



**Estudo das propriedades estruturais, morfológicas e elétricas de cerâmicas de Titanato de Bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) otimizadas com Óxido de Zinco ( $\text{ZnO}$ )**

Trabalho de Conclusão de Curso

Luiz Henrique Borges Alves

Goiânia  
2024

---



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE FÍSICA

## TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE GRADUAÇÃO NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio do Repositório Institucional (RI/UFG), regulamentado pela Resolução CEPEC no 1240/2014, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei no 9.610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo dos Trabalhos de Conclusão dos Cursos de Graduação disponibilizado no RI/UFG é de responsabilidade exclusiva dos autores. Ao encaminhar(em) o produto final, o(s) autor(a)(es)(as) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

### 1. Identificação do Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação (TCCG)

Nome completo do autor: Luiz Henrique Borges Alves

Título do trabalho: Estudo das propriedades estruturais, morfológicas e elétricas de cerâmicas de Titanato de Bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) otimizadas com Óxido de Zinco ( $\text{ZnO}$ )

### 2. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador) Concorda com a liberação total do documento [ x ] SIM [ ] NÃO<sup>1</sup>

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante: a) consulta ao(à)(s) autor(a)(es)(as) e ao(à) orientador(a); b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo do TCCG. O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

#### Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro.

**Obs.: Este termo deve ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.**



Documento assinado eletronicamente por **Herminia Veridiana Dos Santos Pessoni E Silva**, Professora do Magistério Superior, em 05/03/2024, às 15:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Henrique Borges Alves**, Discente, em 05/03/2024, às 15:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **4429299** e o código CRC **5ADB5C29**.

---

Universidade Federal de Goiás  
Instituto de Física

**Estudo das propriedades estruturais, morfológicas e elétricas de cerâmicas de Titanato de Bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) otimizadas com Óxido de Zinco ( $\text{ZnO}$ )**

Luiz Henrique Borges Alves

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado ao Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Hermínia Veridiana dos Santos Pessoni e Silva

Goiânia  
2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Alves, Luiz Henrique Borges

Estudo das propriedades estruturais, morfológicas e elétricas de cerâmicas de Titanato de Bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) otimizadas com Óxido de Zinco ( $\text{ZnO}$ ) [manuscrito] / Luiz Henrique Borges Alves. - 2024. 58 f.

Orientador: Profa. Dra. Hermínia Veridiana dos Santos Pessoni e Silva.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física (IF), Física, Goiânia, 2024.

Bibliografia. Anexos.

Inclui fotografias, símbolos, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Titanato de bário. 2. Óxido de zinco. 3. Síntese. 4. Sinterização. 5. Propriedades elétricas. I. Silva, Hermínia Veridiana dos Santos Pessoni e, orient. II. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE FÍSICA

## ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Aos **02** dias do mês de **fevereiro de 2024**, a partir das **14h00min**, na **sala 231 do IF2**, realizou-se a sessão pública de Defesa de Trabalho de Conclusão de Curso do estudante do curso de Física, Bacharelado, **Luiz Henrique Borges Alves**, matrícula **201704189**, para apresentar sua monografia intitulada: “**Estudo das propriedades estruturais, morfológicas e elétricas de cerâmicas de Titanato de Bário (BaTiO<sub>3</sub>) otimizadas com Óxido de Zinco (ZnO)**”. A banca examinadora foi composta pelos professores **Hermínia Veridiana dos Santos Pessoni e Silva** (IF/UFG), **Adolfo Franco Júnior** (IF/UFG) e **Thiago Eduardo Pereira Alves** (IFG - Campus Anápolis). A sessão pública de Defesa de TCC foi aberta pela Presidente da Banca Examinadora, Professora **Hermínia Veridiana dos Santos Pessoni e Silva** (Orientadora), que na sequência passou a palavra para o estudante apresentar sua monografia. Após a exposição, a Banca Examinadora realizou a arguição do estudante sendo sugerida a alteração do título do trabalho que originalmente constava "Estudo das propriedades estruturais, morfológicas e elétricas de cerâmicas de Titanato de Bário (BTO) obtidas por diferentes rotas de sinterização". Ao finalizar a arguição, a Banca reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da monografia. A Banca atribuiu ao estudante a nota **9,00**, este foi **APROVADO** na disciplina de TCC. Proclamados os resultados pela Professora **Hermínia Veridiana dos Santos Pessoni e Silva** (Presidente), foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos membros da Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Herminia Veridiana Dos Santos Pessoni E Silva**, **Professora do Magistério Superior**, em 05/02/2024, às 17:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **THIAGO EDUARDO PEREIRA ALVES**, **Usuário Externo**, em 05/02/2024, às 17:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Adolfo Franco Junior**, **Professor do Magistério Superior**, em 06/02/2024, às 11:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **4343698** e o código CRC **AADD6FAA**.

Dedico este trabalho à minha família e aos meus amigos.

## Agradecimentos

Agradeço aos meus pais e meu irmão, que sempre me apoiaram durante esta trajetória e foram fundamentais na minha formação.

Agradeço à Ana Laura, minha amiga de longa data e que sempre me apoiou quando precisei, incentivou a continuar neste desafio e ajudou a seguir em frente, independente das dificuldades que a vida apresentasse.

Agradeço aos amigos que fiz durante o curso e me apoiaram de diversas formas durante esta caminhada, em especial Ronaldo Costa, Lucas de Souza, Andréia Basso, Millena Borges, Gustavo Lopes, Fábio Vaz, Valquíria Cândido, Andrew Gabriel e Paulo Victor.

Agradeço a todos os amigos que conheci virtualmente que, apesar das distâncias que nos separam, carregou todos vocês com muito carinho no meu peito.

Agradeço à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Hermínia Veridiana dos Santos Personi e Silva pela orientação, disponibilidade quando precisei e pela paciência em me guiar neste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Adolfo Franco Júnior e ao Prof. Dr. Thiago Eduardo Pereira Alves por aceitarem participar da banca de avaliação do Trabalho de Conclusão de Curso.

## Resumo

Neste trabalho foram produzidos e estudados dois conjuntos de amostras cerâmicas de Titanato de Bário, um produzido a partir do pó comercialmente disponível e o outro a partir dos precursores carbonato de bário ( $BaCO_3$ ) e dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) através de Reação de Estado Sólido. Foi adicionado óxido de zinco ( $ZnO$ ) como aditivo de sinterização para obtenção de pastilhas cerâmicas com temperatura de sinterização ( $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ) mais baixa que o usual ( $\geq 1350\text{ }^\circ\text{C}$ ). As amostras foram estudadas através do método de Arquimedes, Difração de Raios X, Refinamento Rietveld, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Permissividade Dielétrica. A determinação da densidade pelo método de Arquimedes demonstrou uma relação entre o aumento da densificação das pastilhas com o aumento da concentração de  $ZnO$ , observando um aumento de no mínimo 6% de densificação com o acréscimo de  $ZnO$ . A Difração de Raios X permitiu a verificação de formação da fase  $BaTiO_3$  para todas as amostras sem a formação de fases espúrias, bem como a obtenção dos parâmetros de rede para as amostras através do refinamento de Rietveld. A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier permitiu observar como a adição de  $ZnO$  impacta as bandas características da ligação  $Ti - O$ , com leve deslocamento do fundo de banda para regiões de menores números de onda conforme se aumenta a concentração do aditivo. A Microscopia eletrônica de Varredura permitiu observar a redução de porosidade nas amostras conforme foi aumentada a concentração de aditivo, bem como a comparação de tamanho dos grãos entre as amostras. A Espectroscopia de Permissividade Dielétrica permitiu observar a permissividade dielétrica das amostras, sendo observados valores da ordem de  $\epsilon_r = 10^3$  em uma ampla faixa de frequência para a amostra com propriedades elétricas mais otimizadas com adição de aditivo.

Com estes resultados, foi otimizada a obtenção de cerâmicas de Titanato de Bário com propriedades estruturais, morfológicas e elétricas de interesse dentre as diferentes rotas estudadas.

**Palavras-chave:** Titanato de bário. Óxido de zinco. Síntese. Sinterização. Propriedades elétricas.

## Abstract

In this work, two sets of ceramic samples of Barium Titanate were produced and studied, one produced from commercially available powder and the other from the precursors Barium Carbonate ( $BaCO_3$ ) and Titanium Dioxide ( $TiO_2$ ) through Solid State Reaction. Zinc Oxide ( $ZnO$ ) was added as a sintering additive to obtain ceramic pellets, with a sintering temperature (1200 °C) lower than usual ( $\geq 1350$  °C). The samples were studied using the Archimedes method, X-ray Diffraction, Rietveld Refinement, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy and Dielectric Permittivity Spectroscopy. The determination of density using the Archimedes method demonstrated a relationship between the increase in densification of the pellets with the increase in the concentration of  $ZnO$ , observing an increase of at least 6% in densification with the addition of  $ZnO$ . X-ray Diffraction allowed the verification of the formation of the  $BaTiO_3$  phase for all samples without the formation of spurious phases, as well as obtaining the lattice parameters for the samples through Rietveld refinement. Fourier Transform Infrared Spectroscopy allowed us to observe how the addition of  $ZnO$  impacts the characteristic bands of the  $Ti - O$  bond, with a slight shift of the band bottom to regions of lower wave numbers as the concentration of the additive increases. Scanning Electron Microscopy made it possible to observe the reduction in porosity in the samples as the additive concentration was increased, as well as the comparison of grain sizes between samples. Dielectric Permittivity Spectroscopy made it possible to observe the dielectric permittivity of the samples, with values of the order of  $\epsilon_r = 10^3$  being observed in a wide frequency range for the sample with more optimized electrical properties with the addition of additive.

With these results, the obtaining of Barium Titanate ceramics with structural, morphological and electrical properties of interest was optimized among the different routes studied.

**Keywords:** Barium titanate. Zinc oxide. Synthesis. Sintering. Electrical properties.

## Lista de Figuras

1	Sistemas cristalinos do $BaTiO_3$ de acordo com sua temperatura. Adaptado de <i>A theory for structural phase transitions in <math>BaTiO_3</math> single crystal and <math>PbZrO_3 - xPbTiO_3</math> solid solution</i> [12]. . . . .	17
2	Representações da célula unitária do titanato de bário na estrutura tetragonal. (a) Visão em perspectiva da célula unitária; (b) Visão lateral da célula unitária. Extraído de <i>Ciência e engenharia de materiais: uma introdução</i> [1].	18
3	Representação esquemática de um capacitor de placas paralelas com um meio dielétrico. Adaptado de <i>Introduction to Electrodynamics</i> [13]. . . . .	19
4	Diagrama fasorial para a corrente elétrica em um capacitor. Extraído de <i>Electroceramics</i> [14]. . . . .	20
5	Processo de difusão para obter o novo composto AB à partir dos compostos A e B originais. Extraído de <i>Introduction to ceramics</i> [18]. . . . .	22
6	Representação esquemática da compactação unidirecional de ação simples. Extraído de <i>Metalurgia do pó</i> [19]. . . . .	24
7	Representação esquemática de sinterização de três esferas. (a) Pontos originais de contato; (b) Crescimento do pescoço; (c) e (d) arredondamento dos poros. Extraído de <i>Metalurgia do pó</i> [19]. . . . .	25
8	Esquema da formação do pescoço entre as partículas. (a) Formação do pescoço entre as partículas; (b) Percursos de transporte de material durante a sinterização. Extraído de <i>Metalurgia do pó</i> [19]. . . . .	25
9	Balança analítica. Marca: Marte, modelo: AUW220D. Multifunctional Quantum Materials Group, Instituto de Física - UFG . . . . .	28
10	Equipamento utilizado na etapa de ball-milling. (a) Moinho de bolas, Instituto de Física - UFG; (b) esferas de zircônia ( $ZrO_2$ ). . . . .	29
11	Forno mufla utilizado. Marca: Jung, modelo: LF0614. Instituto de Física - UFG . . . . .	30
12	Etapas no processo de calcinação das amostras. (a) Temperatura máxima 1100 °C; (b) Temperatura máxima 1200 °C. . . . .	30
13	Materiais utilizados para a compactação. (a) Almofariz de ágata; (b) Pastilhador; (c) Prensa hidráulica uniaxial. Marca: Bovenau, modelo: P15000. . .	31
14	Etapas do tratamento térmico utilizado na sinterização das amostras. . . . .	32
15	Resumo das rotas de síntese das amostras em estudo. (a) Rota para a amostra de BTO0%; (b) Rota para a amostra de BTO1%; (c) Rota para as amostras de BaTi. . . . .	32
16	Densímetro acoplado à balança analítica. Multifunctional Quantum Materials Group, Instituto de Física - UFG . . . . .	33
17	Difração do feixe incidente segundo a geometria Bragg-Brentano. Extraído de <i>Elements of X-Ray Diffraction</i> [24]. . . . .	34

18	Difratômetro de Raios X. Marca: Shimadzu, modelo: XRD-6000. Central Analítica, Instituto de Química - UFG (a) Equipamento visto de frente; (b) Geometria entre fonte, amostra e detector. . . . .	35
19	Esquema de transições entre níveis de energia ao absorver um fóton de IR. .	37
20	Esquema de funcionamento de um espectrofotômetro de infravermelho. Extraído de <i>An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids</i> [27].	37
21	Espectrofotômetro de infravermelho com Transformada de Fourier. Multifunctional Quantum Materials Group, Instituto de Física - UFG . . . . .	38
22	Microscopia Eletrônica de Varredura. (a) Equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura. Marca: Jeol, modelo: JSM-6610. LabMic, Instituto de Física - UFG; (b) Esquema de funcionamento da técnica. Extraído de <i>Application of Nanomaterials in Environmental Improvement</i> [29]. . . . .	39
23	Comparação da pastilha antes e depois da lixagem.(a) Pastilha antes de ser lixada; (b) Pastilha após a lixagem. . . . .	40
24	Equipamento de espectroscopia de permissividade dielétrica. Marca: Keysight, modelo: E4980A. Multifunctional Quantum Materials Group, Instituto de Física - UFG . . . . .	40
25	Pastilhas cerâmicas das amostras em estudo. . . . .	41
26	Difratogramas dos pós de $BaTiO_3$ obtidos via Reação do Estado Sólido ( $BaTiO_3$ res) após calcinação a 1100°C e 1200°C. . . . .	42
27	Difratogramas das amostras BTO e BaTi após sinterização. . . . .	43
28	Refinamentos Rietveld das amostras: (a) BTO0%, (b) BTO1%, (c) BaTi1%, (d) BaTi2%. . . . .	44
29	Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier das amostras em estudo. . . . .	45
30	Zoom da região de interesse do resultado. . . . .	46
31	Esquema do aumento da quantidade de defeitos pontuais na região de intergrãos com o aumento da densificação. Fonte: autoria própria. . . . .	46
32	Micrografias das fraturas das amostras. (a) BTO0%, (c) BTO1%, (e) BaTi1% e (g) BaTi2% com magnificação 5000x, (b) BTO0%, (d) BTO1%, (f) BaTi1% e (h) BaTi2% com magnificação 10000x. . . . .	48
33	Resultado da análise EDS das amostras em estudo. (a) BTO0% ; (b) BTO1% ; (c) BaTi1% ; (d) BaTi2% . . . . .	49
34	(a) Permissividade Dielétrica Relativa parte real versus frequência para as amostras em estudo; (b) valores de $\epsilon'$ para as amostras com frequência de 1 KHz. . . . .	50
35	Permissividade Dielétrica Relativa, parte imaginária versus frequência para as amostras em estudo. . . . .	51
36	Perda dielétrica. . . . .	51
37	Ajuste dos dados utilizando os modelos de Debye e Cole-Cole. . . . .	52

38	Ajuste das curvas de $\epsilon'$ segundo o modelo de Cole-Cole. (a) Ajuste da curva da amostra BTO0%; (b) Ajuste da curva da amostra BTO1%; (c) Ajuste da curva da amostra BaTi2%. . . . .	53
39	Comparação das amostras de BTO1% com e sem compressão isostática . . .	58

## Lista de Tabelas

1	Revisão de resultados obtidos na literatura para a sinterização de $BaTiO_3$ . . . . .	26
2	Reagentes Utilizados . . . . .	27
3	Amostras de $BaTiO_3$ produzidas . . . . .	27
4	Massas dos precursores para obtenção de (BTO1%) . . . . .	28
5	Massas dos precursores para obtenção de 3,5g de mistura. . . . .	29
6	Massas dos precursores para obtenção do pó das amostras BaTi1% e BaTi2%. . . . .	31
7	Densidades das pastilhas . . . . .	41
8	Parâmetros obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras. . . . .	44
9	Valores de fundo de banda das amostras . . . . .	47
10	Linha de emissão e energia do fóton de Raio X característico . . . . .	49
11	Dimensões das pastilhas . . . . .	50
12	Valores de $\alpha$ e $\tau$ para as amostras. . . . .	53

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>Objetivos</b>	<b>16</b>
2.1	Objetivo geral . . . . .	16
2.1.1	Objetivos específicos . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Revisão bibliográfica</b>	<b>17</b>
3.1	Estrutura perovskita do $BaTiO_3$ . . . . .	17
3.2	Propriedades elétricas dos materiais . . . . .	18
3.2.1	Relaxação dielétrica . . . . .	21
3.3	Preparação de amostras . . . . .	22
3.3.1	Reação de Estado Sólido . . . . .	22
3.3.2	Compactação para sinterização . . . . .	23
3.3.3	Sinterização . . . . .	24
3.3.4	Sinterização de $BaTiO_3$ . . . . .	26
<b>4</b>	<b>Materiais e métodos</b>	<b>27</b>
4.1	Preparação das amostras . . . . .	27
4.1.1	Amostras de BTO . . . . .	28
4.1.2	Amostras de BaTi . . . . .	29
4.1.3	Compactação para sinterização . . . . .	31
4.1.4	Sinterização . . . . .	32
4.2	Técnicas de análise e caracterização . . . . .	33
4.2.1	Método de Arquimedes . . . . .	33
4.2.2	Difração de Raios X (DRX) . . . . .	34
4.2.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	36
4.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura . . . . .	38
4.2.5	Espectroscopia de Permissividade Dielétrica . . . . .	39
<b>5</b>	<b>Resultados</b>	<b>41</b>
5.1	Amostras sinterizadas . . . . .	41
5.2	Método de Arquimedes . . . . .	41
5.3	Difração de Raios X . . . . .	42
5.3.1	Refinamento Rietveld . . . . .	43
5.4	Espectroscopia do Infravermelho (FTIR) . . . . .	45
5.5	Microscopia Eletônica de Varredura . . . . .	47
5.6	Espectroscopia de Permissividade Dielétrica . . . . .	50
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>54</b>

# 1 Introdução

As tecnologias têm se tornado, cada vez mais, essenciais para o cotidiano do ser humano, em especial os equipamentos eletrônicos. Neste contexto, materiais cerâmicos têm sido amplamente estudados por suas aplicações nos setores da eletrônica e da microeletrônica, devido às suas propriedades e características, tais como piezoeletricidade, piroeletricidade e ferroeletricidade.

