

INSTITUTO FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA METALÚRGICA

LUCAS DO AMARAL MATTOS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO COMPOSTO BaTiO₃

Vitória

2022

LUCAS DO AMARAL MATTOS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO COMPOSTO BaTiO₃

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenadoria do Curso de Engenharia Metalúrgica do Instituto Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Jaime Alberto Sanchez Caceres

Vitória

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Nilo Peçanha do Instituto Federal do Espírito Santo)

M444s Mattos, Lucas do Amaral.
Síntese e caracterização elétrica do composto BaTiO₃ / Lucas do Amaral Mattos. – 2022.
46 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Jaime Alberto Sanchez Caceres.

Monografia (graduação) – Instituto Federal do Espírito Santo, Coordenadoria de Cursos Superiores em Metalurgia, Curso Superior de Engenharia Metalúrgica, Vitória, 2022.

1. Metalurgia. 2. Dielétricos. 3. Material cerâmico. 4. Sinterização. 5. Resistência de materiais. 6. Engenharia metalúrgica. I. Caceres, Jaime Alberto Sanchez. II. Instituto Federal do Espírito Santo. III. Título.

CDD 21 – 669

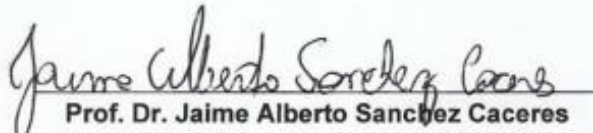
LUCAS DO AMARAL MATTOS

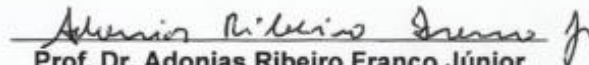
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO COMPOSTO BaTiO₃


Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenadoria do Curso de Engenharia Metalúrgica do Instituto Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Aprovado em 15 de março de 2022.

COMISSÃO EXAMINADORA


Prof. Dr. Jaime Alberto Sanchez Caceres
Instituto Federal do Espírito Santo
(Orientador)


Prof. Dr. Adonias Ribeiro Franco Júnior
Instituto Federal do Espírito Santo


Eng. Me. João Victor Soares Chagas
Universidade Federal do Espírito Santo

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por todas as bênçãos concedidas durante a graduação e por me permitir concluir este trabalho.

Agradeço a minha mãe por ter sido a maior responsável por minha formação até aqui, ela que me incentivou até quando eu não acreditava mais em mim.

A minha irmã, Giovana pelo companheirismo de sempre e por nunca deixar de acreditar no meu potencial.

A minha avó Gilcea e ao meu avô Ney, por sempre apoiarem os meus estudos e por me mostrarem como eu gostaria de ser.

Aos meus familiares agradeço por todos os momentos juntos, e pela confiança.

Aos amigos que sempre estiveram ao meu lado, nos bons e maus momentos, e pelas inúmeras lembranças que vocês me deram dentro e fora de sala por toda a graduação.

Agradeço ao Professor Doutor Jaime pela confiança no meu trabalho, pela oportunidade de finalizar esse ciclo e pela orientação no TCC, serei eternamente grato por isso.

Ao corpo docente do IFES por todo conhecimento transmitido até a conclusão do curso.

Agradeço aos colegas de graduação e a todos àqueles que de mesmo indiretamente contribuíram para que eu chegasse aqui.

A todos, meu muito obrigado!

RESUMO

Neste trabalho, vamos nos aprofundar no mundo das cerâmicas avançadas, tratando especificamente do BaTiO_3 , com o propósito de estudar as suas propriedades dielétricas, incluindo identificar a presença de anomalias dielétricas de origem desconhecida. Primeiramente, foram preparadas amostras de titanato de bário por meio de uma sinterização por solução líquida de pós precursores, também conhecido como método Pechini. Após isso foi feita a calcinação deste primeiro produto a 600°C por 2h, os pós compactados foram sinterizados há 1150°C . Subseqüentemente, foram as amostras foram analisadas as microestruturalmente, aplicando as técnicas da difração de raios X, e observando imagens obtidas por um microscópio de varredura eletrônica (MEV), além de um estudo, das propriedades dielétricas do material, por meio da espectroscopia de impedância. Destas análises e caracterizações, concluiu-se que a obtenção de materiais cerâmicos pelo método pechini é completamente viável e satisfatório, com tamanhos de grãos médio de 0,8 nm. Ao se observar a caracterização dielétrica, a resposta do BaTiO_3 obedeceu o cumprimento da lei de Curie-Weiss, típica de ferroelétricos, em sua grande maioria, a exceção a essa lei se caracterizou como um evento de uma anomalia dielétrica, que foi observada em maior intensidade para materiais em altas temperaturas e baixas frequências, essa anomalia já foi registrada em outros trabalhos similares. As causas desta anomalia e o que a qualificam podem ser investigadas em trabalhos futuros.

Palavras Chaves: BaTiO_3 , Cerâmicas ferroelétricas, Propriedades dielétricas, Propriedades Paramagnéticas, Anomalias dielétricas, Espectroscopia de impedância.

ABSTRACT

In this work, we will delve into the world of advanced ceramics, dealing specifically with the compound BaTiO₃, with the purpose of studying its dielectric properties, including identifying the presence of a dielectric anomaly of unknown origin. First, barium titanate samples were prepped by liquid solution sintering using precursor powders, also known as the *Pechini* method. Then, this first product was calcined at 600°C for 2 hours, the compacted powders were then sintered at 1150°C. Subsequently, the samples were analyzed microstructurally, by applying X-ray diffraction techniques, and by observing images obtained by a scanning electron microscope (SEM). There was also a study of the dielectric properties of the material made by impedance spectroscopy. From these analyses and characterizations, it was concluded that obtaining ceramic materials by the *Pechini* method is completely feasible and satisfactory, with average grain sizes of 0,8 nm. When observing the dielectric characterization, the response of BaTiO₃ obeyed the Curie-Weiss law, typical of ferroelectrics, in its great majority. The only exception was called an event of a dielectric anomaly, which was observed in greater intensity for materials at high temperatures and low frequencies, this anomaly has already been recorded in other similar works. The causes of this anomaly should be investigated in future work.

