, Development of BCT powder for X5R application, Samsung Electro-Mechanics Research Report, 2004.
- [93] Cullity, B.D. *Elements of x-ray diffraction*. Edicion Revolucionaria, Havana: University of Notre Dame, 1967. 514 p.
- [94] Leonard, M. R., & Safari, A. (n.d.). Crystallite and grain size effects in BaTiO<sub>3</sub>. ISAF '96. Proceedings of the Tenth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics.
- [95] Lopez, M. C. B.; Fourlaris, G.; Rand, B.; Riley, F. L.; Characterization of Barium Titanate Powders: Barium Carbonate Identification. *Journal of American Ceramic Society*, vol.82, pp.1777-1786, 1999.
- [96] Razak, N. A. A., Zabidi, N. A., & Rosli, A. N. A first principle study of band structure of tetragonal barium titanate. *International Conference on Applied Physics and Engineering (ICAPE2016) AIP Conf. Proc.* 1875, 020017-1–020017-4, 2017.
- [97] Vinila V. S.1, Jayakumari Isac, Dielectric Properties and Impedance Spectroscopy of Ferroelectric Ceramic PbBaTiO<sub>3</sub> *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. Vol. 7, Issue 7, 2018.

- [98] Chíncaro, M A; Mendes Filho, A A; Moreira, R L; Gastelois, P L; Pinto, L C B M; Oliveira, G; Carvalho, E G; Araujo, Fgs, Caracterização de Titanato de Bário por Impedanciometria. *Cerâmica*, 42, 278, 767-771, 1996.
- [99] K. Uchino, E. Sadanaga, K. Oohashi, T. Morohashi and H. Yamamura, *Ceramic Transaction* 18, 107 (1989).
- [100] Viswanath, R. N., & Ramasamy, S. (1997). Preparation and ferroelectric phase transition studies of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub>. *Nanostructured Materials*, 8(2), 155–162, 1997.