O titanato de bário ( $BaTiO_3$ ) é um material cerâmico de interesse por possuir propriedades piezoelétricas, piroelétricas e ferroelétricas, tornando-o propício para a produção de diversos componentes em muitas áreas tecnológicas, tais como capacitores significativamente menores que os que utilizam outros materiais [1], transdutores utilizados em sistemas geradores e receptores de ultra-som, atuadores, antenas dielétricas [2], termistores, memórias dinâmicas de acesso aleatório em circuitos integrados [3], entre outras. Em especial, o titanato de bário se mostra relevante como um provável substituto para o titanato zirconato de chumbo (PZT), por ter a vantagem de ser não-tóxico enquanto mantém propriedades elétricas de interesse.

Existem algumas rotas diferentes para a síntese do  $BaTiO_3$ , entre elas são notáveis o método Sol-gel, o método de coprecipitação [4], o método hidrotérmico [5] e por Reação no Estado Sólido [6]. Este último método é normalmente utilizado pelas indústrias, por permitir produzir pós de alta cristalinidade a um custo baixo e alta produtividade e reprodutibilidade comparadas aos métodos anteriores [2].

Em aplicações práticas, geralmente é necessário que o material empregado apresente certa resistência mecânica, que motiva a produção do material em forma cerâmica em comparação ao seu uso como pó. No entanto, é observado o uso de temperaturas elevadas ( $\geq 1350$  °C)[7] [8], ou elevadas pressões por prolongados períodos (520 MPa/12h) [9] durante a sinterização de pastilhas densas de  $BaTiO_3$ , que acrescenta custos e complexidade ao processo.

Existem relatos que Óxido de Zinco (ZnO) pode ser empregado como aditivo de sinterização no  $BaTiO_3$  [10]. Com esta perspectiva, o presente trabalho teve como proposta obter  $BaTiO_3$  na forma de pastilhas cerâmicas partindo de duas rotas distintas, utilizando uma temperatura de sinterização mais baixa que o usual (1200 °C) com o uso de  $ZnO$  como aditivo de sinterização, para estudo e otimização propriedades elétricas.

## 2 Objetivos

### 2.1 Objetivo geral

O presente trabalho visou estudar e caracterizar dois conjuntos de cerâmicas de titanato de bário ( $BaTiO_3$ ): um utilizando como precursor  $BaTiO_3$  comercial e o segundo produzido a partir do pó obtido via Reação de Estado Sólido envolvendo carbonato de bário ( $BaCO_3$ ) e dióxido de titânio ( $TiO_2$ ). Suas propriedades estruturais, morfológicas e elétricas foram comparadas.

#### 2.1.1 Objetivos específicos

- Estudar e otimizar a rota de síntese e sinterização para obtenção de pastilhas cerâmicas de  $BaTiO_3$ , através do pó comercialmente disponível e através da síntese deste composto via Reação no Estado Sólido com os precursores carbonato de bário ( $BaCO_3$ ) e dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), com o uso de óxido de zinco ( $ZnO$ ) como aditivo de sinterização.

- Realizar caracterizações estruturais via Difração de Raios X (DRX) e Refinamento Rietveld.

- Realizar caracterização morfológica via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a fim de analisar a influência da rota na porosidade da cerâmica.

- Realizar medidas de Espectroscopia no Infravermelho para análise comparativa dos modos vibracionais da estrutura com as diferentes rotas de obtenção dos materiais.

- Realizar caracterizações elétricas por Espectroscopias de Permissividade Dielétrica (PD) e modelagem de dados para análise dos processos de relaxação dielétrica.

- Avaliar a influência da microestrutura e defeitos pontuais nas propriedades elétricas dos materiais.

### 3 Revisão bibliográfica

#### 3.1 Estrutura perovskita do $BaTiO_3$

O  $BaTiO_3$  é um composto cerâmico, de fórmula estequiométrica do tipo  $ABO_3$  e estrutura cristalina perovskita [1], onde  $A$  indica o sítio ocupado pelo íon  $Ba^{2+}$  e  $B$  indica o sítio ocupado pelo íon  $Ti^{4+}$  [11]. É um material de interesse por suas propriedades elétricas, que surgem a partir da configuração estrutural que a célula unitária se conforma, e esta é influenciada pela temperatura. Abaixo de  $-90^\circ C$ , apresenta o sistema romboédrico. Entre  $-90^\circ C$  e  $5^\circ C$ , este sistema é ortorrômbico e, entre  $5^\circ C$  e  $120^\circ C$ , este sistema é tetragonal, sendo este o de maior interesse.

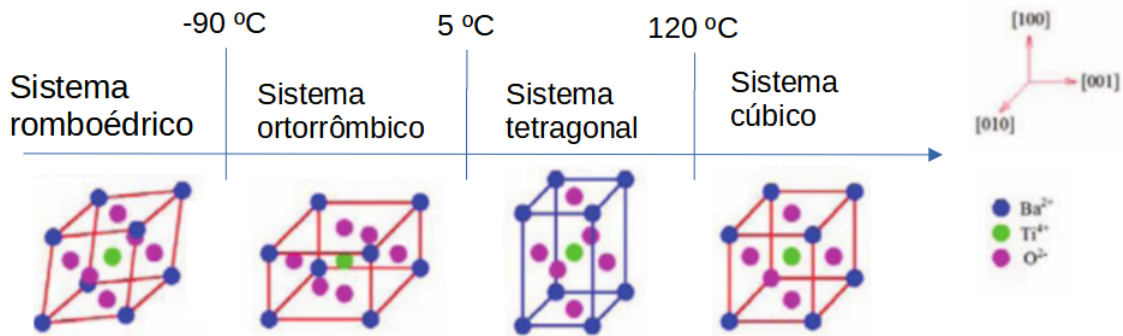


Figura 1: Sistemas cristalinos do  $BaTiO_3$  de acordo com sua temperatura. Adaptado de *A theory for structural phase transitions in  $BaTiO_3$  single crystal and  $PbZrO_3 - xPbTiO_3$  solid solution* [12].

O sistema tetragonal gera uma ausência de centro de simetria na célula unitária, conforme se observa nas Figuras (2a) e (2b). Nota-se que o átomo de  $Ti^{4+}$  se encontra ligeiramente deslocado do centro da célula unitária, enquanto os átomos de  $O^{2-}$  se encontram levemente deslocados no outro sentido. Esta falta de simetria gera um dipolo elétrico, que leva ao momento de dipolo permanente na célula. Este momento de dipolo interage com os das células adjacentes, alinhando-se mutuamente. Este alinhamento leva à polarização espontânea do material, e este fenômeno é conhecido como ferroeletricidade. É por ter estas características que o  $BaTiO_3$  se torna um material de interesse para aplicações em dispositivos eletrônicos. Acima de  $120^\circ C$ , a temperatura de Curie deste material, o composto se cristaliza no sistema cúbico e não apresenta polarização espontânea [11].

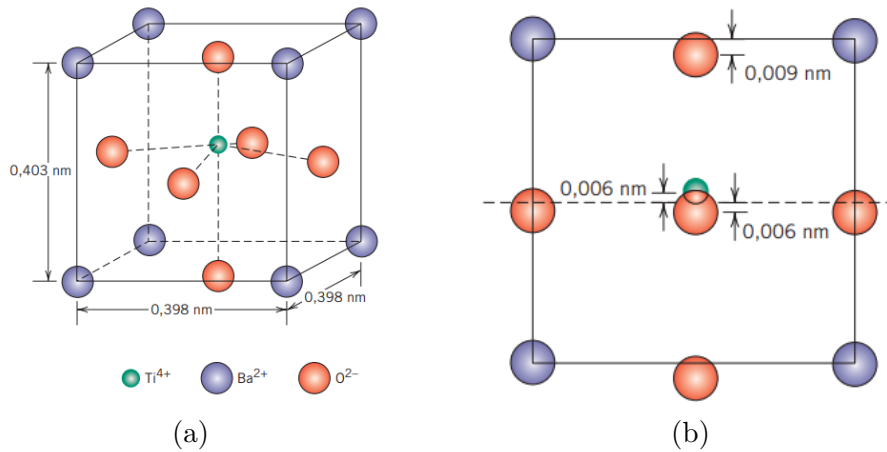


Figura 2: Representações da célula unitária do titanato de bário na estrutura tetragonal. (a) Visão em perspectiva da célula unitária; (b) Visão lateral da célula unitária. Extraído de *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução* [1].

### 3.2 Propriedades elétricas dos materiais

As propriedades elétricas dos materiais podem ser definidas como suas respostas à aplicação de um campo elétrico [1]. Neste contexto, é importante mencionar os mecanismos que geram tais respostas.

Um material é dito ser dielétrico caso tenha uma estrutura de dipolo elétrico de longo alcance, ou seja, há uma distribuição que separa as cargas positivas e negativas. Este dipolo elétrico gera um momento de dipolo que, caso seja espontâneo, admite a forma matemática conforme a Equação 1 ou, caso seja induzido por um campo elétrico externo, assume a forma matemática da Equação 2:

$$\mu_e = Qd, \quad (1)$$

$$\mu_e = \alpha_e E, \quad (2)$$

onde  $Q$  representa o módulo das cargas elétricas e  $d$  a distância que as separa, e  $\alpha_e$  representa a polarizabilidade elétrica.

A polarização de um material é matematicamente definida conforme a Equação 3:

$$\vec{P}(\vec{E}) = \epsilon_0 \chi_e \vec{E}, \quad (3)$$

onde  $\chi_e$  é a susceptibilidade elétrica do material, um tensor de segunda ordem, mas no caso de um meio isotrópico, os coeficientes deste tensor são iguais em todas as direções, podendo este ser representado na forma da Equação 3.

A partir da susceptibilidade elétrica do material é possível calcular a grandeza denominada permissividade dielétrica, que é útil na previsão de fenômenos de polarização e dissipações elétricas no material, conforme a Equação 4:

$$\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi_e), \quad (4)$$

onde  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo.

A partir desta grandeza, é possível calcular a constante<sup>1</sup> dielétrica de um material, também conhecida como permissividade relativa [13], que relaciona:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = (1 + \chi_e) \quad (5)$$

No contexto de estudos experimentais com materiais dielétricos, é comum avaliar a atuação destes materiais dentro de capacitores em circuitos elétricos. A Equação 6 apresenta a capacitância de um capacitor de placas paralelas quando há vácuo entre as placas, e a Equação 7 quando é inserido um meio dielétrico de permissividade  $\epsilon$  entre as placas:

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{l}, \quad (6)$$

$$C = \epsilon \frac{A}{l}, \quad (7)$$

onde  $C_0$  é a capacitância na ausência do meio dielétrico,  $C$  é a capacitância com o meio dielétrico inserido,  $A$  é a área das placas e  $l$  é a distância entre as placas, conforme pode ser verificado na Figura 3:

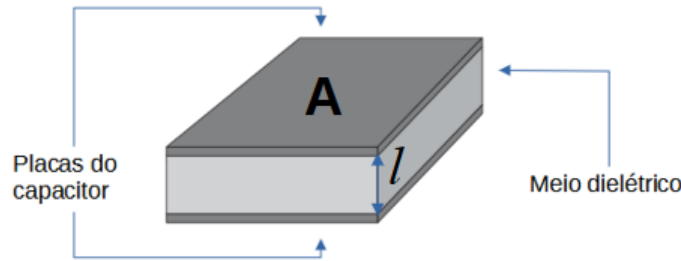


Figura 3: Representação esquemática de um capacitor de placas paralelas com um meio dielétrico. Adaptado de *Introduction to Electrodynamics* [13].

No entanto, ao considerar que é utilizada corrente alternada na maioria das aplicações práticas, deve-se realizar um tratamento do circuito com uma evolução temporal harmônica na diferença de potencial aplicada, na corrente elétrica e em todas as variáveis do circuito, descrevendo-as como grandezas complexas.

Tal tratamento permite descrever os fenômenos de perdas e dissipações elétricas, e é de grande interesse conhecer estes fenômenos. Desta forma, polarização e a permissividade de um material são descritas como fatores complexos, conforme as equações 8 e 9:

$$\vec{P}^* = \epsilon_0 \chi_e^* \vec{E}^*, \quad (8)$$

<sup>1</sup>Constante é o termo convencionalmente usado, apesar de que em geral os materiais dielétricos apresentam dependência de  $\epsilon$  com a frequência do campo elétrico aplicado

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (9)$$

onde é introduzida a susceptibilidade complexa, dado que a polarização complexa  $\vec{P}^*$  é proporcional ao campo elétrico complexo  $\vec{E}^*$ , mesmo que o meio analisado não seja linear.

Em termos da capacitância do circuito  $C^* = C' - iC''$ , os valores de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  são descritos como:

$$\epsilon' = \frac{lC'}{A} \quad (10)$$

$$\epsilon'' = \frac{lC''}{A} \quad (11)$$

É possível então encontrar a forma complexa da constante dielétrica, conforme a Equação 12:

$$\epsilon_r^* = \frac{\epsilon^*}{\epsilon_0} = (1 + \chi_e^*) \quad (12)$$

Dado que a corrente elétrica complexa é expressa como o fluxo temporal de cargas, conforme a Equação 13:

$$I^* = \frac{dQ}{dt} \quad (13)$$

percebe-se que, para um circuito que contenha um capacitor, esta será expressa como

$$I^* = C^* \frac{dV^*}{dt} = i\omega C^* V^* \quad (14)$$

ao admitir uma evolução temporal do tipo senoidal para V, tal que  $V^* = V_0 e^{i\omega t}$ .

A corrente elétrica neste caso complexo pode ser demonstrada em um diagrama fasorial, observado na Figura 4.

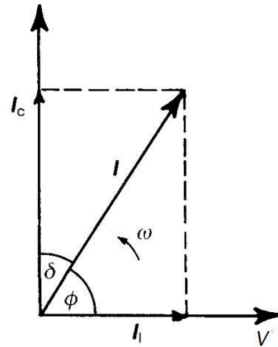


Figura 4: Diagrama fasorial para a corrente elétrica em um capacitor. Extraído de *Electroceramics* [14].

Observam-se as componentes  $I_c$  e  $I_l$  no diagrama da Figura 4, associadas à corrente capacitiva e de perda, respectivamente. A partir do ângulo  $\delta$ , denominado ângulo de perda, é

possível calcular a grandeza conhecida como fator de dissipação ou perda dielétrica, conforme a Equação 15:

$$tg(\delta) = \frac{I_l}{I_c} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (15)$$

Experimentalmente, o valor da perda dielétrica é obtido utilizando a razão das componentes real e imaginária da permissividade.

### 3.2.1 Relaxação dielétrica

A polarização alternada em materiais dielétricos não pode ser totalmente compreendida com abordagens de movimentos harmônicos forçados e/ou amortecidos. É necessário um certo tempo para que a nova distribuição de cargas se estabeleça quando é invertido o sentido do campo elétrico  $\vec{E}$ , de modo a se tornar indispensável o uso de um modelo que leve este tempo de relaxação ( $\tau_0$ ) em conta. Existem alguns modelos [15] [16], já consolidados, que visam descrever matematicamente os resultados macroscópicos de  $\epsilon^*$ , sendo o primeiro proposto por Debye em 1929 [15].