Key words: BaTiO₃, Ferroelectric, Dielectric Properties, Paraelectric Properties, Dielectric Anomalies, Impedance Spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1- Curva de histerese ferroelétrica para materiais ferroelétricos..... | 10 |
| Figura 2 – Variação da constante dielétrica em função da temperatura..... | 12 |
| Figura 3 – Representação da estrutura cristalina do BaTiO ₃ | 14 |
| Figura 4 – Mudança de direção do vetor de polarização | 15 |
| Figura 5 – Representação dos diferentes mecanismos de polarização..... | 17 |
| Figura 6 – Modelo <i>Brick-Layer</i> | 19 |
| Figura 7 – Representação do Modelo <i>Brick-Layer</i> como circuitos elétricos..... | 21 |
| Figura 8 – Espectroscopia de impedância de uma cerâmica de CeO ₂ dopada..... | 22 |
| Figura 9 – Mecanismo de sinterização sólida entre dois grãos..... | 25 |
| Figura 10 – Diagrama de fases para o sistema BaO+TiO ₂ | 26 |
| Figura 11 – Fluxograma do processo de preparação das amostras..... | 28 |
| Figura 12 – Imagem da amostra de BaTiO ₃ obtida por meio de um (MEV)..... | 33 |
| Figura 13 – Difratoograma de Raio X do material sinterizado | 34 |
| Figura 14 – Imagem da amostra sinterizada obtida por um MEV | 35 |
| Figura 15 – Gráfico de permissividade elétrica por temperatura..... | 36 |
| Figura 16 – Gráfico demonstrando as temperaturas T _c e T _{cw} | 37 |
| Figura 17 - Anomalia dielétrica observada sob o efeito de diversas frequências..... | 38 |
| Figura 18 - Anomalia dielétrica observada sob o efeito de diversas frequências..... | 39 |

SUMÁRIO

| | |
|-----------------------------------------------------------|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 7 |
| 1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 8 |
| 2. REFERENCIAL TEÓRICO..... | 9 |
| 2.1 PROPRIEDADES DIELÉTRICAS..... | 9 |
| 2.2 MATERIAIS FERROELÉTRICOS..... | 10 |
| 2.3 TEMPERATURA DE <i>CURIE-WEIS</i> | 12 |
| 2.4 ESTRUTURA UNITÁRIA..... | 14 |
| 2.5 MECANISMOS DE POLARIZAÇÃO..... | 17 |
| 2.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA..... | 19 |
| 2.6.1 Modelo <i>Brick-Layer</i>..... | 19 |
| 2.7 SINTERIZAÇÃO E MÉTODO PECHINI..... | 23 |
| 2.8 SISTEMA BaO-TiO ₂ | 26 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 28 |
| 3.1 PREPARAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS..... | 28 |
| 3.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X..... | 30 |
| 3.3 MEDIDAS E DENSIDADES DE MATERIAIS..... | 30 |
| 3.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA..... | 31 |
| 4. DISCUSSÃO E RESULTADOS..... | 32 |
| 4.1 ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS..... | 32 |
| 4.2 TEMPERATURA DE CURIE E TEMPERATURA DE CURIE-WEIS..... | 36 |
| 4.3 ANOMALIA DIELÉTRICA..... | 38 |
| 5. CONCLUSÃO..... | 41 |

1. INTRODUÇÃO

Os materiais ferroelétricos são uma classe de cerâmicas avançadas que tem visto sua importância gradativamente subir, e por ainda se existir um *gap* de conhecimento grande sobre seu verdadeiro potencial e sua capacidade de aplicação, eles vêm sendo o motivo de muitos trabalhos científicos realizados nos últimos anos.

Por definição os materiais ferroelétricos possuem um alto valor de permissividade elétrica, por isso sua principal aplicação é como um Capacitor elétrico. No entanto por apresentar um mecanismo similar aos materiais Piezoelétricos tradicionais e uma distinta alteração de propriedades elétricas com a mudança de fases, também ocorre seu uso em transdutores eletromecânicos.

O BaTiO_3 foi o primeiro material cerâmico ferroelétrico descoberto, apresentando uma estrutura cúbica do tipo perovskita acima de $125\text{ }^\circ\text{C}$. Também apresenta uma variação na permissividade elétrica em suas mudanças de fase, alterando bastante a sua condutibilidade. Atualmente já são conhecidos muitos outros materiais ferroelétricos com diferentes estruturas e componentes. O titanato de bário geralmente apresenta propriedades físicas inferiores a outros compostos, fazendo assim que ocorram diversas pesquisas que analisam os componentes estruturais das amostras produzidas a partir desse composto, visando assim melhorar as propriedades físicas das amostras de BaTiO_3 . (BAIJU, 2022).

1.1 OBJETIVOS

O principal objetivo do trabalho é a caracterização física e elétrica do composto BaTiO_3 utilizando como base teórica e experimental a espectroscopia de impedância. Por meio desta análise se espera conseguir determinar experimentalmente a *temperatura de Curie* (T_c) e a *temperatura de Curie-Weiss* (T_{cw}).

Também ocorrerá um estudo sobre a forma de se produzir as amostras, se explorando um método de sinterização por solução sólida. Vamos observar as características estruturais dos pós de BaTiO_3 analisando imagens fornecidas por um microscópio eletrônico de varredura e fazendo estudos sobre a densidade do material obtido.

Além disso se espera realizar um estudo com um maior enfoque na grandeza conhecida como permissividade elétrica, que é de suma importância quando se trata de materiais ferroelétricos, como é o caso do BaTiO_3 , para se verificar como ela obedece a lei de Curie-Weiss, relacionadas as temperaturas citadas anteriormente. Se esperando um desvio nos valores esperados, constituindo-se em uma anomalia dielétrica, como relatada pela literatura referente.

2. REFERÊNCIAL TEÓRICO.

2.1 PROPRIEDADES DIELÉTRICAS

Os materiais dielétricos se diferenciam dos demais por possuírem uma banda de energia proibida, ou popularmente *gap*, que separa a camada de valência da camada por onde os elétrons são conduzidos. Com isso, o *gap* vai fazer com que esses materiais sejam altamente resistivos podendo ser usados como isolantes elétricos.

Estes materiais ao serem submetidos a um campo elétrico suficientemente forte (acima de sua rigidez elétrica) vai poder oferecer um fluxo de corrente elétrica, e justamente por apresentar estes dois estados que os dielétricos são usados como capacitores. (ANDRADE, 2019).

Os dielétricos podem ser divididos em dois grupos distintos: No primeiro grupo conhecido como dielétricos apolares, a polarização é induzida quando o campo elétrico promove separação dos centros de carga positivas e negativas, formando assim dipolos elétricos. Este processo é denominado de polarização induzida.

No segundo grupo conhecido por dielétricos polares ou dielétricos dipolares, neste grupo os materiais já possuem dipolos permanentes que são orientados ao acaso do campo elétrico. Este segundo processo recebe o nome de polarização de orientação. Os dielétricos polares possuem valores um potencial de polarização muito maior que os apolares. (ATKINS, 2012).