#### 3.2.1.1 Modelo de Debye

O modelo de Debye descreve a relaxação dielétrica de uma população de dipolos elétricos não interagentes, sob a ação de um campo elétrico externo  $\vec{E}$  alternado com frequência angular  $\omega$  [15]. Neste modelo, é proposto um único tempo de relaxação ( $\tau_0$ ), e o valor para  $\epsilon^*$  é descrito pela Equação 16:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon'}{1 + i\omega\tau_0}, \quad (16)$$

onde  $\Delta\epsilon' = \epsilon'_s - \epsilon'_{\infty}$ ,  $\epsilon'_s$  sendo o valor da permissividade dielétrica real quando  $\omega \rightarrow 0$  e  $\epsilon'_{\infty}$  o valor da permissividade dielétrica real quando  $\omega \rightarrow \infty$ .

Os termos  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  em função de  $\omega$  neste modelo são dadas pelas equações 17 e 18:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon'_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon'}{1 + \omega^2\tau_0^2} \quad (17)$$

$$\epsilon''(\omega) = \Delta\epsilon' \frac{\omega\tau_0}{1 + \omega^2\tau_0^2} \quad (18)$$

#### 3.2.1.2 Modelo de Cole-Cole

Modelo proposto por K. S. Cole e R. H. Cole em 1941 [16], visou adicionar uma modificação empírica nas equações do modelo de Debye, com o objetivo de descrever resultados que desviavam do modelo original. Tal alteração se deu com a adição do expoente  $(1 - \alpha)$  ao termo  $i\omega\tau_0$ , com  $0 \leq \alpha \leq 1$ , conforme a Equação 19:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon'}{1 + (i\omega\tau_0)^{(1-\alpha)}} \quad (19)$$

Percebe-se que quando  $\alpha = 0$ , o modelo de Cole-Cole retorna ao modelo de Debye. Com esta alteração, é possível descrever ( $\epsilon'$ ) e ( $\epsilon''$ ) conforme as equações 20 e 21:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon'_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon'}{2} \left[ 1 - \frac{\sinh((1-\alpha)z)}{\cosh((1-\alpha)z) + \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)} \right], \quad (20)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\Delta\epsilon'}{2} \left[ \frac{\cos(\alpha z)}{\cosh((1-\alpha)z) + \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)} \right], \quad (21)$$

onde  $z = \ln(\omega\tau_0)$ .

Este modelo introduz contribuições para a relaxação dielétrica que levam em conta tanto as contribuições de partículas isoladas como outros mecanismos internos de amostras reais [16]. Considera-se neste modelo que existe mais de um tempo de reaxação, e  $\tau_0$  torna-se o tempo médio entre todas as contribuições [16].

### 3.3 Preparação de amostras

#### 3.3.1 Reação de Estado Sólido

O processo de síntese via Reação no Estado Sólido tem como objetivo promover uma fase cristalina diferente dos reagentes precursores, de forma que o produto contenha componentes químicos dos reagentes, ou seja, os sólidos A e B reagem para formar um ou mais produtos do tipo  $(A_m B_n)$  [17], conforme a Figura 5:

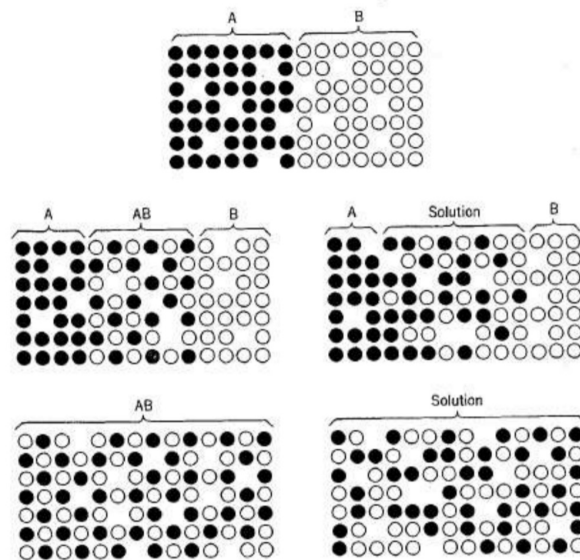


Figura 5: Processo de difusão para obter o novo composto AB à partir dos compostos A e B originais. Extraído de *Introduction to ceramics* [18].

Esta reação é conhecida por sua simplicidade tanto dos cálculos estequiométricos quanto da síntese em si. Normalmente, se dá com a mistura estequiométrica dos pós precursores,

geralmente óxidos ou carbonatos, seguida de um tratamento térmico em atmosfera específica, a depender de qual fase se deseja obter.

### 3.3.2 Compactação para sinterização

A compactação é a primeira das operações do processo de sinterização. Com o objetivo de conformar o pó na forma projetada, conferir resistência mecânica para o manuseio do compactado verde<sup>2</sup> e promover o contato necessário entre as partículas do pó - conferindo a adequada densidade verde ao compactado [19], a compactação permite que a operação de sinterização ocorra de modo mais eficiente.

A compactação por compressão induz um comportamento no pó que pode ser dividido em três estágios, que geralmente se sobrepõem:

- As partículas são re-arranjadas, eliminando parcialmente a formação de vazios, formação que sempre ocorre ao empilhar partículas de pó [19].

- Deformação plástica das partículas, que depende da ductilidade do pó e de outras características. Neste estágio, a porosidade é um fator que é levado em conta, dado que pós com porosidade, como os obtidos por redução de óxidos, possuem características baixa compressibilidade quando comparados a pós que não se mostram porosos, como os obtidos por atomização [19].

- Quebra das partículas de pó devido à fragilidade causada pelos estágios anteriores, com formação de fragmentos menores [19].

#### 3.3.2.1 Compactação unidirecional em matriz rígida

Este tipo de compactação utilizando uma prensa de ação simples compreende um ciclo de enchimento do molde, aplicação de pressão e ejeção. Durante a etapa de enchimento, o pó é depositado dentro da matriz pelo topo. Durante a etapa de aplicação de pressão, a prensa aplica uma força no punção superior, que gera a pressão no pó e por fim há a etapa de ejeção, onde o pó compactado é removido da matriz e a peça está pronta para o processo de sinterização. O processo de compactação unidirecional pode ser observado na Figura 6:

---

<sup>2</sup>Verde é termo convencionalmente utilizado ao se tratar de propriedades e características da amostra anteriores à sinterização.

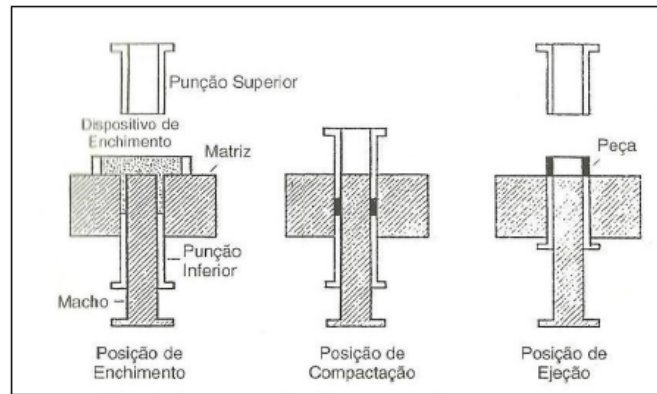


Figura 6: Representação esquemática da compactação unidirecional de aço simples. Extraído de *Metalurgia do pó* [19].

### 3.3.3 Sinterização

A operação de sinterização é fundamental no processo de produção de pastilhas cerâmicas densas, pois nela ocorre a fase final do ciclo de consolidação da amostra. Tipicamente, se trata de um processo de difusão no estado sólido [19].

A sinterização consiste no aquecimento do compactado verde a altas temperaturas, porém abaixo do ponto de fusão do material ou de seu principal constituinte, sob condições controladas de temperatura, tempo e ambiente. Como resultado, as partículas do pó se ligam, gerando as características de densidade, dureza e resistência mecânica [19].

Embora não exista uma teoria de sinterização que possa ser aplicada universalmente, todas podem ser resumidas aos seguintes estágios [19]:

- Ligação inicial entre as partículas e formação de um pescoço.
- Crescimento do pescoço.
- Fechamento dos canais que interligam os poros.
- Arredondamento dos poros.
- Contração/densificação.
- Crescimento eventual dos poros.

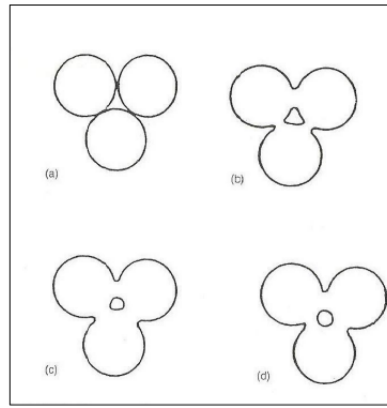


Figura 7: Representação esquemática de sinterização de três esferas. (a) Pontos originais de contato; (b) Crescimento do pescoço; (c) e (d) arredondamento dos poros. Extraído de *Metalurgia do pó* [19].

O mecanismo mais importante no transporte de material é o fluxo de difusão, no qual as partículas formam ligações através de pescoços, conforme se observa nas Figuras (8a) e (8b):

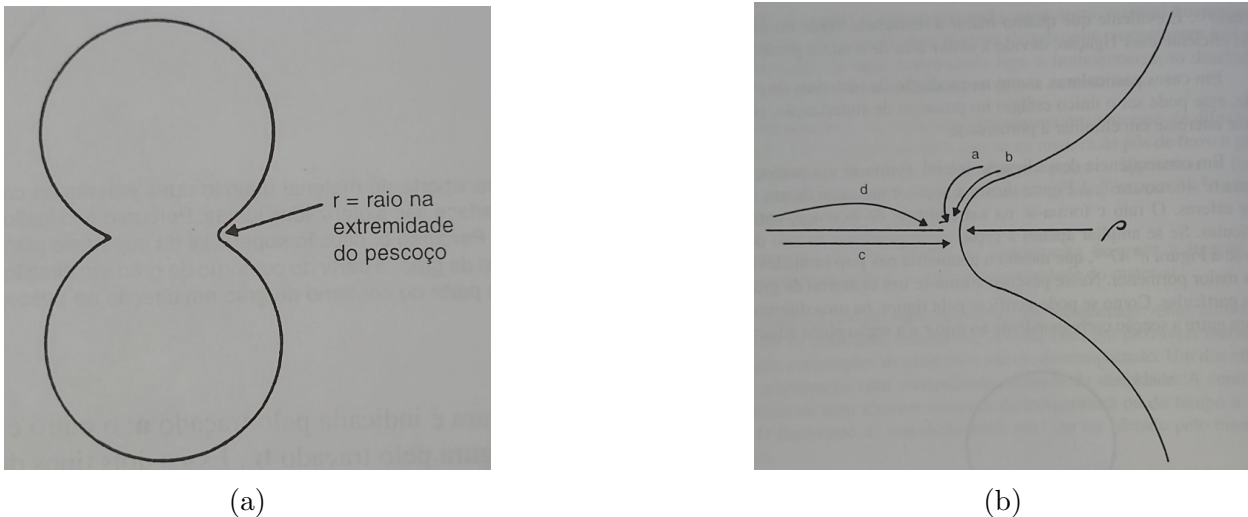


Figura 8: Esquema da formação do pescoço entre as partículas. (a) Formação do pescoço entre as partículas; (b) Percursos de transporte de material durante a sinterização. Extraído de *Metalurgia do pó* [19].

Durante a formação do pescoço, são indicados quatro percursos pelos quais ocorre a difusão de material: os traçados *a*, *b*, *c* e *d*. O traçado *a* representa a difusão volumétrica, enquanto o traçado *b* indica a difusão superficial. Estes são responsáveis pela esferoidização e arredondamento de poros irregulares no compactado, porém são os traçados *c* e *d* que são responsáveis pela contração. Estes representam a difusão do contorno de grão e a difusão volumétrica do interior do contorno do grão em direção ao pescoço, respectivamente [19].

Tais mecanismos são influenciados por alguns fatores, como o contato entre as partículas, portanto, da densidade verde do compactado. Compactados que apresentam maior densidade verde geram ligações de forma mais eficiente, devido à maior área de contato presente [19].

### 3.3.4 Sinterização de $BaTiO_3$

Relatos da literatura apresentam a necessidade de valores altos de temperatura ou de pressão empregados durante a sinterização do  $BaTiO_3$ . A Tabela 1 apresenta uma breve revisão de trabalhos nos quais o  $BaTiO_3$  foi obtido na forma de cerâmicas, indicando a temperatura necessária para a sinterização e a densificação resultante das amostras.

Tabela 1: Revisão de resultados obtidos na literatura para a sinterização de  $BaTiO_3$

Método de Síntese/Sinterização	Temperatura de Sinterização	Densificação	Referência
Reação de Estado Sólido e Sinterização	1300 °C	91%	[20]
Reação de Estado Sólido e Sinterização	1350 °C	94%	[7]
Reação de Estado Sólido e Sinterização	1280 °C - 1350 °C	96%	[8]
Sinterização a frio (430 MPa) e recozimento	180 °C e 900 °C	97%	[21]
Sinterização a frio (520 MPa)	300°C	92% - 96%	[9]
Reação de Estado Sólido e Sinterização	1400 °C	92%	[22]

É possível observar a necessidade de temperaturas acima de 1300 °C ou a aplicação de elevadas pressões por longos períodos durante a sinterização para a obtenção de amostras densas.

## 4 Materiais e métodos

### 4.1 Preparação das amostras

Dois conjuntos de amostras na forma de cerâmicas de titanato de bário foram preparados: o primeiro com base no pó de  $BaTiO_3$  comercialmente disponível e com nomenclatura geral BTO e o segundo, cujo pó foi obtido por meio da síntese via Reação do Estado Sólido dos precursores  $BaCO_3$  e  $TiO_2$ , com nomenclatura geral BaTi.

Relatos da literatura apresentam que  $BaTiO_3$  necessita de temperaturas elevadas, cerca de  $1400^\circ\text{C}$  [7] [8], para densificar. Neste sentido, foi realizado o estudo da adição de óxido de zinco ( $ZnO$ ) às amostras como aditivo de sinterização [10], em diferentes concentrações (0, 1 ou 2% em mol), a fim de obter melhor densificação da cerâmica durante a sinterização utilizando uma temperatura máxima de  $1200^\circ\text{C}$ .

Os reagentes utilizados na produção de todas as amostras encontram-se descritos na Tabela 2:

Tabela 2: Reagentes Utilizados

Reagente	Massa molar (g/mol)	Pureza	Fabricante	Tamanho médio das partículas
$BaCO_3$	197,34	99,4%	Neon Comercial Reagentes Analíticos Ltda.	Não informado pelo fabricante
$TiO_2$	79,87	99,5%	Sigma-Aldrich	< 100 nm
$ZnO$	81,39	$\geq 99,0\%$	Sigma-Aldrich	< 5 $\mu\text{m}$
$BaTiO_3$	233,19	99,0%	Sigma-Aldrich	< 3 $\mu\text{m}$

A Tabela 3 abaixo apresenta em resumo a nomenclatura das amostras em estudo, onde a porcentagem se refere à quantidade em mol de  $ZnO$  adicionado à amostra, com exceção da amostra BTO1%<sub>m</sub>, cuja concentração de  $ZnO$  se refere à porcentagem em massa.

Tabela 3: Amostras de  $BaTiO_3$  produzidas

BTO	BaTi
BTO0%	BaTi0%
BTO1%	BaTi1%
BTO2%	BaTi2%
BTO1% <sub>m</sub>	

Apesar da produção de todas as amostras contidas na tabela, foram estudadas as propriedades estruturais, morfológicas e elétricas apenas das amostras destacadas em preto. As amostras destacadas em vermelho na série BTO apresentaram valores de densidade menores que os da amostra BTO1%, indicando que foi otimizada a concentração de  $ZnO$  adicionado

na amostra BTO1%. A amostra BaTi0% apresentou muita fragilidade, de forma que não foi possível estudá-la.

#### 4.1.1 Amostras de BTO

A amostra de BTO0% não exigiu nenhum preparo prévio do pó, sendo o pó de  $BaTiO_3$  comercialmente disponível pesado numa balança analítica, como vista na Figura 9, logo após ser removido do pote do reagente e em seguida foi levado à etapa de prensagem, que será melhor discutida na seção 4.1.3 .

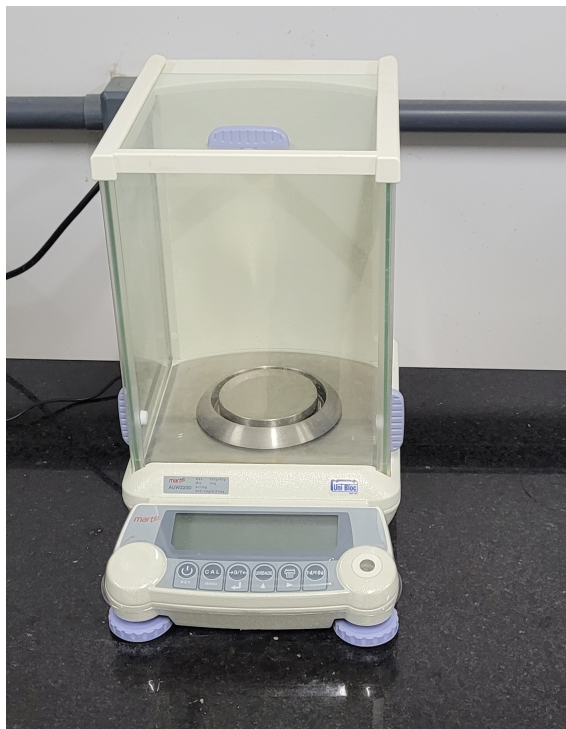


Figura 9: Balança analítica. Marca: Marte, modelo: AUW220D. Multifunctional Quantum Materials Group, Instituto de Física - UFG

O preparo das amostras BTO1% foi iniciado com o cálculo estequiométrico a fim de se obter uma concentração de 1% em mol de  $ZnO$  comercial adicionado ao pó de  $BaTiO_3$  comercial ( $BaTiO_3$  [c]), a fim de utilizar o  $ZnO$  como aditivo de sinterização [10]. Neste cálculo, foram encontradas as devidas massas para os pós precursores  $BaTiO_3$  e  $ZnO$  comercialmente disponíveis, a fim de se obter 3,5g de massa total, permitindo a produção de até 7 pastilhas de 0,5g, que foram pesadas em uma balança analítica, conforme a Tabela 4:

Tabela 4: Massas dos precursores para obtenção de (BTO1%)

Precursor	Massa (g)
$BaTiO_3$ [c]	3,48771
$ZnO$	0,01229

Após a aferição, o pó resultante foi adicionado a um pote com tampa hermética com 15 esferas de zircônia ( $ZrO_2$ ) de 7mm de diâmetro e aproximadamente 80 ml de etanol anidro.

O material foi levado ao processo de moagem branda em um moinho de bolas (*ball-milling*) por 24h, a fim de misturar os reagentes e reduzir o tamanho das partículas, com o intuito de homogeneizar a mistura. O equipamento utilizado no ball-milling, bem como as esferas de zircônia, podem ser observados nas Figuras 10a e 10b:



(a)



(b)

Figura 10: Equipamento utilizado na etapa de ball-milling. (a) Moinho de bolas, Instituto de Física - UFG; (b) esferas de zircônia ( $ZrO_2$ ).

Após a moagem, as esferas foram separadas da mistura utilizando uma peneira e o recipiente foi lavado com etanol anidro, reservando a mistura em um béquer. Este béquer foi levado a uma estufa, onde permaneceu a  $100^\circ\text{C}$  por 6 horas, de forma que todo o etanol foi evaporado. Terminada a secagem, o pó foi levado à etapa de compactação, que será discutida com mais detalhes na seção 4.1.3

#### 4.1.2 Amostras de BaTi

Inicialmente, foi feito o cálculo estequiométrico dos reagentes  $BaCO_3$  e  $TiO_2$  com base nas informações fornecidas pelos fabricantes, segundo a tabela 2, a fim de se obter o composto  $BaTiO_3$  via Reação do Estado Sólido, conforme a equação estequiométrica balanceada 22 a seguir:



Através desta, utilizando as massas molares dos precursores, foi possível calcular e então pesar a massa de cada reagente para a produção de 3,5 g de mistura, conforme a Tabela 5:

Tabela 5: Massas dos precursores para obtenção de 3,5g de mistura.

Precursor	Massa (g)
$BaCO_3$	2,49158
$TiO_2$	1,00842

Os pós foram misturados e adicionados a um pote com tampa com 15 esferas de zircônia de 7 mm de diâmetro e aproximadamente 80 ml de etanol anidro. Posteriormente, o pote foi

levado ao moinho de bolas por 24 horas e, ao terminar esta etapa, a mistura foi transferida a um béquer e levado à estufa para secagem.

Após a secagem, o material foi recuperado do béquer e adicionado a um cadinho de alumina, onde foi levado ao forno (Figura 11) para o processo de calcinação.



Figura 11: Forno mufla utilizado. Marca: Jung, modelo: LF0614. Instituto de Física - UFG

Os gráficos abaixo representa as etapas no processo de calcinação.

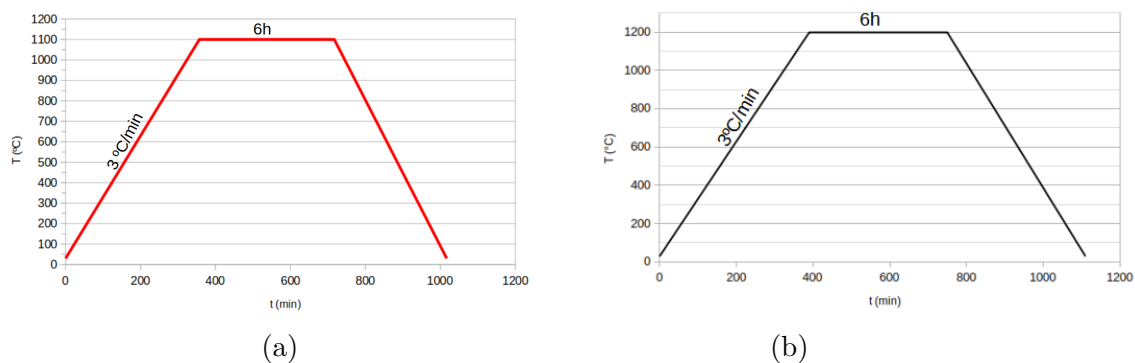


Figura 12: Etapas no processo de calcinação das amostras. (a) Temperatura máxima 1100 °C; (b) Temperatura máxima 1200 °C.

Foram testadas duas temperaturas máximas de calcinação para a obtenção de  $BaTiO_3$  via Reação do Estado Sólido, 1100 °C e 1200 °C. A amostra foi aquecida a uma taxa de 3°C/min de 30°C até a temperatura máxima e então foi mantida à temperatura constante por 6 horas, a fim de promover a descarbonatação do  $BaCO_3$  e obter uma reação no Estado Sólido mais completa com o reagente  $TiO_2$ , aferindo maior pureza da fase  $BaTiO_3$  ao pó resultante [23]. O pó de  $BaTiO_3$  obtido via Reação do Estado Sólido será referido como  $BaTiO_3$  [res].

Com base na previsão que o  $ZnO$  pode atuar como aditivo de sinterização [10], foi decidido que este também seria adicionado às amostras do conjunto BaTi. Após a calcinação, foi pesada a massa de pó resultante e, em seguida, foi calculada e pesada a massa de  $ZnO$  correspondente às concentrações de 1% e 2% em mol.

Tabela 6: Massas dos precursores para obtenção do pó das amostras BaTi1% e BaTi2%.

Precursor	Massa (g)	
	BaTi1%	BaTi2%
$BaTiO_3$ [res]	2,55395	2,74547
$ZnO$	0,00900	0,01956

Os pós foram adicionados a potes com tampas herméticas, e a estes potes foram adicionadas 15 esferas de zircônia e aproximadamente 80 ml de etanol anidro em cada, a fim de realizar outra etapa de moagem e homogeneização. Finalizada esta moagem, foi feita outra recuperação das misturas em béqueres distintos e levados à estufa para secagem.

#### 4.1.3 Compactação para sinterização

Todas as amostras receberam o mesmo tratamento para a etapa de compactação. Cada 0,5g de pó pesado foi misturado em um almofariz de ágata (Figura 13a) e foram adicionados aproximadamente 20µl de ácido oleico ( $C_{18}H_{34}O_2$ ), a fim de deflocular as partículas e evitar a formação de placas, e aproximadamente 20µl de PVA ( $C_4H_6O_2$ ), a fim de facilitar a conformação do pó durante a prensagem. Por fim, o conteúdo misturado no almofariz foi adicionado a um pastilhador de 9mm de diâmetro (Figura 13b) e compactado uniaxialmente utilizando uma prensa hidráulica (Figura 13c), a uma pressão de 2 TON. Foi aplicada a pressão a uma taxa de 1 TON/min, mantendo sob esta pressão por 5 minutos.

A Figura 13 demonstra os equipamentos utilizados no processo de compactação.

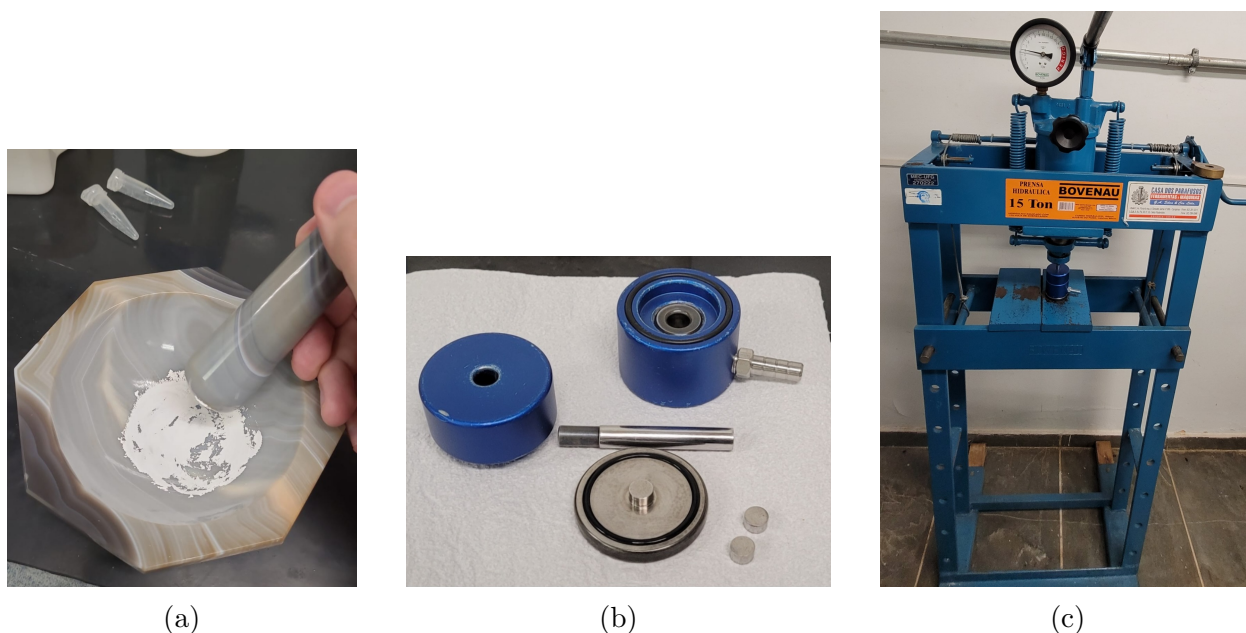


Figura 13: Materiais utilizados para a compactação. (a) Almofariz de ágata; (b) Pastilhador; (c) Prensa hidráulica uniaxial. Marca: Bovenau, modelo: P15000.

#### 4.1.4 Sinterização

Todas as pastilhas receberam o mesmo tratamento para a etapa de sinterização, sendo adicionadas a recipientes de alumina de alta pureza sob atmosfera ambiente e foram aquecidas sob taxa de  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , com um patamar a  $500^{\circ}\text{C}$  por 30 minutos a fim de garantir a degradação completa dos aditivos orgânicos e impedir que estes contaminem as pastilhas finais, e outro a  $1200^{\circ}\text{C}$  por 10 horas. A Figura 14 representa as etapas do tratamento térmico escolhido para sinterizar as amostras.

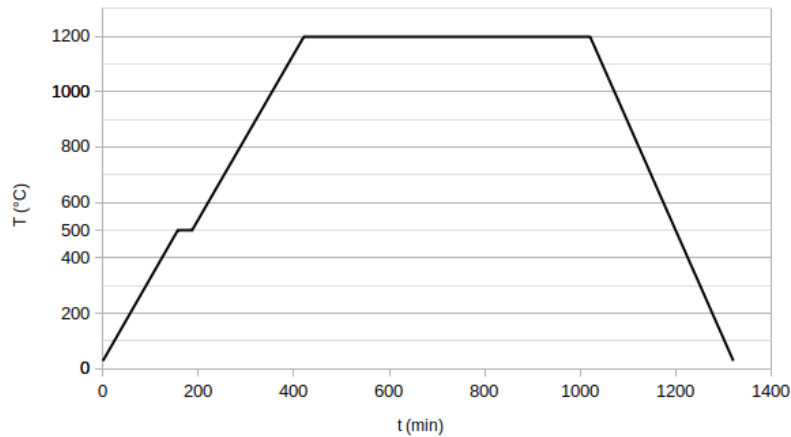


Figura 14: Etapas do tratamento térmico utilizado na sinterização das amostras.

Por fim, a Figura 15 apresenta um resumo das etapas para o processo de síntese das pastilhas para cada tipo de amostra:

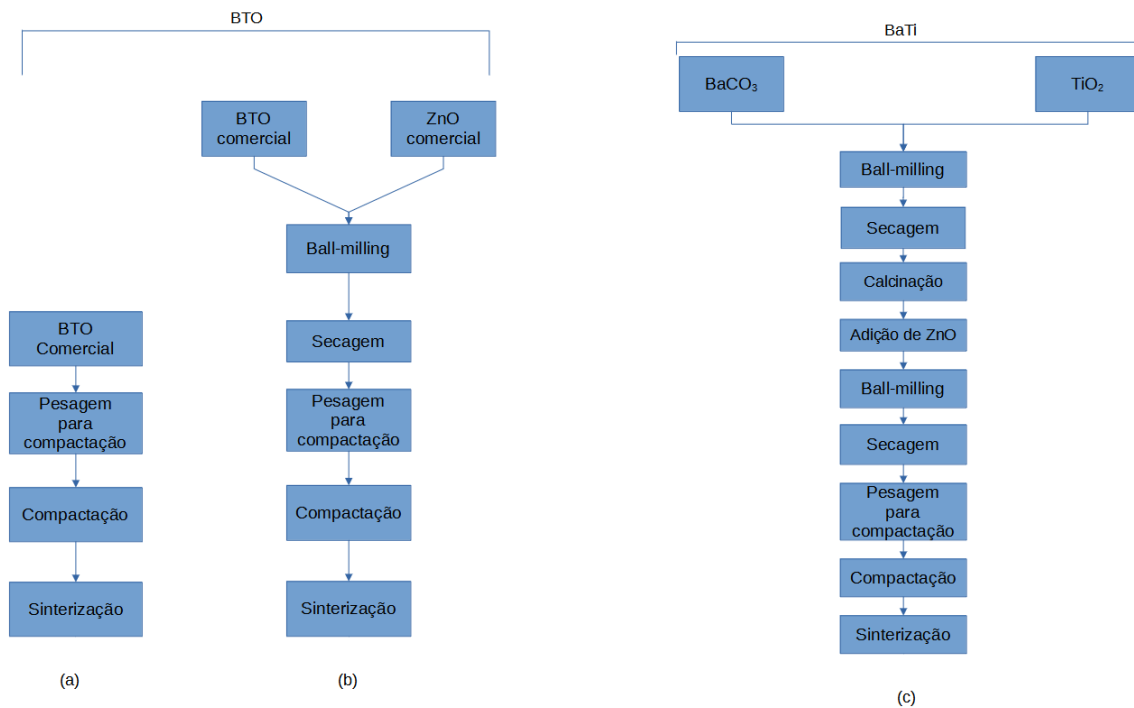


Figura 15: Resumo das rotas de síntese das amostras em estudo. (a) Rota para a amostra de BTO0%; (b) Rota para a amostra de BTO1%; (c) Rota para as amostras de BaTi.

## 4.2 Técnicas de análise e caracterização

Após a etapa de sinterização, considerou-se completa a rota de preparo das amostras. Em seguida, teve início o processo para análise e caracterização das amostras.

### 4.2.1 Método de Arquimedes

O método de Arquimedes foi utilizado para determinar a densidade da pastilha sinterizada e lixada, conforme a Equação 23:

$$\rho_A = \rho_{H_2O} * \frac{m_{seca}}{m_{úmida} - m_{sub}}, \quad (23)$$

onde:

- $\rho_A$  = densidade aparente da pastilha;
- $\rho_{H_2O}$  = densidade da água a 21°C (0,998 g/cm<sup>3</sup>);
- $m_{seca}$  = massa da pastilha seca;
- $m_{úmida}$  = massa da pastilha úmida;
- $m_{sub}$  = massa aparente da pastilha quando submersa.

A partir da Equação 23, é possível calcular a densidade relativa para cada pastilha, conforme a expressão:

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_A}{\rho_{ref}} * 100, \quad (24)$$

onde  $\rho_{ref}$  é o valor de referência para a densidade de cada amostra com sua devida quantidade de ZnO adicionado e  $\rho_{rel}$  é a densidade relativa da pastilha, em porcentagem.

A Figura 16 traz o arranjo experimental do densímetro/balança analítica, com o qual se mediu a massa aparente da pastilha submersa em água:



Figura 16: Densímetro acoplado à balança analítica. Multifunctional Quantum Materials Group, Instituto de Física - UFG

## 4.2.2 Difração de Raios X (DRX)

A difratometria de Raios X foi realizada com objetivo de estudar a estrutura cristalina das amostras, através da verificação da formação de fases ao comparar o difratograma das amostras a uma carta cristalográfica de referência.

Os raios incididos sobre a amostra interagem com os átomos desta, de forma a serem difratados [24], conforme a Figura 17.