2.2 MATERIAIS FERROELÉTRICOS

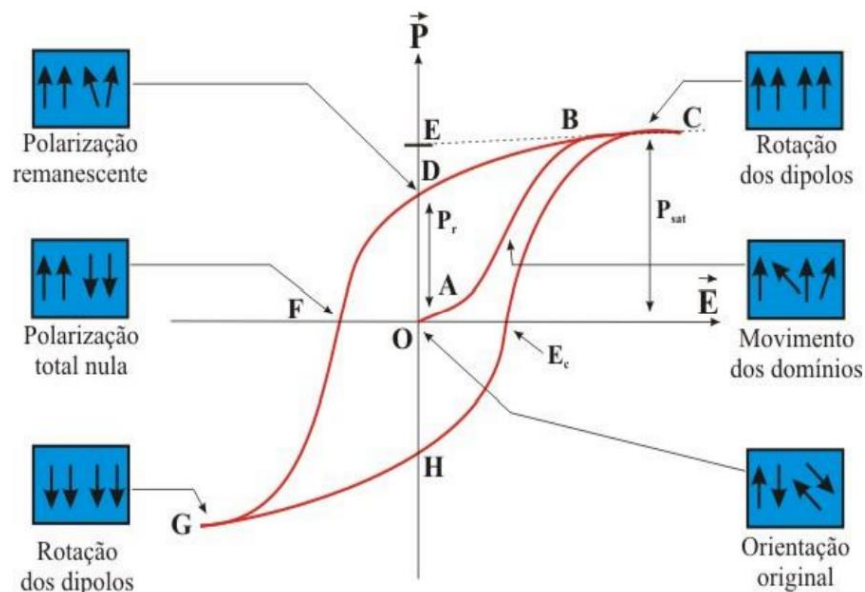
Existe um grupo especial de materiais que não obedecem a linearidade entre P e E.

$$P = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)E$$

Estes são os chamados materiais ferroelétricos. Do ponto de vista microscópico, eles podem ser considerados polares, mas como diferencial apresentam inerentemente um arranjo diferencial de vetores em regiões conhecidas como domínios ferroelétricos. Assim, o material apresenta uma polarização não nula, mesmo quando não há um campo elétrico exercido.

Estes domínios ferroelétricos, no entanto, podem ser reorientados com a aplicação de um campo elétrico externo, no que é conhecido como polarização de reorientação. Como resultado dela, os materiais ferroelétricos têm como característica apresentar uma curva chamada de histerese ferroelétrica, na dependência de P e E. (UCHINO 2010)

Figura 1- Curva de histerese ferroelétrica para materiais ferroelétricos.



Fonte: Araújo (2014)

Na figura 1 percebemos como que os domínios ferroelétricos vão influenciar na polarização por um campo elétrico. Quando o alinhamento dos domínios é máximo (ponto C) se atinge o maior valor de polarização, também conhecida como polarização

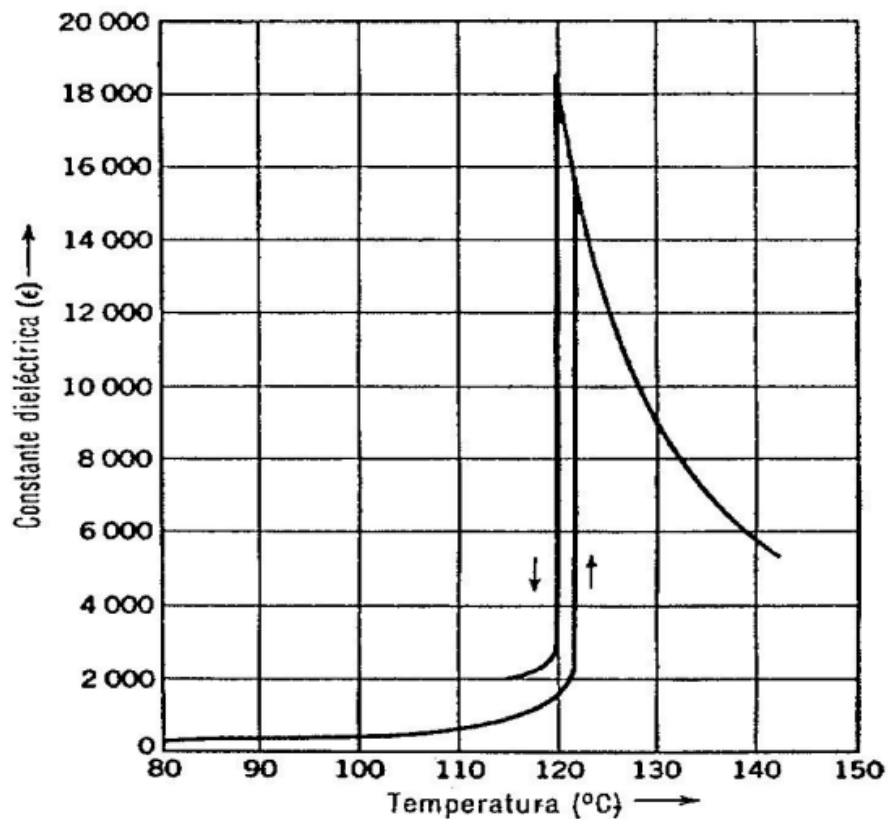
de saturação (P_s). Ao reduzir o campo elétrico a um valor nulo, ainda vamos ter um valor de polarização remanescente (P_r).

Ao inverter o campo a polarização chega a zero, sendo o campo necessário para anulá-la denominado campo coercitivo (E_c). Se continuarmos a aumentar este campo invertido vamos chegar novamente em um ponto de saturação, podendo desinvertê-lo. Vale lembrar que os valores da polarização de saturação serão extremamente altos ao ser comparados com outros materiais, por conta da presença dos domínios ferroelétricos. (QUIZME 2020)

2.3 TEMPERATURA DE CURIE-WEISS

Uma característica dos materiais ferroelétricos é a de apresentar uma dependência de ϵ que ocorre em uma temperatura conhecida como temperatura de Curie (T_c). Acima desta temperatura, a ferroeletricidade dos materiais desaparece, sendo esta temperatura característica de cada material.

Figura 2 – Variação da constante dielétrica em função da temperatura.



Fonte: Nunes (2009)

A temperatura de Curie demonstra na verdade uma transição de fase de ferroelétrica ($T < T_c$) para a paraelétrica ($T > T_c$).

Na fase paraelétrica ainda ocorre um decréscimo da permissividade elétrica do material à medida que a temperatura continua a crescer, seguindo a lei de Curie-Weiss:

$$\varepsilon = A/(T - T_{cw})$$

Onde A é a constante de Curie e T_{cw} a Temperatura de Curie-Weiss. A T_{cw} é obtida experimentalmente por meio de uma extrapolação do gráfico 1/ε x T. (vide figura 2).