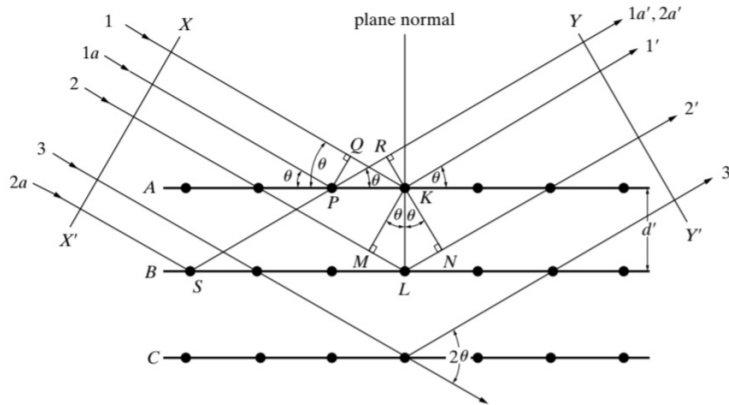


Figura 17: Difração do feixe incidente segundo a geometria Bragg-Brentano. Extraído de *Elements of X-Ray Diffraction* [24].

A condição para que os diferentes raios difratados estejam completamente em fase é conhecida como Lei de Bragg [24]:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta), \quad (25)$$

onde  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  é o espaçamento entre os planos cristalinos e  $\theta$  é o ângulo entre o raio incidente e o plano cristalino.

Também é possível notar que, nos casos onde o ângulo não promove uma diferença inteira do comprimento de onda, os raios espalhados interagem de forma destrutiva e não há a formação de um feixe difratado.

Para a Difração de Raios X (DRX), foi utilizado um difratômetro da marca Shimadzu, modelo *XRD – 6000* com geometria Bragg-Brentano e ânodo de Cobre, exibido na Figura 18.

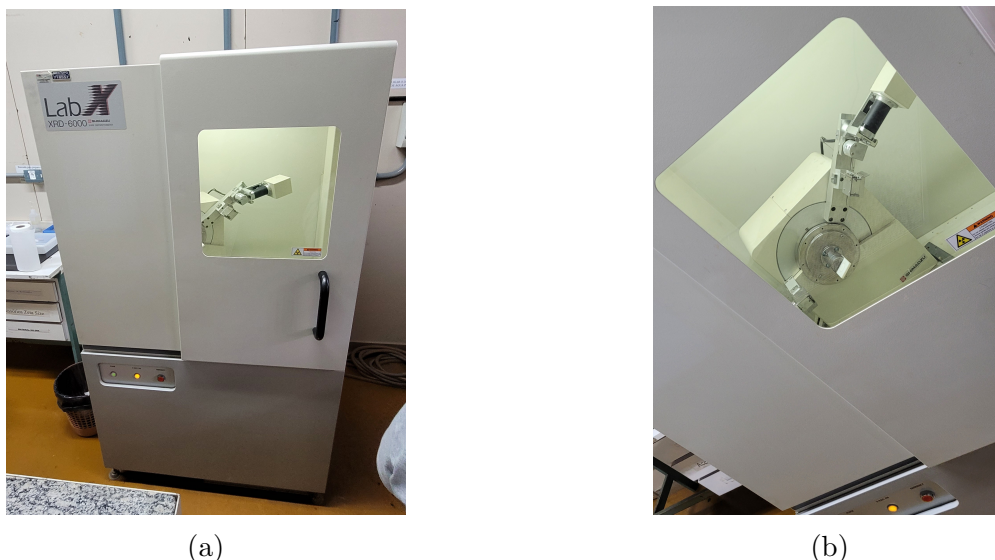


Figura 18: Difratorômetro de Raios X. Marca: Shimadzu, modelo: XRD-6000. Central Analítica, Instituto de Química - UFG (a) Equipamento visto de frente; (b) Geometria entre fonte, amostra e detector.

O equipamento em questão faz uso da geometria Bragg-Brentano, que leva a um movimento de rotação tanto da amostra quanto do detector, em ângulos  $\theta$  e  $2\theta$ , respectivamente.

As amostras foram moídas em um almofariz e adicionadas a um porta amostra, que é levado ao difratômetro. O preparo da amostra é fundamental para obtenção de um bom resultado, sendo desejável uma superfície de amostra plana e homogênea.

Durante a análise, é feita a detecção de fótons por ângulo de difração. A partir da contagem e do ângulo  $2\theta$ , o software gera um difratograma que exhibe picos conforme a lei de Bragg é satisfeita. Foram determinados os ângulos  $20^\circ$  e  $80^\circ$  como os limites da varredura do ângulo  $2\theta$ , e aplicado um *scan* contínuo com velocidade  $2^\circ/min$ , e passo de  $0.02^\circ$ .

Após a coleta dos dados, foi utilizado o programa Xpert High-Score Plus para a identificação da fase cristalina, com varredura do banco de dados ICSD PDF2.

#### 4.2.2.1 Refinamento Rietveld

O refinamento Rietveld é um método de refinamento de estrutura, sendo uma ferramenta utilizada no tratamento e análise dos dados gerados por DRX. A partir deste refinamento, é possível obter informações da estrutura cristalina, tais como o parâmetro de rede, volume da célula unitária e posições atômicas. O método consiste em uma minimização do resíduo  $S$  [25], conforme a Equação 26:

$$S = \sum_i^n \omega_i (y_{o_i} - y_{c_i})^2, \quad (26)$$

onde  $\omega_i$  é um fator de peso para cada intensidade, dado por  $\omega_i = \frac{1}{y_{o_i}}$ ,  $y_{o_i}$  é o valor da intensidade observado pelo equipamento na  $i$ -ésima iteração e  $y_{c_i}$  é o valor de intensidade calculado na  $i$ -ésima iteração.

Também são definidos os fatores  $R_{WP}$  e  $R_{EXP}$  [25], sendo estes parâmetros para avaliação do refinamento e com valores estatisticamente esperados dados pelas Equações 27 e 28:

$$R_{WP} = 100 \left[ \frac{\sum_i^n \omega_i (y_{o_i} - y_{c_i})^2}{\sum_i^n \omega_i y_{o_i}^2} \right] \frac{1}{2}, \quad (27)$$

$$R_{WP} = 100 \left[ \frac{(n - P)}{\sum_i^n \omega_i y_{o_i}^2} \right] \frac{1}{2}, \quad (28)$$

onde  $n$  é o número de  $y_o$  utilizados e  $P$  é a quantidade de parâmetros refinados.

A partir destes, é definida uma grandeza denominada GOF (*goodness of fit*) [25], que indica a qualidade de refinamento, que geralmente deve ser obtido com valores próximos a 1, dada pela Equação 29:

$$GOF = \frac{R_{WP}}{R_{EXP}} = \left[ \frac{\sum_i^n \omega_i (y_{o_i} - y_{c_i})^2}{(n - P)} \right] \frac{1}{2} \quad (29)$$

Foi utilizado o programa GSAS II para fazer este refinamento, utilizando o polinômio de Chebyshev com 9 termos para o ajuste do *background*. Foi utilizada a função *pseudo-Voigt* para ajuste do perfil, que utiliza uma combinação ponderada das componentes Lorentziana e Gaussiana.

### 4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada a fim de verificar se há alguma diferença nas bandas vibracionais das amostras, a depender da rota ou da adição de ZnO. Esta técnica se baseia no fato de que ligações químicas vibram em modos e frequências específicas [26], em níveis de energia bem definidos.

A técnica de espectroscopia FTIR consiste na comparação entre a intensidade do feixe de Infravermelho transmitido através do material e a intensidade do feixe inicial. Nesta técnica, o feixe de infravermelho é policromático, ou seja, todas as frequências no intervalo de infravermelho escolhido incidem sobre a amostra e são detectadas ao mesmo tempo, fato que reduz consideravelmente o tempo de aquisição de dados.

Conforme há a incidência de fótons IR na amostra, estes interagem com os momentos de dipolo elétricos presentes no material. Caso possuam frequência compatível com algum modo vibracional, ou seja, energia compatível com a diferença de energia entre dois níveis vibracionais, o fóton é absorvido [26], conforme demonstrado na Figura 19.

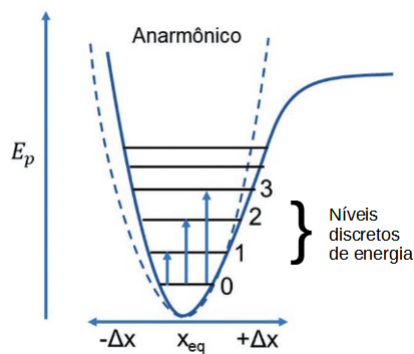


Figura 19: Esquema de transições entre níveis de energia ao absorver um fóton de IR.

Quando ocorre esta interação, os fótons incidentes são absorvidos pela amostra [26] e é momentaneamente promovido o efeito de ressonância, reduzindo a intensidade do feixe transmitido.

Observa-se um modelo esquemático de um espectrofotômetro FTIR na Figura 20:

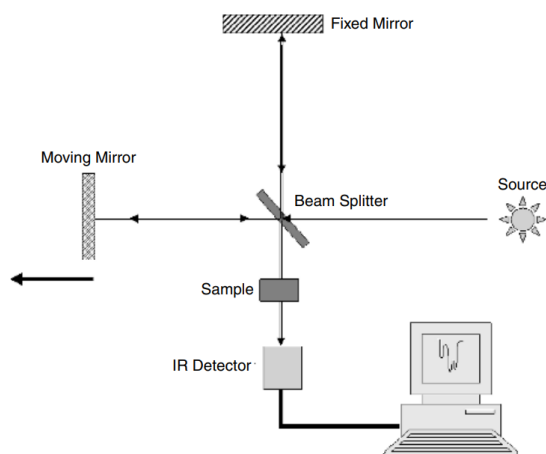


Figura 20: Esquema de funcionamento de um espectrofotômetro de infravermelho. Extraído de *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* [27].

Inicialmente, é necessário obter o espectro branco, utilizando-se uma pastilha de *KBr*. O espectro desta amostra de controle será utilizado como correção no espectro das amostras estudadas. Em seguida, as amostras devem ser adicionadas ao *KBr*, que deve ser na proporção de 1% de amostra em dissolução. Em seguida, são prensadas as pastilhas de *KBr* + amostra, e levadas ao equipamento.

A relação entre as intensidades transmitidas pelas pastilhas de *KBr* + amostras e a pastilha de controle de *KBr* é denominada como Transmitância Relativa (TR). O *software* aplica a Transformada de Fourier sobre o sinal detectado, que contém todos os números de onda de infravermelho em estudo, a fim de separar a intensidade total transmitida pela amostra em relação a cada número de onda que constitui o feixe de incidência. A transformada de Fourier permite levar o espectro de TR do domínio do tempo para o domínio das frequências.

No caso desta análise, foram escolhidos valores de número de onda no intervalo de 4000  $cm^{-1}$  até 380  $cm^{-1}$ .



Figura 21: Espectrofotômetro de infravermelho com Transformada de Fourier. Multifuncional Quantum Materials Group, Instituto de Física - UFG

#### 4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

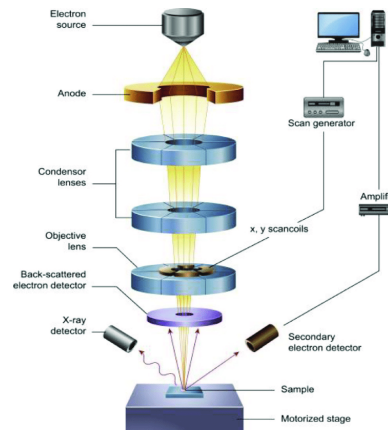
A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura tem como objetivo a caracterização da estrutura da amostra estudada. Esta técnica consiste em acelerar um feixe de elétrons contra a superfície do material, e estes interagem com esta superfície [28] promovendo colisões elásticas, inelásticas e geração de radiação.

- Raios X Bremsstrahlung
- Raios X característicos
- Produção de Elétrons Auger
- Catodoluminescência
- Elétrons retroespalhados
- Elétrons secundários

Dos fenômenos acima, os associados à formação da imagem por MEV são os de elétrons retroespalhados e secundários [28], já para a análise de composição química através de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) são utilizados os Raios X característicos [28].



(a)



(b)

Figura 22: Microscopia Eletrônica de Varredura. (a) Equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura. Marca: Jeol, modelo: JSM-6610. LabMic, Instituto de Física - UFG; (b) Esquema de funcionamento da técnica. Extraído de Application of Nanomaterials in Environmental Improvement [29].

As medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic), localizado no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás. As amostras foram quebradas para a obtenção de fraturas e metalizadas com uma fina camada de ouro (Au), a fim de dissipar elétrons na superfície de interesse e evitar acúmulos que prejudiquem as análises. Foi escolhido observar os detalhes no interior das amostras através das fraturas expostas. Também foi feita uma análise de Espectroscopia por Dispersão de Energia a fim de identificar os elementos nas amostras sinterizadas, bem como suas proporções.

#### 4.2.5 Espectroscopia de Permissividade Dielétrica

Para o estudo e caracterização das propriedades elétricas das pastilhas, foram feitas espectroscopias de Permissividade Dielétrica (PD) à temperatura ambiente. Esta técnica se baseia na aplicação de diferença de potencial alternada sobre a amostra, que interage com o momento de dipolo, induzindo uma polarização alternada no material [30]. Esta polarização alternada gera uma variação na capacitância  $C$  do capacitor com o material, portanto, a capacitância no circuito também varia. Efetivamente, é medida a capacitância do circuito com esta técnica e, com as dimensões da amostra inserida, são calculados os valores de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  através as Equações 10 e 11.

Mantendo em vista este fenômeno, foi utilizada uma ponte RLC de precisão, conectada a um capacitor de placas paralelas de platina. A fim de obter medidas precisas, foi necessário um processo de preparação das amostras, que consiste nas seguintes etapas:

- Nivelamento e polimento das faces das pastilhas, feitos com lixas d'água de carbetto de silício, com granulometria 1000 e 1200, a fim de remover quaisquer defeitos de superfície vindos da sinterização e homogeneizar as superfícies, visando a atenuação/remoção de fenômenos elétricos indesejáveis.
- Pintura de cada face com tinta de prata seguida de secagem em forno mufla a 500 °C

por uma hora, a fim de otimizar o contato elétrico entre a superfície da pastilha e as placas do capacitor.

Observa-se na Figura 23 uma comparação entre a superfície de uma pastilha antes da lixagem e polimento e após este tratamento.



Figura 23: Comparação da pastilha antes e depois da lixagem.(a) Pastilha antes de ser lixada; (b) Pastilha após a lixagem.

Em seguida, as pastilhas foram colocadas entre as placas do capacitor de placas paralelas, e submetidas a um campo elétrico alternado, de diferença de potencial fixo em 1 V, que varreu um intervalo de 20  $Hz$  até 2  $MHz$ .

Observa-se o aparato experimental utilizado para a realização desta técnica na Figura 24.

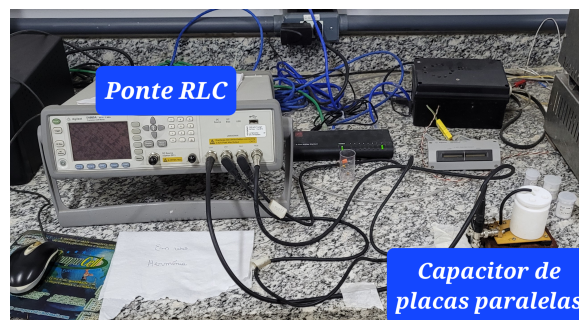


Figura 24: Equipamento de espectroscopia de permissividade dielétrica. Marca: Keysight, modelo: E4980A. Multifunctional Quantum Materials Group, Instituto de Física - UFG

## 5 Resultados

### 5.1 Amostras sinterizadas

A Figura 25 apresenta as amostras na forma de pastilhas cerâmicas obtidas seguindo as rotas propostas.

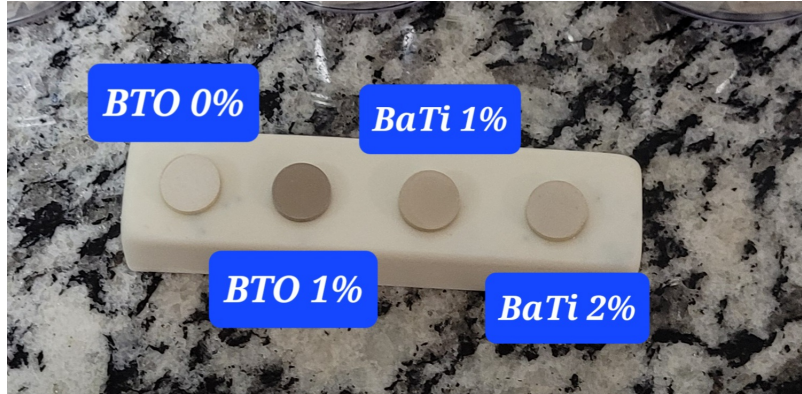


Figura 25: Pastilhas cerâmicas das amostras em estudo.

### 5.2 Método de Arquimedes

Foram calculadas as densidades das pastilhas lixadas, conforme as Equações 23 e 24. Encontram-se na Tabela 7 os valores de densidade aparente e a densidade relativa de cada pastilha preparada, admitindo  $\rho_{ref} = 6,017 \text{ g/cm}^3$  para a amostra BTO0%,  $\rho_{ref} = 6,013 \text{ g/cm}^3$  para as amostra BTO1% e BaTi1% e  $\rho_{ref} = 6,009 \text{ g/cm}^3$  para a amostra BaTi2%, encontradas ao realizar uma média ponderada entre as densidades de  $BaTiO_3$  e  $ZnO$  em suas devidas proporções.