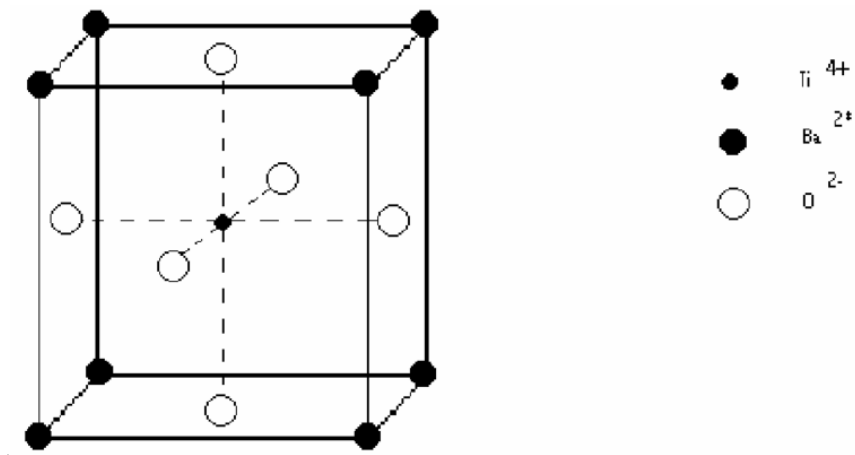
De acordo com a teoria termodinâmica de transição de fases, a transição ferroelétrica-paraelétrica pode ser classificada em primeira ordem e segunda ordem. Na primeira ordem a *temperatura de Curie-Weiss* é maior que a *temperatura de Curie*, esse é o caso do BaTiO₃, como demonstrado pela figura 2. Nos casos de transição de segunda ordem, T_{cw}=T_c.

2.4 ESTRUTURA UNITÁRIA

Muitos dos materiais ferroelétricos estudados pela literatura científica têm a fórmula química geral ABO_3 , como é o caso do $BaTiO_3$, estudado neste trabalho. Esses materiais possuem a estrutura do tipo perovskita a temperatura ambiente. Onde os Cátions “A” formam os vértices da estrutura cristalina, os cátions de O estão nos centros das faces e o Cátion “B” no centro do cubo.

Como podemos ver na figura abaixo.

Figura 3 – Representação da estrutura cristalina do $BaTiO_3$.



Fonte: Pinheiro (2010)

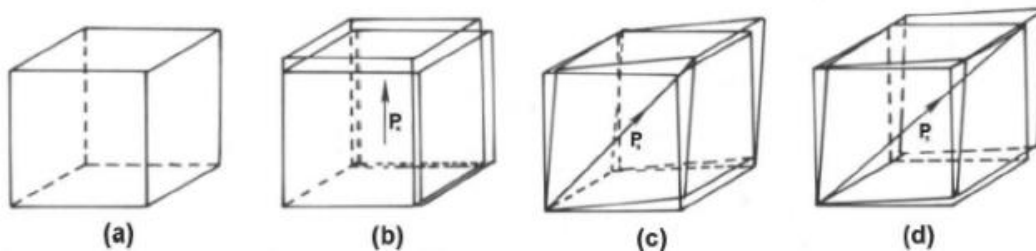
Outros componentes com essa mesma estrutura são: $SrTiO_3$, $PbTiO_3$, $CaTiO_3$, $BaZrO_3$. A estrutura simples do tipo Perovskita permite uma alta permissividade elétrica relativa e altas temperaturas de transição. O $BaTiO_3$ vai apresentar essa estrutura em sua fase paraelétrica, e possui uma peculiaridade em relação aos outros compostos. (MANGALAM ET. AL 2009).

Ao se reduzir a temperatura do cristal, vai ocorrer um deslocamento do cátion Ti^{4+} , transformando toda a microestrutura em tetragonal não centrossimétrica. Essa mudança vai ser o que acarreta a presença da ferroeletricidade que o $BaTiO_3$ vai apresentar em temperaturas abaixo da *temperatura de Curie*. Essa fase ferroelétrica vai ter uma

polarização espontânea na direção do deslocamento do íon pela célula unitária. (PINHEIRO, 2010)

Além dessa, o BaTiO_3 vai apresentar outras transições de fase. Elas vão ocorrer em diferentes temperaturas alterando intrinsecamente a estrutura celular do composto. Ao se diminuir a temperatura para 0°C , a estrutura tetragonal vai sofrer uma transformação para uma estrutura ortorrômbica não-centrossimétrica, com a polarização estando na direção $(1,1,0)$, na face da célula. Ao se reduzir ainda mais a temperatura para abaixo de -80°C , a simetria da célula passa a ser romboédrica não-centrossimétrica, desta vez a polarização passa a estar na direção $(1,1,1)$, agora na diagonal da célula, passando pelo centro.

Figura 4 – Mudança de direção do vetor de polarização (P_s) dentro de uma célula com estrutura do tipo perovskita, com simetria (a) cúbica, (b) tetragonal, (c) ortorrômbica e (d) romboédrica.



Fonte: Pinheiro (2010)

Como se pode perceber, as alterações físicas nas estruturas celulares coincidem com uma polarização da mesma. Isso pode classificar o BaTiO_3 em um outro grupo de materiais, os *piezoelétricos*. Os materiais piezoelétricos são os quais podem ser eletricamente polarizados por ação de cargas mecânicas e vice-versa. Uma de suas utilizações mais clássicas é nas máquinas de ultrassom, onde cristais piezoelétricos sofrem cargas vindas de ondas mecânicas e as transformam em corrente elétrica a serem lidas. (CALLISTER, 2016)

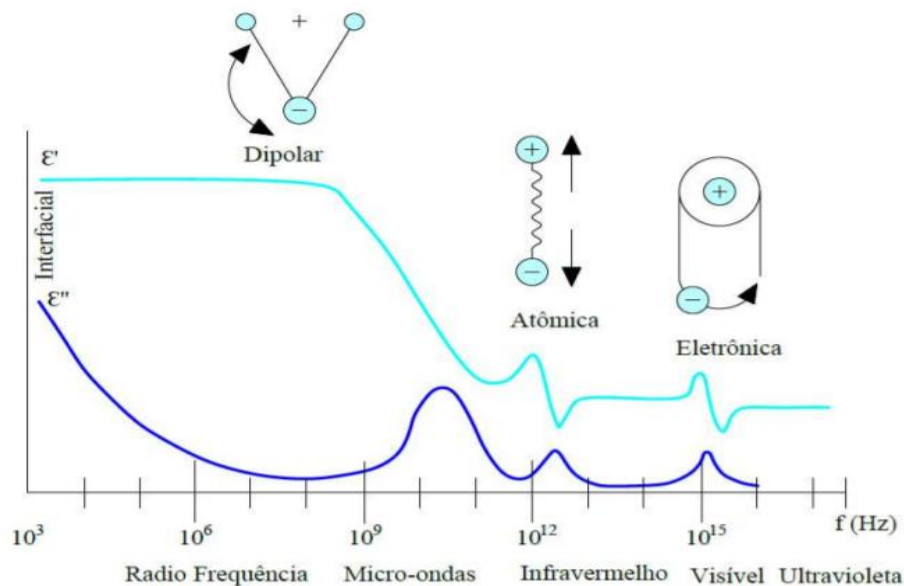
Existe também um subgrupo dos piezoelétricos, chamado de materiais piroelétricos, que são materiais polarizáveis por energia térmica, os materiais ferroelétricos entram nessa categoria pois, suas transições estão ligadas ao material receber diferentes energias térmicas, indicadas pelas diferenças de temperatura. Assim podemos considerar os materiais ferroelétricos como piroelétricos e piezoelétricos. (CALLISTER 2016).

2.5 MECANISMOS DE POLARIZAÇÃO

Neste tópico vamos entrar um pouco mais dentro dos diferentes mecanismos de polarização, para isso precisamos observar as respostas que um material dielétrico vai ter ao se submeter a um campo elétrico alternado. Como resultado das forças elétricas como resposta ao campo elétrico exercido sobre o material, vamos ter os processos de polarização. O valor da permissividade relativa de cada material vai depender da intensidade deste processo.

Os mecanismos de polarização são completamente associados a diversas contribuições, e são claramente distinguíveis do ponto de vista de origem ou causa, segundo as suas características e a faixa de frequência em que são manifestados. No entanto vale ressaltar que a polarização dielétrica total em um dielétrico é o resultado da soma de todos os processos diferentes. O valor total da polarização também vai depender de características relativas a cada material, como sua configuração geométrica de seus átomos, cargas, moléculas etc. E será influenciada por interações atômicas e/ou moleculares que vão ocorrer pelo sistema durante a utilização da energia-livre dele. (Pinto, 2019).

Figura 5 – Representação dos diferentes mecanismos de polarização.



Fonte: Ferreira (2020)

O primeiro mecanismo é o de polarização eletrônica, este é um processo comum a todos os dielétricos, e ele ocorre pelo deslocamento relativo da camada eletrônica em relação aos núcleos quando é aplicado um campo elétrico, ocorrendo assim um desaparelhamento entre os centros de carga do dielétrico. (EDMINISTER, 2012)

O segundo mecanismo é a polarização atômica ou polarização iônica, que se dá pelo deslocamento relativo entre os átomos ou íons, sendo característica fundamental de cristais iônicos. Compostos com mais de um tipo de átomo vão apresentar a polarização eletrônica e iônica. Estes dois processos são desenvolvidos instantaneamente e por isso ocorrem a frequências muito altas. (FERREIRA 2020)

O terceiro e último mecanismo clássico é a polarização dipolar, que vem de moléculas com dipolos elétricos permanentes, e que podem modificar as suas orientações quando submetidas a um campo elétrico externo. O mecanismo está justamente na diferença que diferentes dipolos vão ter em modificar a sua orientação, e justamente por depender desta diferença de mobilidade que ele é um processo relativamente lento, e por isso ele só é finalizado a baixas frequências. (EDMINISTER, 2012)

Um caso particular da polarização dipolar é a que ocorre com materiais ferroelétricos. É decorrente particularmente da reorientação dos domínios ferroelétricos, sendo o processo caracterizado por valores de polarização e, portanto, valores de permissividade elétrica ainda superiores. (FERREIRA 2020)

Em cristais policristalinos ocorre ainda outro processo de polarização. Ele ocorre em frequências ainda mais baixas que a polarização dipolar e ocorre pelo acúmulo de portadores de carga na interface dos grãos, por isso a necessidade de serem materiais policristalinos. Este é um processo importante que não deve ser descartado ao se fazer a análise de uma amostra de BaTiO₃.

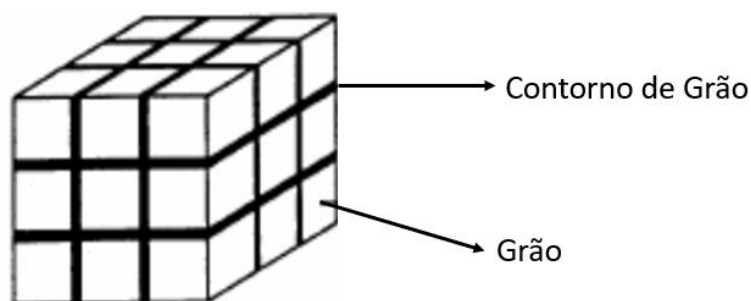
2.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A espectroscopia de impedância começou a ser utilizada em materiais sólidos a partir de Bauerle 1969, e se popularizou por envolver diversos parâmetros químicos e físicos com medidas elétricas relativamente simples. Na espectroscopia de impedância, os resultados destas medidas elétricas devem ser analisados e interpretados com o auxílio de circuitos elétricos que as representem. (SILVA, 2018)

2.6.1 Método Brick-Layer

Os modelos de análise que utilizam circuitos elétricos como representação possuem grandes aplicabilidades em uma gama de materiais, no caso específico dos materiais cerâmicos, vai ser possível associar elementos de circuitos como capacitância e resistência a elementos da estrutura cerâmica como grãos e contornos de grãos. O modelo *Brick-Layer* (que significa camada de tijolos em inglês) é bastante utilizado para representar estes materiais, mostrando a estrutura dos grãos como cubos separados por contornos de grãos. (OJAIMI 2019)

Figura 6 – Modelo *Brick-Layer*



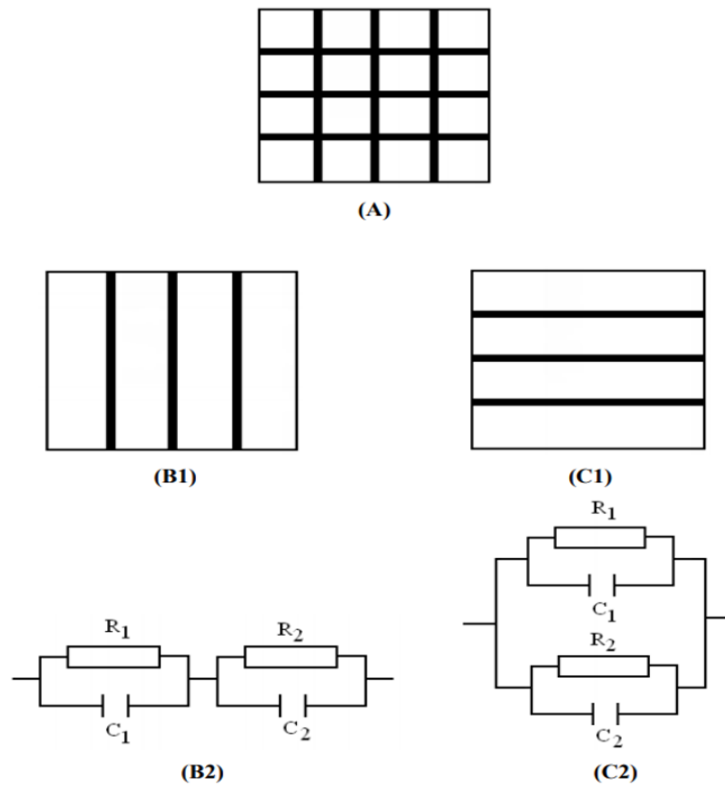
Fonte: M'Penko (2007)