Tabela 7: Densidades das pastilhas

Pastilha	$\rho_A \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{rel} \text{ (\%)}$
BTO0%	$5,3404 \pm 0,0051$	$88,755 \pm 0,085$
BTO1%	$5,683 \pm 0,060$	$94,669 \pm 0,099$
BaTi1%	$4,9073 \pm 0,0044$	$81,611 \pm 0,073$
BaTi2%	$5,385 \pm 0,051$	$89,534 \pm 0,091$

É possível observar menores densidades nas amostras BaTi em comparação com as BTO. Também nota-se que, para ambas as séries de amostras, a adição de  $ZnO$  em geral melhora a densidade em no mínimo 6%.

Comparando os resultados na Tabela 7 obtidos neste trabalho com os apresentados na Tabela 1 na seção 3.3.4, observa-se que, utilizando temperatura máxima de sinterização de  $1200^\circ\text{C}$  e  $ZnO$  como aditivo de sinterização, foram obtidas densificações comparáveis às obtidas utilizando temperaturas mais altas ou pressões elevadas.

### 5.3 Difração de Raios X

Conforme descrito na seção 4.2.2, foram feitas medidas de Difração de Raios X utilizando o método do pó. Inicialmente, foi feita a difração para os pós das amostras sintetizados a partir da Reação no Estado Sólido entre os reagentes  $BaCO_3$  e  $TiO_2$  após a calcinação, a fim de verificar se foi formada a fase  $BaTiO_3$  e se foi formada alguma fase espúria, conforme o difratograma normalizado na Figura 26:

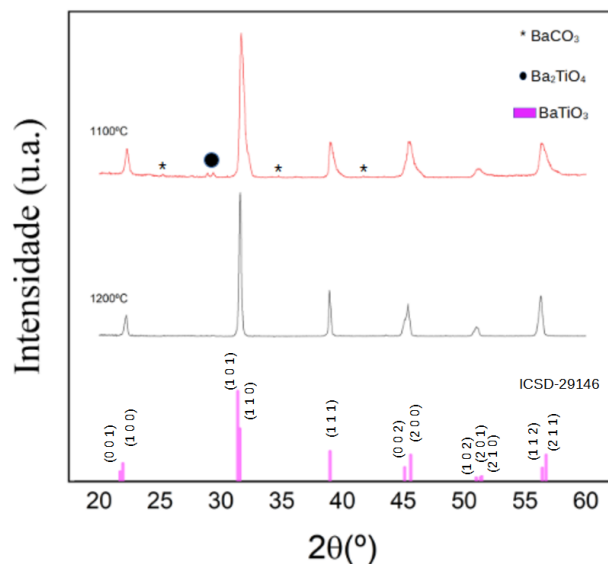


Figura 26: Difratogramas dos pós de  $BaTiO_3$  obtidos via Reação do Estado Sólido ( $BaTiO_3$  res) após calcinação a 1100°C e 1200°C.

Observa-se picos no difratograma da amostra calcinada a 1100°C que não correspondem ao padrão de  $BaTiO_3$  da carta cristalográfica ICSD-29146, de grupo pontual  $P4/mmm$ , sendo estes associados a  $BaCO_3$  residual e  $Ba_2TiO_4$ , indicando que esta temperatura não forneceu energia suficiente para completar a reação de descarbonatação do  $BaCO_3$ . O difratograma da amostra calcinada a 1200°C é compatível com o padrão de  $BaTiO_3$ , demonstrando que foi efetiva esta temperatura na descarbonatação do reagente e evitou a formação de fases espúrias.

Encontram-se na Figura 27 os difratogramas normalizados das amostras sinterizadas, para ambos os conjuntos em estudo (BTO e BaTi).

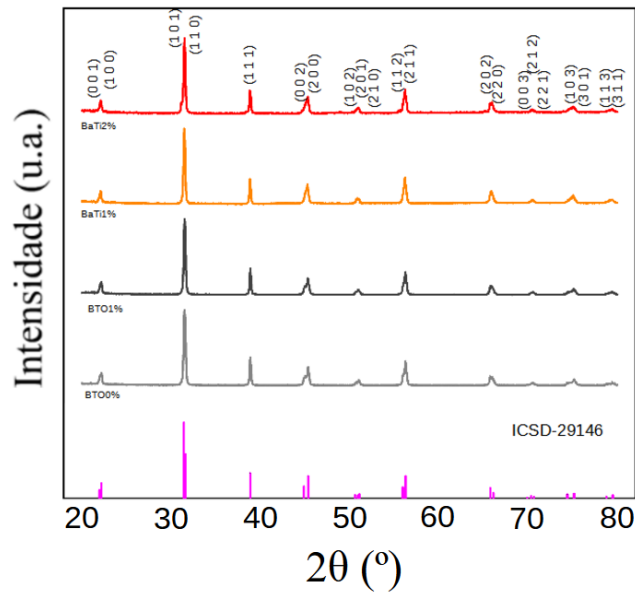


Figura 27: Difratogramas das amostras BTO e BaTi após sinterização.

Os picos apresentados nos difratogramas são compatíveis com os apresentados na carta ICSD-29146, sem a ocorrência de picos extras que indiquem a formação de fases espúrias. Desta forma, é possível observar que foram obtidas cerâmicas de  $BaTiO_3$  em fase cristalina tetragonal e grupo espacial  $P4/mmm$  em todas as amostras e que o aditivo  $ZnO$  não impactou de forma significativa na formação da fase, apenas na densificação.

Os picos estreitos e intensos observados nos difratogramas são compatíveis com amostras na forma de pó com grãos grandes, como esperado para amostras sinterizadas.

### 5.3.1 Refinamento Rietveld

A partir dos difratogramas das amostras, foi feito o Refinamento Rietveld, conforme descrito na seção 4.2.2.1. A Figura 28 demonstra os gráficos resultantes do Refinamento Rietveld, onde os sinais de + azuis indicam os dados experimentais  $I_{real}$ , as linhas verdes indicam os perfis calculados  $I_{calc}$  e as linhas azuis indicam a diferença entre os resultados experimentais e calculados,  $I_{real} - I_{calc}$ .

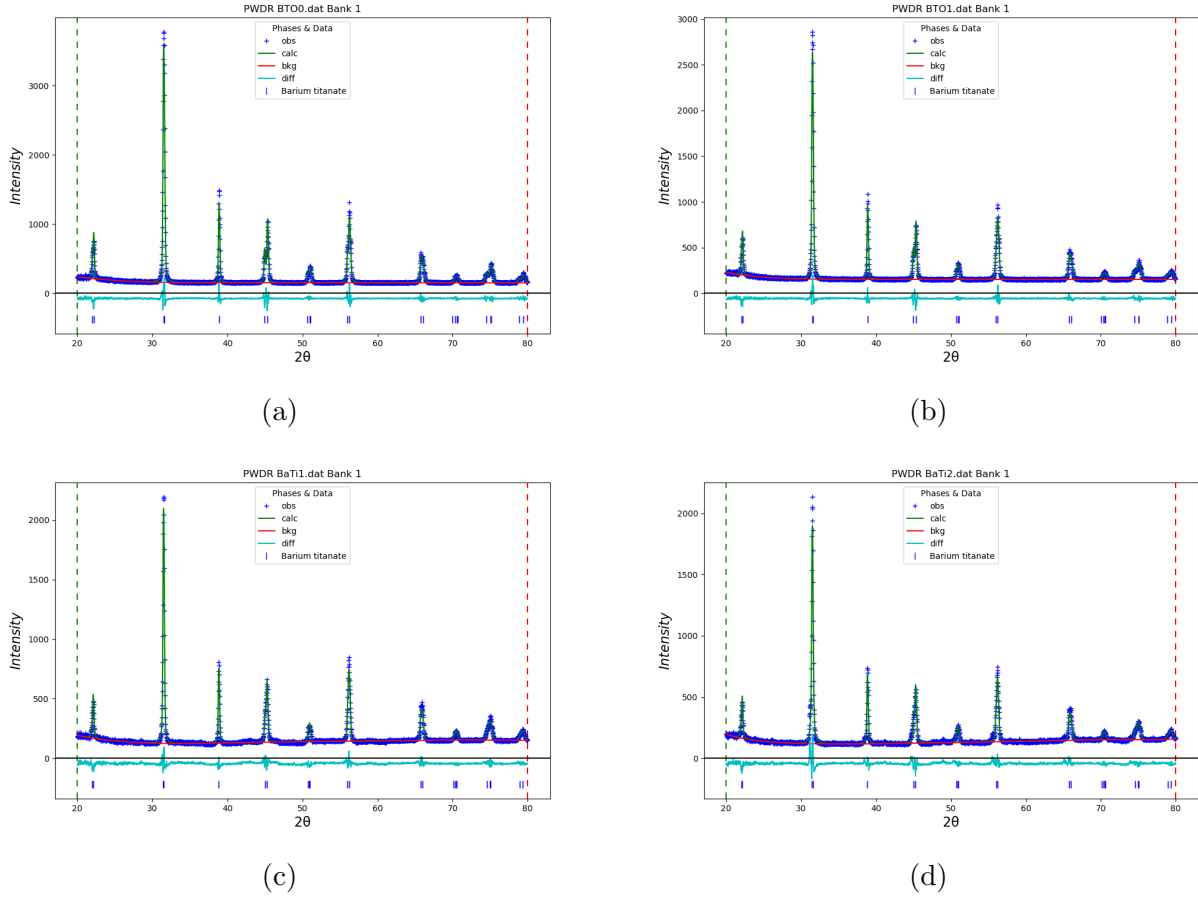


Figura 28: Refinamentos Rietveld das amostras: (a) BTO0%, (b) BTO1%, (c) BaTi1%, (d) BaTi2%.

Os parâmetros obtidos pelo refinamento podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8: Parâmetros obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras.

Parâmetros	BTO0%	BTO1%	BaTi1%	BaTi2%
a ( $\text{Å}$ )	3,99285 (25)	3,99441 (25)	3,99637 (36)	3,99645 (45)
b ( $\text{Å}$ )	3,99285 (25)	3,99441 (25)	3,99637 (36)	3,99645 (45)
c ( $\text{Å}$ )	4,02521 (25)	4,02344 (26)	4,01894 (39)	4,02018 (48)
c/a	1,008	1,007	1,006	1,006
V ( $\text{Å}^3$ )	64,173 (12)	64,195 (12)	64,186 (17)	64,209 (22)
$\rho$ ( $g/cm^3$ )	6,035	6,0329	6,0337	6,0316
GOF	0,82	0,63	0,72	0,87

Os refinamentos foram obtidos com boa qualidade, porém os valores de GOF encontrados, próximos a 1 mas abaixo deste valor, indicam tempo insuficiente de contagem [31], que é devido ao uso de *scan* contínuo no DRX.

Observa-se que, em ambos os conjuntos de amostras, o aumento da quantidade de ZnO levou a um aumento do volume da célula unitária e, conseqüentemente, a densidade da célula unitária foi reduzida. Dado que a densidade do  $ZnO$  é inferior à do  $BaTiO_3$  e sua massa

não é incluída no refinamento, a densidade final da célula unitária pode ser ainda menor. Verifica-se também que a grandeza  $c/a$  é mantida aproximadamente constante, indicando que a adição de  $ZnO$  não causou deformações na rede.

## 5.4 Espectroscopia do Infravermelho (FTIR)

Conforme discutido na seção 4.2.3, foi feita uma análise das amostras com a técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier. Observa-se o espectro de Transmitância Relativa na Figura 29.

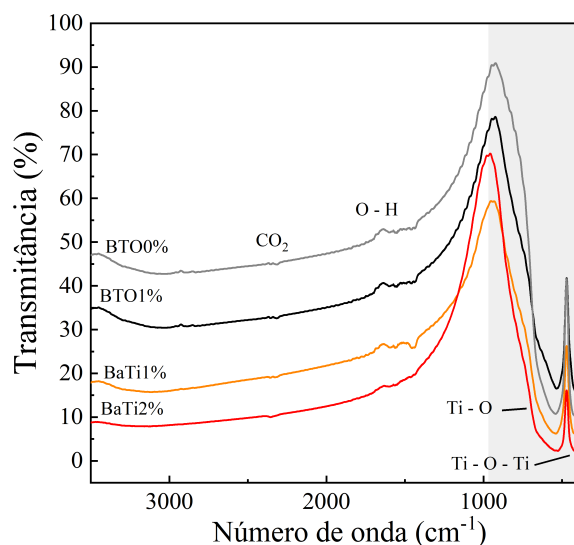


Figura 29: Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier das amostras em estudo.

Observa-se que há uma banda próxima ao número de onda 1600 que está relacionada à ligação O-H, que provavelmente provém de resquícios de umidade durante a medida, dado que o  $KBr$  é altamente higroscópico. Observa-se também valores baixos de transmitância relativa para altos valores de números de onda, que normalmente é associada a dissipação do infravermelho no contorno de grãos grandes, indicando que a quebra e maceração manual em almofariz não foi suficiente para reduzir o tamanho do material até valores menores que o tamanho do grão sinterizado. A região destacada em cinza na Figura 29 pode ser observada com mais detalhes na Figura 30, de forma a ser possível uma análise das bandas associadas ao  $BaTiO_3$ .

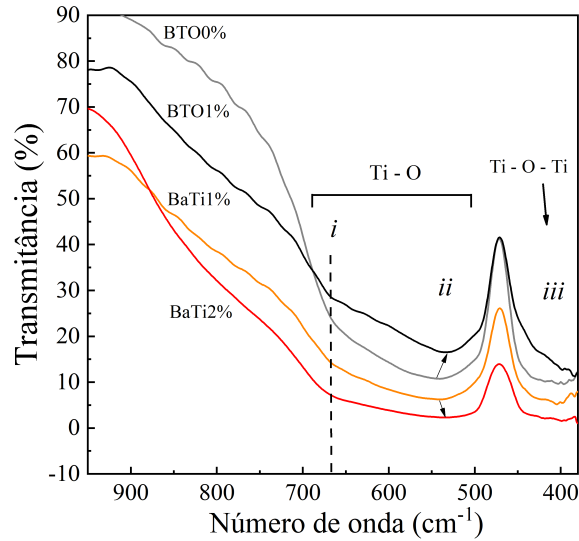


Figura 30: Zoom da região de interesse do resultado.

Observa-se a existência de bandas na região marcada pela ligação  $Ti - O$  [32] [33]. Dadas as limitações da técnica, não é possível observar as duas bandas de forma separada, porém nota-se que a marcada por  $i$  não foi deslocada entre as amostras, enquanto a marcada por  $ii$ , associado ao modo de vibração de deformação axial (*stretching*) [34] [35], foi deslocada para menores números de onda conforme aumentou a quantidade de  $ZnO$  relativamente nas séries BTO e BaTi. O deslocamento de bandas de Infravermelho está associado em geral a processos de dopagem, mudanças no tipo de estrutura cristalina ou ainda à geração de defeitos pontuais do tipo vacâncias ou íons intersticiais nas amostras.

O deslocamento de  $ii$  para uma região de número de onda menor pode estar associado ao aumento de defeitos pontuais na região de intergrãos, sendo estes causados pelo maior contato entre os grãos devido à melhor densificação, conforme esquematizado na Figura 31. Este resultado é compatível com o aumento da densificação das amostras, dado que se é promovido maior contato entre os grãos, a porosidade é reduzida e a densificação aumenta.

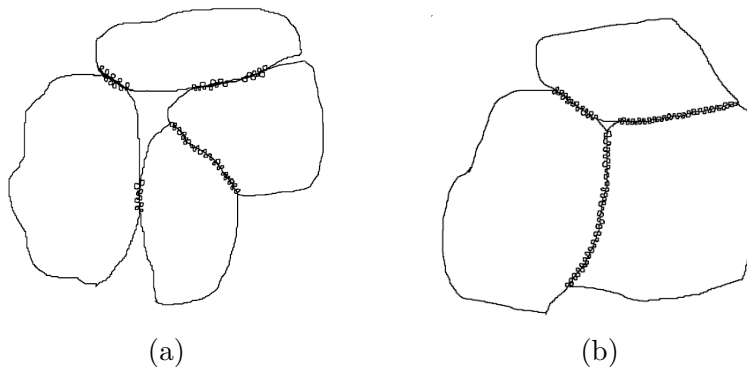


Figura 31: Esquema do aumento da quantidade de defeitos pontuais na região de intergrãos com o aumento da densificação. Fonte: autoria própria.

A banda associada ao modo de flexão da ligação  $Ti - O - Ti$  em  $iii$  [33] encontra-se no limite de detecção do método, sendo assim impossível afirmar se houve alguma alteração por

não ser possível visualizar toda a banda.

Na Tabela 9, observam-se os valores de fundo da banda *ii* das amostras.

Tabela 9: Valores de fundo de banda das amostras

Amostra	Número de onda ( $cm^{-1}$ )
BTO0%	541
BTO1%	531
BaTi1%	540
BaTi2%	533

## 5.5 Microscopia Eletônica de Varredura

Foi feita uma análise das amostras com a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, conforme descrito na seção 4.2.4. Observa-se na Figura 32 as micrografias das amostras sinterizadas, com magnificação de 5000x ao lado esquerdo e 10000x ao lado direito, com aceleração de 15kV.

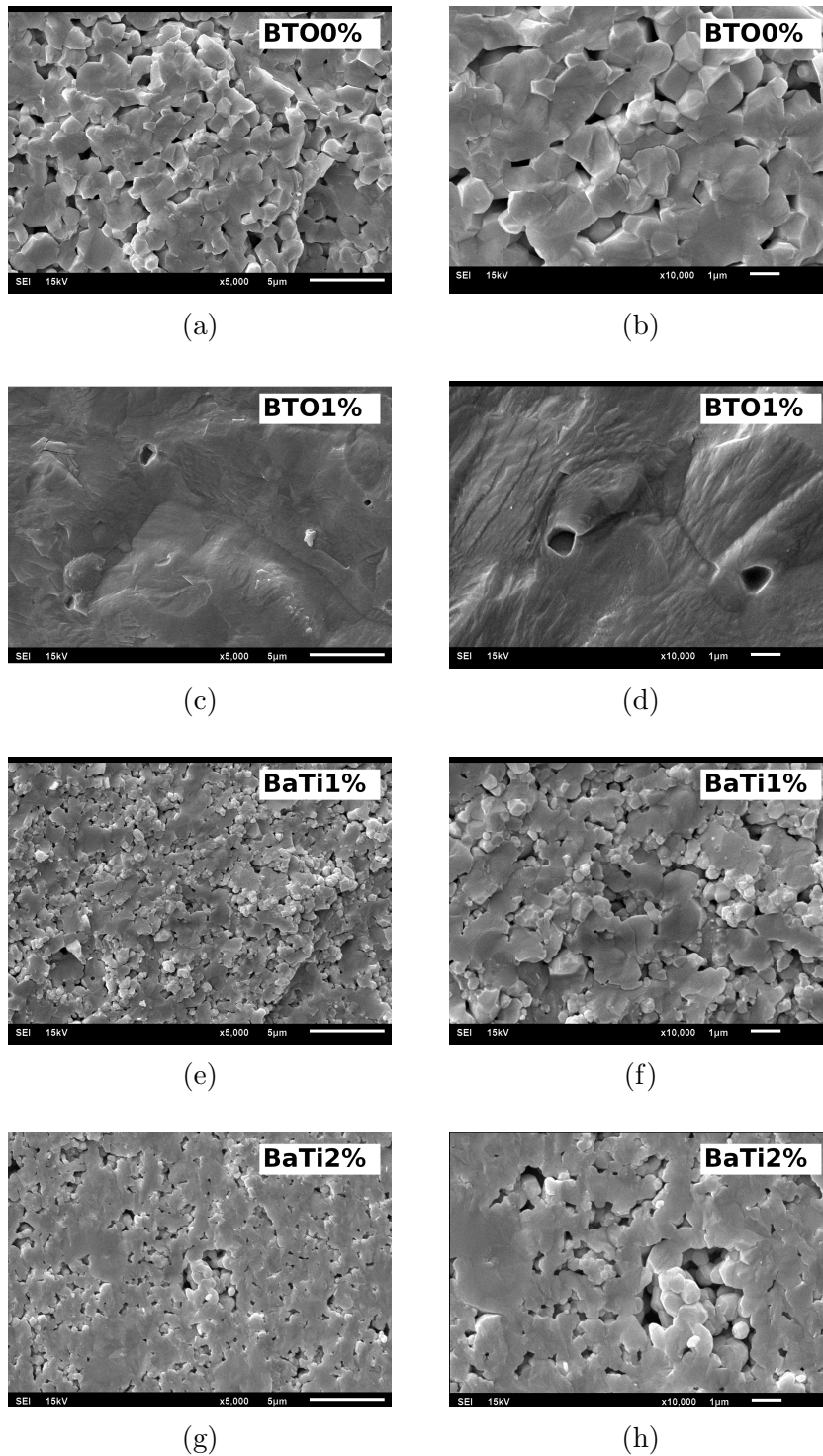


Figura 32: Micrografias das fraturas das amostras. (a) BTO0%, (c) BTO1%, (e) BaTi1% e (g) BaTi2% com magnificação 5000x, (b) BTO0%, (d) BTO1%, (f) BaTi1% e (h) BaTi2% com magnificação 10000x.

As micrografias evidenciam que foi formado corpo cerâmico nas amostras. Observa-se que a adição de  $ZnO$  promoveu a redução da porosidade em ambos os conjuntos de amostras, o que é condizente com os resultados de densificação obtidos pelo método de Arquimedes. Observa-se também que em regiões de baixa densificação nas amostras BaTi é possível ver grãos com dimensões menores que das amostras BTO. Tal observação pode ser explicada

devido ao tamanho médio das partículas, observadas na tabela 2. As partículas de  $TiO_2$  possuem tamanho médio inferior a 100 nm informado pelo fabricante e as partículas  $BaO$  produzidas na descarbonatação do  $BaCO_3$  possuem aproximadamente proporções atômicas [36], enquanto as partículas de  $BaTiO_3$  pelo pó comercial possuem tamanho médio inferior a 3  $\mu m$  informado pelo fabricante. Desta forma, as partículas de  $BaTiO_3$  obtidas por Reação do Estado Sólido podem apresentar tamanhos menores que as do pó comercial, produzindo as diferenças observadas.

Observa-se na Figura 33 os espectros de EDS das amostras em estudo.

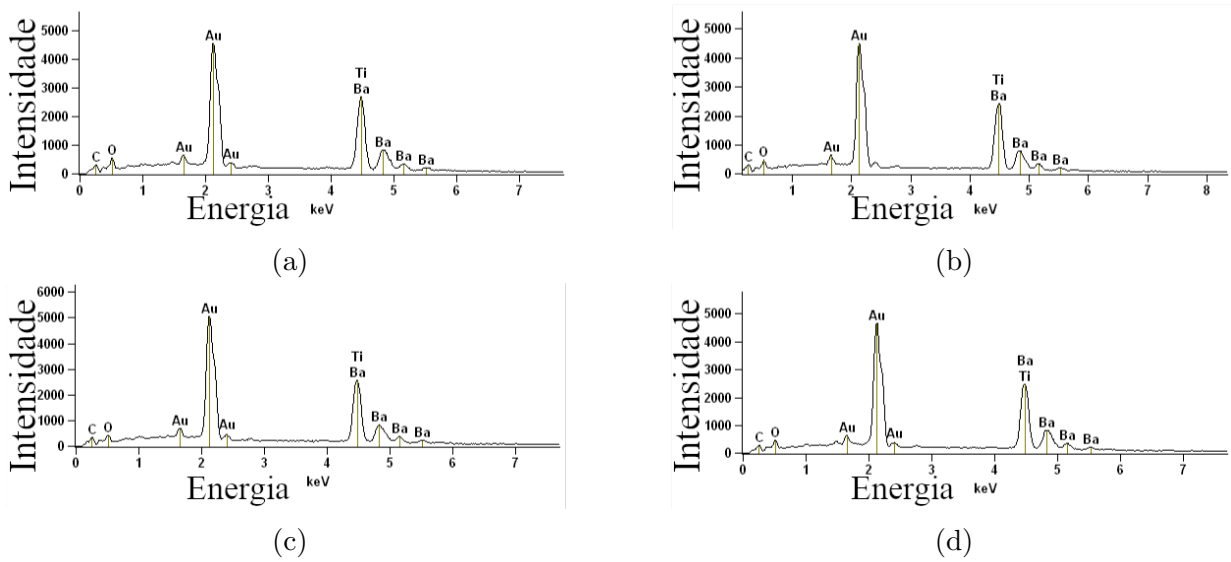


Figura 33: Resultado da análise EDS das amostras em estudo. (a) BTO0% ; (b) BTO1% ; (c) BaTi1% ; (d) BaTi2% .

Nota-se alguns picos característicos para os elementos carbono (C), oxigênio (O), ouro (Au), titânio (Ti) e bário (Ba). A energia dos fótons de Raio X emitidos em suas respectivas linhas de emissão são encontradas na Tabela 10.

Tabela 10: Linha de emissão e energia do fóton de Raio X característico

Elemento	Linha de emissão	Energia (keV)
C	$K_{\alpha 1}$	0,28
O	$K_{\alpha 1}$	0,52
Au	$M_{\alpha 1}$	2,12
Ti	$K_{\alpha 1}$	4,51
	$K_{\alpha 2}$	4,50
Ba	$L_{\alpha 1}$	4,47
	$L_{\alpha 2}$	4,45
	$L_{\beta 1}$	4,83
	$L_{\beta 2}$	5,16
	$L_{\gamma}$	5,53

O pico de carbono é devido à composição da fita utilizada para afixar a amostra no porta amostra. Os picos relacionados ao ouro são devidos à metalização da amostra durante o preparo. Para o elemento Ti somente a transição  $K_{\alpha}$  pode ser observada no espectro, e a transição  $L_{\alpha}$  do Ba coincide em energia com a de Ti, não permitindo uma separação suficiente para análise de porcentagem de composição. Não é observada a existência de picos que indiquem contaminação por outros átomos nas amostras, indicando que foram adequados os métodos empregados na preparação das amostras.

## 5.6 Espectroscopia de Permissividade Dielétrica

Foram medidas as dimensões das pastilhas lixadas utilizando um paquímetro digital, de resolução  $0,01\text{mm}$ , necessárias para a medida de espectroscopia de permissividade elétrica, conforme mostra a Tabela 11.

Tabela 11: Dimensões das pastilhas

Pastilha	Diâmetro (mm)	Altura (mm)
BTO0%	$8,5300 \pm 0,0058$	$1,7300 \pm 0,0058$
BTO1%	$8,2500 \pm 0,0058$	$1,5600 \pm 0,0058$
BaTi1%	$8,3800 \pm 0,0058$	$2,0400 \pm 0,0058$
BaTi2%	$8,5300 \pm 0,0058$	$1,5500 \pm 0,0058$

Encontram-se na Figura 34 os resultados da medida de Permissividade Dielétrica para a parte real ( $\epsilon'$ ), bem como os valores para a frequência de 1 KHz:

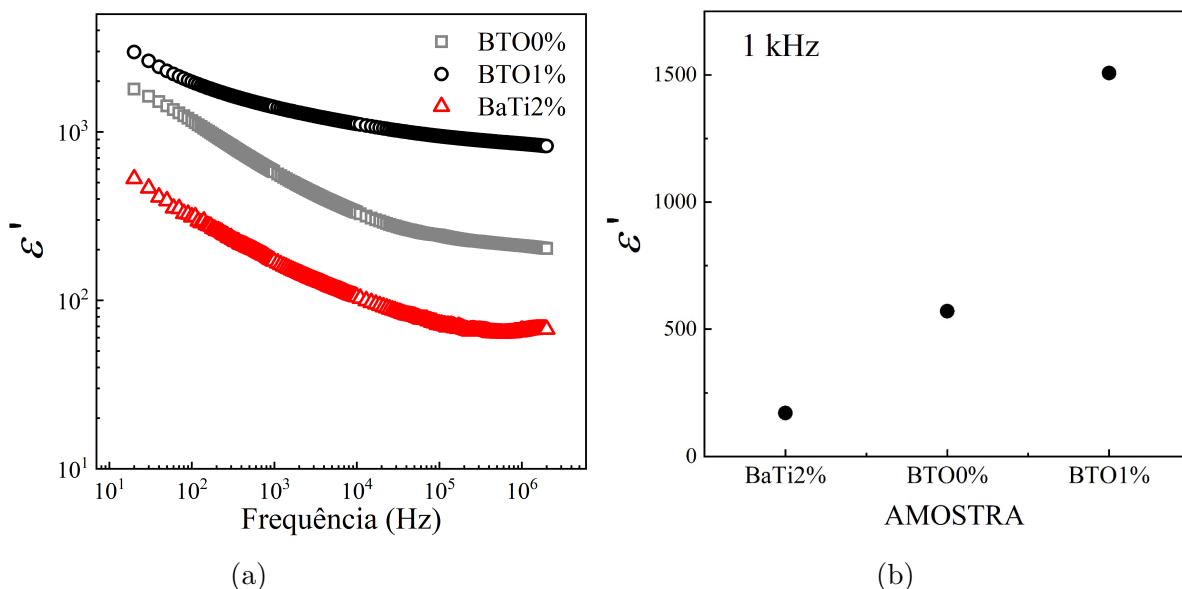


Figura 34: (a) Permissividade Dielétrica Relativa parte real versus frequência para as amostras em estudo; (b) valores de  $\epsilon'$  para as amostras com frequência de 1 KHz.

É comum que valores de  $\epsilon'$  caiam conforme aumenta a frequência do campo elétrico aplicado, dado que este aumento implica menos tempo para a relaxação e repolarização completa do material, diminuindo assim a permissividade.

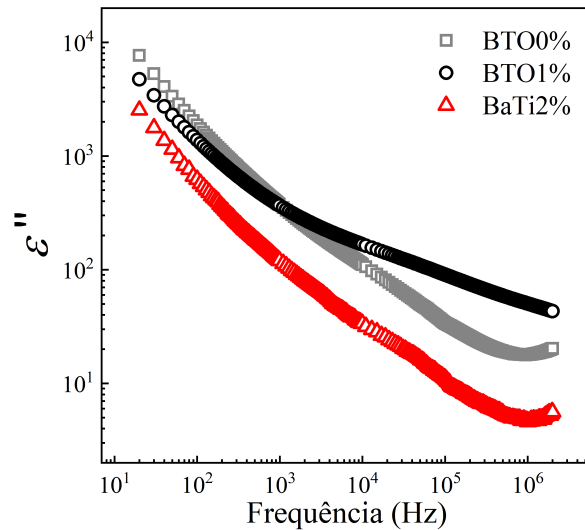


Figura 35: Permissividade Dielétrica Relativa, parte imaginária versus frequência para as amostras em estudo.

Os gráficos de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  estão em escala log-log, a fim de permitir a melhor observação do comportamento da grandeza através de uma ampla faixa de valores.

Percebe-se que a amostra BaTi2% apresenta valores de Permissividade Dielétrica menores que as amostras BTO, enquanto a amostra BTO1% apresenta valores maiores de  $\epsilon'$  que a amostra BTO0%. A amostra BTO1% também apresenta maior estabilidade para  $\epsilon'$  às mais altas frequências.

Na Figura 36, encontra-se o resultado da perda dielétrica ( $tg(\delta)$ ):

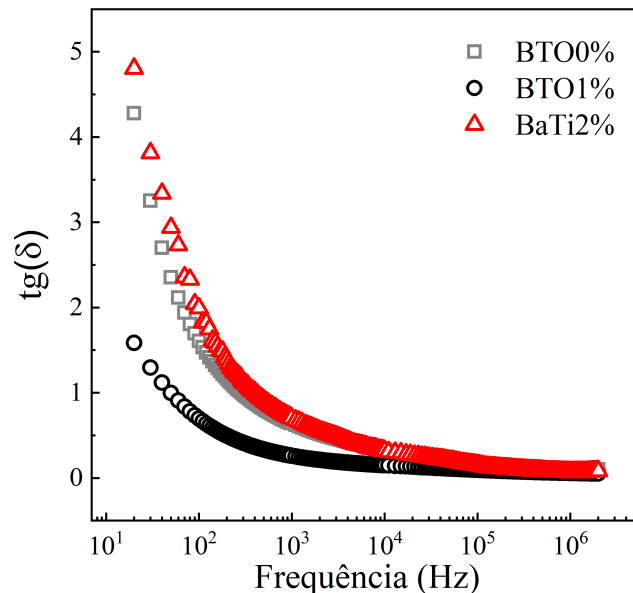


Figura 36: Perda dielétrica.

Altos valores de  $\epsilon''$  e  $tg(\delta)$  na região de baixas frequências estão relacionadas a perdas dielétricas mais intensas nesta região. Estas perdas podem ser associadas à baixa densificação no interior da pastilha, dado que grãos menos coalescidos, indicados pela baixa densidade

relativa e pelos resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura, geralmente dissipam mais energia no interior da pastilha quando comparados a grãos mais compactados, ou seja, uma pastilha com menos porosidade.

Comparando os resultados de BTO0% e BTO1% é possível concluir que o uso de *ZnO* como aditivo de sinterização altera as propriedades elétricas, aumentando o valor de  $\epsilon'$  e reduzindo os valores de  $\epsilon''$ .

O aumento de  $\epsilon'$  e redução de  $tg(\delta)$  estão relacionados com o aumento de densificação, não somente por esta reduzir a porosidade mas também por promover maior geração de defeitos pontuais nas regiões de intergrãos. Conforme apresentado na Figura 31 na Seção 5.4, a maior densificação é acompanhada de maior geração de defeitos pontuais nas regiões de intergrãos, e essas regiões funcionam como barreiras isolantes [37], aumentando assim ainda mais a polarização.

A fim de entender melhor o processo de relaxação dielétrica das amostras, foi feito um ajuste teórico de  $\epsilon'$  segundo os modelos de Debye e Cole-Cole, conforme a Figura 37.