Agora falando sobre como representar esse modelo Brick-Layer utilizando os circuitos equivalentes, para isso será preciso imaginar uma corrente elétrica atravessando o modelo (da esquerda para a direita), a maneira que os grãos e contornos de grão vão ter como resposta a condução elétrica, vão mostrar duas possibilidades de caminhos em que essa corrente tomará e assim devem ser analisadas. (GARCIA 2019)

Na primeira, vamos ter contornos de grão mais resistivos que o grão em si. Assim, a condução elétrica vai ocorrer primariamente por dentro do grão, só passando pelos contornos quando não há mais alternativas. Por isso o modelo Brick-Layer pode ser reduzido ao modelo series-layer como será mostrado na figura abaixo, o modelo recebe este nome pois será consistido por um circuito com duas resistências em série, uma representando o contorno de grão e outra representando o grão, e pela figura podemos perceber como a corrente elétrica vai passar obrigatoriamente por ambos. (GARCIA 2019)

Analisando por outro lado, se os contornos de grão forem menos resistivos que o grão em si. Agora o modelo será reduzido ao modelo Parallel-layer, no circuito representativo desse modelo vamos ter esse modelo representado por um circuito com duas resistências em paralelo, representando a resistência do contorno de grão e a do grão em si. Elas são representadas em paralelo pois a corrente “pode” vai passar por somente um elemento, sendo a porcentagem que vai passar relacionada com a diferença entre os valores resistivos. Na figura abaixo temos os modelos series-layer e Parallel-layer, e seus circuitos equivalentes representados. (OJAIMI 2019)

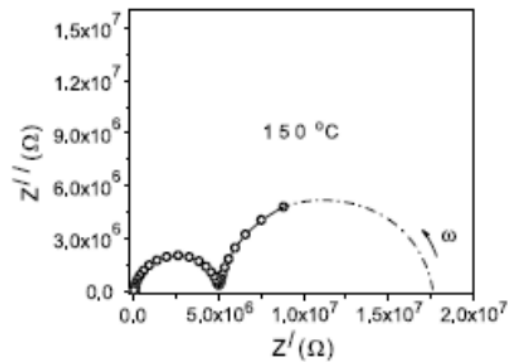
Figura 7 – Representação do Modelo *Brick-Layer* como circuitos elétricos.



Fonte: M'Penko (2007)

Como visto esses circuitos equivalentes estão em função de Resistência e Capacitância, por isso na prática os resultados experimentais são dados em função da grandeza complexa impedância (Z^*), por meio de um plano Z' por Z'' . Em materiais cerâmicos, a presença de dois elementos distintos sendo o grão e o contorno de grão vão fazer com que os gráficos contenham dois semicírculos nos planos complexos. Cada um desses semicírculos vai mostrar uma clara representação da resposta dielétrica para os dois elementos do modelo, os grãos representados em frequências mais altas e os contornos de grão representados pelo semicírculo das frequências mais baixas. Como podemos ver na figura 9 que corresponde a um diagrama de planos complexos da impedância encontrados em cerâmicas de CeO_2 dopado com Y_2O_3 . (M'PEKO 2007)

Figura 8 – Espectroscopia de impedância de uma cerâmica de CeO₂ dopada com Y₂O₃



Fonte: M'PEKO, J.C.; DE SOUZA, M.F. Ionic transport in polycrystalline zirconia and Frenkel's space-charge layer postulation, **Applied Physics Letters**, v.83, n.4, p.737-739, 2003.

O formato de semicírculo do diagrama vai envolver a representação do circuito com uma resistência e uma capacitância em uma conexão paralela confirmando o que foi discutido anteriormente. Já a presença de dois semicírculos diferentes vai indicar que os dados devem ser interpretados preferencialmente com o modelo series-layer, pois o mesmo vai indicar a presença de corrente atravessando o grão e o contorno em frequências separadas. A impedância total do modelo de camadas conectadas em série pode ser dada pela seguinte equação. (GARCIA 2019)

$$z_{[w]}^* = z' - jz'' = \sum_i \left(\frac{R_i}{1 + \omega^2} - j \frac{R_i \omega \tau_{ci}}{1 + \omega^2 \tau_{ci}^2} \right) = \sum_i \frac{R_i}{1 + j\omega \tau_{ci}}$$

Onde i (do somatório) vai representar o número de blocos R-C envolvidos na análise, e τ_{ci} vai representar o tempo de relaxação, ou constante do tempo relacionada a cada bloco. Nos materiais cerâmicos, a diferença entre os tempos de relaxação para os grãos e para os contornos de grão é que vão permitir distinguir as respostas elétricas de cada um em termos de impedância. Com essa equação também será possível calcular as informações sobre a resistência R e capacitância C, associada a cada microrregião de um material cerâmico.

2.7 SINTERIZAÇÃO PELO MÉTODO PECHINNI

A sinterização pode ser descrita como um processo em que se obtém um produto sólido coerente a partir de uma mistura de pós compactados ou não. Este processo ocorre a altas temperaturas, mas normalmente ocorre com todos os materiais se mantendo no estado sólido por todo o procedimento. (CALLISTER 2016)

A principal força motriz responsável pelo processo de sinterização é a redução da energia livre do sistema. Isso pode ser conseguido quando ocorre a redução das interfaces dos sólidos pelo processo de crescimento de grãos ou pelo processo de coalescência dos defeitos substituindo a interface sólido-gás por uma interface sólido-sólido, que possui uma melhor transferência de cargas. (CALLISTER 2016)

Em um nível atômico esta redução de energia livre vai atuar pela diferença de curvatura existente nas partículas a serem sinterizadas. Enquanto a diferença entre as concentrações dos defeitos intersticiais nestas superfícies vai promover o transporte de massa entre os grãos. (CALLISTER 2016)

A relação entre energia superficial, raio de curvatura e concentração de vacâncias é demonstrada pela equação de Gibbs-Thomson:

$$C_{(r)} = C_{\infty} \exp\left\{\frac{2\gamma\Omega}{rkT}\right\}$$

Onde, $C_{(r)}$ representa a concentração de vacâncias na superfície com raio de curvatura r , C_{∞} é a concentração de vacâncias em uma superfície plana, γ é a energia superficial, Ω é o volume ocupado por uma vacância e k é a constante de Boltzmann. Em pós compactados, as concentrações de defeitos e vacâncias são diferentes para regiões com diferentes curvaturas na partícula, resultando em um gradiente de vacâncias, e conseqüentemente em um fluxo de massa. (JUNIOR 2020)

A taxa de transporte para este fluxo de massa é dada pela primeira lei de Fick para a difusão:

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

Onde J é o fluxo de massa, D é o coeficiente de difusão e dC/dx o gradiente de concentração de vacâncias. (JUNIOR 2020)

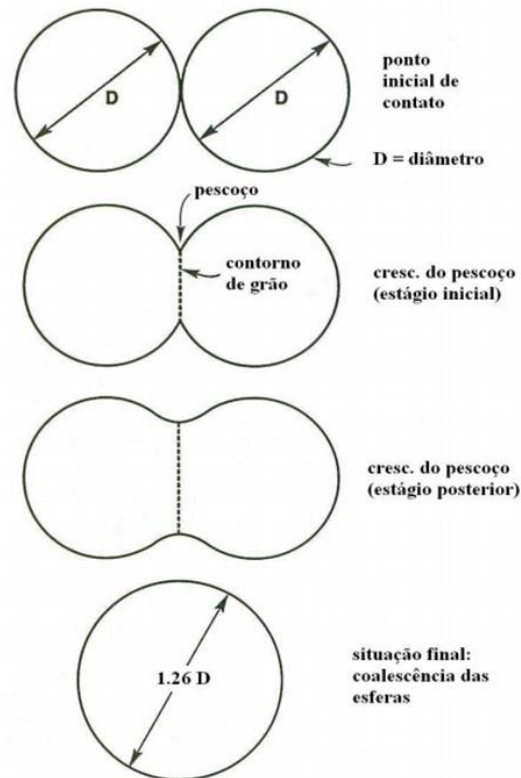
O comportamento dos corpos cerâmicos durante a sinterização é, em geral, estudado de modo simplificado e dividido em três estágios: o primeiro estágio consiste na formação dos contornos de grão entre as partículas, um empescoçamento e o arredondamento dos poros interconectados. No segundo estágio ocorre um fechamento nos poros e a densificação do sólido. O terceiro e último estágio é marcado por um crescimento acentuado do tamanho de grão com o fechamento dos últimos poros residuais demonstrando outra pequena densificação. (JUNIOR 2020)

Podemos também mostrar a força motriz para o movimento dos átomos como resultante do gradiente de pressão no sólido em regiões próximas a superfície. Tendo assim um fluxo associado a difusão atômica descrito seguindo a equação:

$$J = -\frac{D}{kt} \frac{dP}{dx}$$

Onde temos: dP/dx como módulo do gradiente de pressão. Isso representa que os átomos vão tender a se mover das regiões com uma pressão superior para uma região com uma pressão inferior, sendo que esta pressão vai ser inversamente proporcional ao raio de curvatura da partícula. (JUNIOR 2020)

Figura 9 – Mecanismo de sinterização sólida entre dois grãos.



Fonte: Jiang (2020)

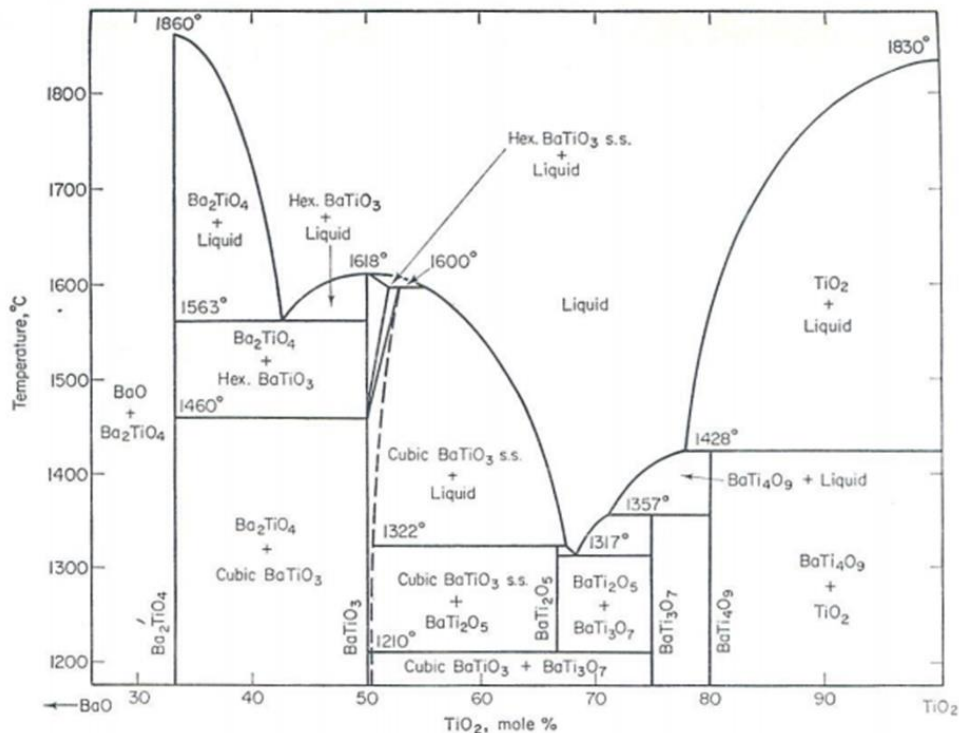
Várias investigações realizadas sobre o BaTiO_3 vão revelar certa dificuldade na hora de se produzir uma cerâmica com alta densidade, ao mesmo tempo na maioria dos casos estudados, a forma de obtenção utilizada é o método clássico descrito acima, onde temos apenas reações de estado sólido. (BORRERO 2013)

Assim, para se obter uma maior reatividade foi utilizado o método *Pechini* que utiliza pequenas quantidades de agentes formadores na fase líquida, para formar uma matriz líquida onde os íons podem se movimentar mais facilmente. Neste método, os íons da matriz a ser sintetizada devem ser solúveis, para serem diluídos em um processo que vai facilitar o transporte de massa de uma partícula para a outra, até que no final do processo são re-precipitados para a forma sólida. Esta difusão que vai ocorrer na fase líquida vai propiciar, em média, um crescimento maior dos grãos, uma menor porosidade no produto final e por consequência uma matriz com maior densidade. (BORRERO 2013)

2.8 SISTEMA BaO-TiO₂

Ao se tratar do BaTiO₃ a partir da reação BaO+TiO₂, vamos precisar neste processo entender como a razão em que este material é preparado é Ba/Ti < 1, sendo considerado apenas pequenos excessos de TiO₂. Para entender isto a figura abaixo vai mostrar o diagrama de fases deste sistema. Nele se pode observar a pequena faixa em que o BaTiO₃ é formado. (MAILADIL 2008)

Figura 10 – Diagrama de fases para o sistema BaO+TiO₂



Fonte: Mailadil (2008)

No gráfico podemos observar que o BaTiO₃ puro se forma em uma pequena faixa ao entorno da estequiometria (Ba/Ti=1), mas tendendo um pouco a mais para um excesso de TiO₂. Por isso as cerâmicas devem ser preparadas com o máximo cuidado, para se evitar qualquer desvio na proporção apresentada.