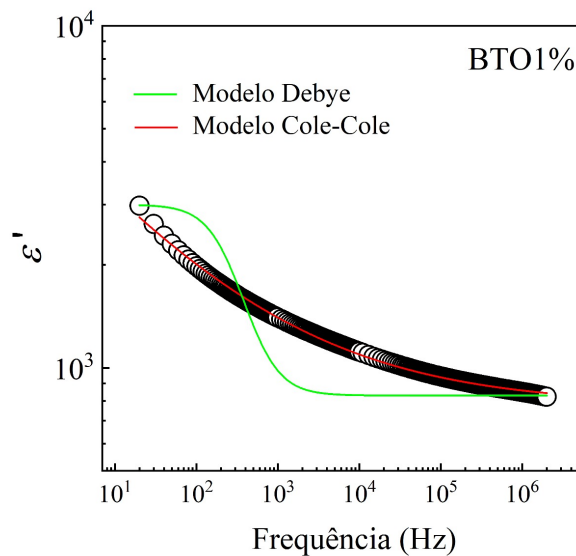


Figura 37: Ajuste dos dados utilizando os modelos de Debye e Cole-Cole.

Observa-se que o modelo de Debye não ajusta corretamente aos dados experimentais, enquanto há um bom ajuste segundo o modelo de Cole-Cole. Desta forma, observa-se que o modelo de Cole-Cole é mais apropriado, e este foi empregado a fim de entender melhor o processo de relaxação dielétrica das amostras, conforme a Figura 38.

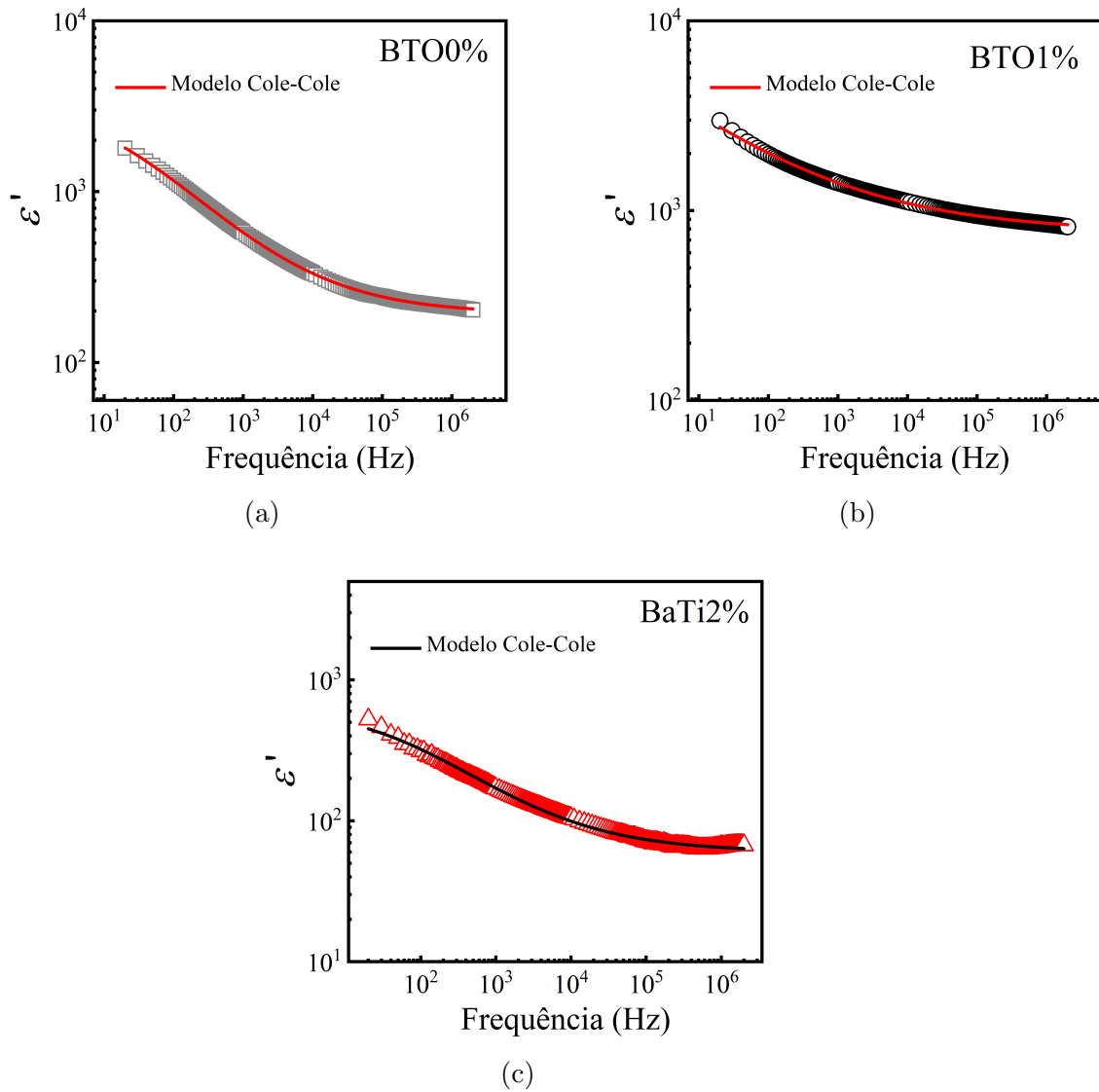


Figura 38: Ajuste das curvas de  $\epsilon'$  segundo o modelo de Cole-Cole. (a) Ajuste da curva da amostra BTO0%; (b) Ajuste da curva da amostra BTO1%; (c) Ajuste da curva da amostra BaTi2%.

Na Tabela 12 se encontram os valores de  $\alpha$  e  $\tau$  obtidos do ajuste.

Tabela 12: Valores de  $\alpha$  e  $\tau$  para as amostras.

Pastilha	$\alpha$	$\tau$ (s)
BTO0%	0,5456 (52)	0,00906 (14)
BTO1%	0,6125 (22)	0,00545 (12)
BaTi2%	0,5586 (38)	0,00447 (80)

O menor tempo de relaxação de BTO1% em comparação a BTO0% explica a maior estabilidade de  $\epsilon'$  em relação à frequência aplicada.

## 6 Conclusões

Foi observado um aumento da densificação das cerâmicas com o aumento de  $ZnO$  utilizando uma temperatura de sinterização menor que a usual, observado nos resultados do método de Arquimedes e na Microscopia Eletrônica de Varredura, obtendo um aumento de densificação de aproximadamente 6% e 8% para as amostras BTO e BaTi respectivamente, assim como densidade relativa máxima de 95% na amostra BTO1%.

As amostras do conjunto BaTi apresentam partículas de tamanhos menores quando comparadas com as amostras do conjunto BTO, resultado evidenciado pela Microscopia Eletrônica de Varredura. Esta diferença pode ser causada pelos diferentes tamanhos dos grãos dos pós antes da sinterização. O tamanho das partículas pode explicar as diferentes densificações observadas entre os conjuntos de amostras estudados.

Através da análise de DRX, foi observada a formação da fase  $BaTiO_3$  em fase tetragonal com grupo pontual  $P4/mmm$  a partir de Reação no Estado Sólido com os precursores  $BaCO_3$  e  $TiO_2$ , calcinados a  $1200^\circ C$ , sem a formação de fases espúrias. A técnica de DRX também não evidenciou a formação de fases espúrias para nenhuma das amostras cerâmicas.

Foi observado, na Espectroscopia de Infravermelho, um possível aumento da quantidade de defeitos pontuais relacionado à maior densificação das amostras. Estes defeitos se localizam preferencialmente na região de intergrãos, podendo atuar como barreiras isolantes, de forma a otimizar a polarização do material, o que justificaria o aumento da permissividade dielétrica com o aumento da densificação observada neste trabalho.

Com base nos resultados obtidos e levando em conta o custo dos reagentes  $BaCO_3$  e  $TiO_2$  em comparação ao custo do pó de  $BaTiO_3$  comercialmente disponível, nota-se que é mais eficiente utilizar o pó comercial para a produção de pastilhas cerâmicas densas.

# Referências Bibliográficas

## Referências

- [1] William D Callister Jr e David G Rethwisch. *Ciência e engenharia de materiais uma introdução, 9 edição*. 2016.
- [2] Haroldo Lhou Hasegawa. “Crescimento de grãos anômalos em titanato de bário”. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, 2004. URL: [https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/763?show=full&locale-attribute=pt\\_BR](https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/763?show=full&locale-attribute=pt_BR).
- [3] Vojislav V Mitic et al. “Influence of rare-earth dopants on barium titanate ceramics microstructure and corresponding electrical properties”. Em: *Journal of the American Ceramic Society* 93.1 (2010), pp. 132–137.
- [4] Gabriel Sá de Sena et al. “Síntese e Caracterização do BaTiO<sub>3</sub> pelo Método da Coprecipitação e Aplicação em Antenas Patch de Microfita”. Em: *Matéria (Rio de Janeiro)* 26 (2022), e13081.
- [5] Ravindra H Upadhyay, Anant P Argekar e Rajendra R Deshmukh. “Characterization, dielectric and electrical behaviour of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles prepared via titanium (IV) triethanolaminato isopropoxide and hydrated barium hydroxide”. Em: *Bulletin of Materials Science* 37 (2014), pp. 481–489.
- [6] T Mazon, CEB Silvério e Antônio Carlos Hernandes. “Preparação e caracterização microestrutural de cerâmicas ferroelétricas de Ba<sub>0,77</sub>Ca<sub>0,23</sub>TiO<sub>3</sub>”. Em: *Cerâmica* 50 (2004), pp. 156–160.
- [7] Preeti Sharma et al. “Structural and dielectric properties of substituted barium titanate ceramics for capacitor applications”. Em: *Ceramics International* 41.10 (2015), pp. 13425–13432.
- [8] Yang Yang et al. “Structure, electrical and dielectric properties of Ca substituted BaTiO<sub>3</sub> ceramics”. Em: *Ceramics International* 44.10 (2018), pp. 11109–11115.
- [9] Kosuke Tsuji et al. “Single step densification of high permittivity BaTiO<sub>3</sub> ceramics at 300 °C”. Em: *Journal of the European Ceramic Society* 40.4 (2020), pp. 1280–1284.
- [10] AC Caballero et al. “ZnO-doped BaTiO<sub>3</sub>: microstructure and electrical properties”. Em: *Journal of the European ceramic society* 17.4 (1997), pp. 513–523.
- [11] Liliam Viana Leonel. “SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS TITANATO DE BÁRIO-FERRITA DE COBALTO PREPARADOS A PARTIR DE MÉTODO SOL-GEL”. Tese de dout. Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.
- [12] Hui Zhang. “A theory for structural phase transitions in BaTiO<sub>3</sub> single crystal and PbZrO<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> solid solution”. Em: *AIP Advances* 3.4 (2013).

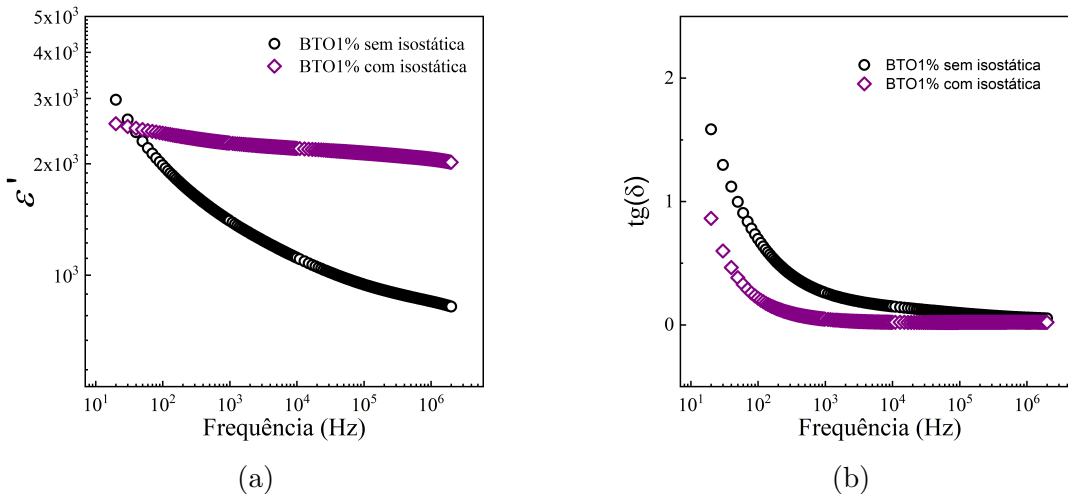
- [13] David J Griffiths. *Introduction to Electrodynamics 4th Edition*. Pearson Education, 2012.
- [14] Anthony J Moulson e John M Herbert. *Electroceramics: materials, properties, applications*. John Wiley & Sons, 2003.
- [15] Peter Debye. “Polar molecules. By P. Debye, Ph. D., Pp. 172. New York: Chemical Catalog Co., Inc., 1929”. Em: *Journal of the Society of Chemical Industry* 48.43 (1929), pp. 1036–1037.
- [16] Kenneth S Cole e Robert H Cole. “Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics”. Em: *The Journal of chemical physics* 9.4 (1941), pp. 341–351.
- [17] Hermann Schmalzried. “Solid-state reactions”. Em: *Treatise on Solid State Chemistry: Volume 4 Reactivity of Solids* (1976), pp. 233–279.
- [18] W David Kingery, Harvey Kent Bowen e Donald R Uhlmann. *Introduction to ceramics*. Vol. 17. John wiley & sons, 1976.
- [19] Vicente Chiaverini. *Metalurgia do pó*. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2001.
- [20] Muhammad Arshad et al. “Fabrication, structure, and frequency-dependent electrical and dielectric properties of Sr-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics”. Em: *Ceramics International* 46.2 (2020), pp. 2238–2246.
- [21] Jia-Ping Ma et al. “Microstructure, dielectric, and energy storage properties of BaTiO<sub>3</sub> ceramics prepared via cold sintering”. Em: *Ceramics International* 44.4 (2018), pp. 4436–4441.
- [22] Long Wu et al. “Dielectric properties of barium titanate ceramics with different materials powder size”. Em: *Ceramics International* 35.3 (2009), pp. 957–960.
- [23] Paola Vieira Alves Silva. *Estudos de sinterização em cerâmicas de titanato de bário*. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica). 2016. URL: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/7285>.
- [24] B. D. Cullity e S. R. Stock. *Elements of X-ray diffraction: Pearson new international edition*. 3<sup>a</sup> ed. Pearson Education, 2013.
- [25] LB McCusker et al. “Rietveld refinement guidelines”. Em: *Journal of Applied Crystallography* 32.1 (1999), pp. 36–50.
- [26] Douglas A Skoog, F James Holler, Timothy A Nieman et al. *Principios de análise instrumental*. Vol. 5. McGraw-Hill Madrid, 2001.
- [27] Jose Solé, Luisa Bausa e Daniel Jaque. *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. John Wiley & Sons, 2005.
- [28] Joseph I Goldstein et al. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2017.

- [29] Ali S. Ali. “Application of Nanomaterials in Environmental Improvement”. Em: mar. de 2020. ISBN: 978-1-78985-228-8. DOI: 10.5772/intechopen.91438.
- [30] Yuriy Poplavko. *Dielectric spectroscopy of electronic materials: Applied Physics of dielectrics*. Woodhead Publishing, 2021.
- [31] RA Young et al. “DBWS-9411—an upgrade of the DBWS\*.\* programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers”. Em: *Journal of Applied Crystallography* 28.3 (1995), pp. 366–367.
- [32] R Ashiri. “Detailed FT-IR spectroscopy characterization and thermal analysis of synthesis of barium titanate nanoscale particles through a newly developed process”. Em: *Vibrational Spectroscopy* 66 (2013), pp. 24–29.
- [33] M Sasani Ghamsari e AR Bahramian. “High transparent sol–gel derived nanostructured TiO<sub>2</sub> thin film”. Em: *Materials Letters* 62.3 (2008), pp. 361–364.
- [34] Dazhi Sun et al. “Investigation on FTIR spectrum of barium titanate ceramics doped with alkali ions”. Em: *Ferroelectrics* 355.1 (2007), pp. 145–148.
- [35] Sonia Kudłacik-Kramarczyk et al. “Mechanochemical synthesis of BaTiO<sub>3</sub> powders and evaluation of their acrylic dispersions”. Em: *Materials* 13.15 (2020), p. 3275.
- [36] Richard C Ropp. *Solid state chemistry*. Elsevier, 2003.
- [37] Karl Willy Wagner. “Erklärung der dielektrischen nachwirkungsvorgänge auf grund maxwellscher vorstellungen”. Em: *Archiv für Elektrotechnik* 2.9 (1914), pp. 371–387.

# Anexo

## A

Foi também realizada uma comparação com resultados de Espectroscopia de Permissividade Dielétrica realizados anteriormente pelo grupo em uma amostra de BTO1%, na qual foi empregada a prensagem isostática (350 MPa) durante a compactação. A densificação da amostra BTO1% com isostática atingiu valor de 98%.



(a) Comparação de  $\epsilon'$  entre as amostras; (b) Comparação de  $tg(\delta)$  entre as amostras.

Figura 39: Comparação das amostras de BTO1% com e sem compressão isostática

Observa-se, para a amostra que foi prensada utilizando também a prensa isostática, que os valores de  $\epsilon'$  se mantêm com menor variação com o aumento da frequência e que  $tg(\delta)$  apresenta valores menores quando comparados com a amostra que não teve a prensagem isostática. Isto indica que a prensagem isostática aumenta a eficiência do processo de sinterização e, como consequência, altera as propriedades elétricas aumentando os valores de  $\epsilon'$  enquanto reduz os valores de perda dielétrica. Portanto, deve ser preferido o uso desta prensagem quando possível.