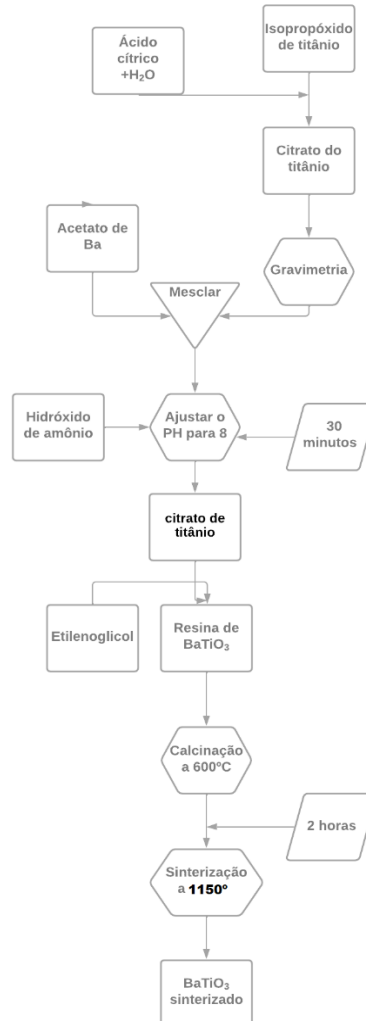
Também é observado um crescimento maior do tamanho de grão e da densidade relativa do material em uma faixa de temperatura próxima ao ponto eutético do material (cerca de 1320°C). Falando especificamente do BaTiO₃, este mecanismo de sinterização pode se “autoinduzir”, devido a mesmo que em um nível microscópico pode não se impedir que ocorra um pequeno desvio na relação Ba/Ti durante o transporte de massa. (MAILADIL 2008)

2. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS

Os pós iniciais de BaTiO_3 foram preparados por meio do método Pechini de precursores poliméricos. No fluxograma a seguir está ilustrado todo o processo de preparação dos pós até se tornar o corpo cerâmico de BaTiO_3 a ser analisado. Os reagentes utilizados, assim como suas informações de pureza e fabricantes estão dispostos na tabela 1.

Figura 11 – Fluxograma do processo de preparação das amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Por meio deste fluxograma, se começa com o ácido cítrico que é dissolvido em água, onde se é dissolvido lentamente o óxido de titânio para formar isopropóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{O}_7)_4$), mantendo-se as mesmas condições de temperatura e agitação para se formar o citrato de titânio ($\text{Ti}(\text{C}_6\text{O}_7\text{H})_4 + 4(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$). A quantidade de titânio é gravimetricamente determinada com o isolamento do óxido TiO_2 .

A essa substância é adicionado o Acetato de Bário ($\text{BaC}_4\text{H}_6\text{O}_4$), pré-dissolvido em uma solução. Depois que todos os precursores foram adicionados, se ajusta o pH da mistura com hidróxido de amônio até o pH se igualar a 8. Etilenoglicol é adicionado a mistura de forma a promover a esterificação dos componentes acetato de bário e citrato de titânio.

Assim que as soluções perderem aproximadamente 50% do seu volume, uma resina viscosa de BaTiO_3 terá sido formada. Esta resina é então posicionada sobre placas de Petri para ser calcinada por 2 horas a 600°C . Os pós precursores são então prensados sob uma forma cilíndrica e sinterizados a uma temperatura a 1150°C por 1 hora. Para uma comparação, também foram produzidas algumas amostras cerâmicas usando o método convencional de reação sólida.

Foi realizado o procedimento de pesagem para os novos reagentes BaO e TiO_2 , foi então realizada uma moagem em um moinho de bolas por meio de um recipiente plástico com álcool isopropílico e bolinhas de zircônia, em seguida, o pó foi colocado em um recipiente e logo posto em uma estufa para a secagem. Em seguida o pó foi calcinado à uma temperatura de 600°C por 2 horas. Por último os pós foram prensados em pastilhas cilíndricas que foram finalmente sinterizadas a temperaturas de 1150°C por 60 minutos.

Tabela 1 – Índice dos reagentes utilizados na preparação das amostras.

| REAGENTES | | FÓRMULA QUÍMICA | FABRICANTE | PUREZA |
|-------------------------|--|-----------------------------------------------------|------------|--------|
| ISOPROPÓXIDO DE TITÂNIO | | (Ti(OC ₃ O ₇) ₄) | Alfa Aesar | 97,0% |
| ÁCIDO CÍTRICO ANIDRO | | C ₆ H ₈ O ₇ | Synth | 99,5% |
| ETILENOGLICOL | | C ₂ H ₆ O ₂ | Synth | 99,9% |
| ACETATO DE BÁRIO | | BaC ₄ H ₆ O ₂ | Synth | 99,0% |

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

3.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Foi utilizado um difratômetro Rigaku Rotaflex – RU-200B, para fazer a análise do material por difração de raios-X(DRX), esta análise é utilizada para analisar a fase formada de BaTiO₃, e conseqüentemente o grau de cristalização das amostras. O equipamento foi operado em modo de varredura com radiação K_α do cobre, em um intervalo de 2θ entre 10° e 20°, com uma variação média de 0,02°.

3.3 MEDIDAS DE DENSIDADES DE MATERIAIS

Para o cálculo das densidades dos materiais, foram utilizados dois métodos completamente diferentes, um para as amostras “verdes” (composta pelos pós calcinados antes da sinterização) e outra composta pelos corpos já sinterizados. Para as amostras verdes vamos usar o cálculo pelo método geométrico, medindo a massa e as dimensões da amostra. Para os corpos sinterizados, vamos obter a densidade usando o método de imersão de Arquimedes. Onde o volume do material é calculado de acordo com o empuxo sofrido quando ele é submerso em um líquido de densidade conhecida, sendo utilizada a água destilada no trabalho. Para isso primeiro é medida a massa do objeto seco, depois ele é depositado em água destilada por 24hrs para impedir a perda de água para molhar o objeto. Depois o objeto é depositado sobre uma cesta de metal suspensa em água para se medir a massa submersa, durante todas as partes do

processo a temperatura da água foi controlada a modo de não se alterar a densidade dela.

3.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Os estudos sobre as propriedades dielétricas do material foram realizados por meio da técnica de espectroscopia de impedância. As medidas foram obtidas por meio do impedancímetro Solartron SI 1260, em uma faixa de frequência que abrange desde $f=10\text{Hz}$ até 1MHz , sendo todo o processo acompanhado por um computador. As amostras foram revestidas com uma solução de platina, e foram usadas como eletrodos. Para uma análise mais completa dos resultados, além do tratamento de dados em termos de espectros de impedância, os dados também foram tratados em termos de capacitância complexa. A simulação destes dados através de circuitos equivalentes foi realizada usando o Zview.

4. DISCUSSÃO E RESULTADOS.

Os resultados obtidos, bem como suas respectivas discussões serão apresentados de acordo com os subtópicos apresentados na metodologia, para melhor organização. Os subtópicos serão: análise da síntese dos materiais, sinterização e influência do tamanho médio dos grãos nas características ferroelétricas destes materiais. Em seguida, será realizada uma análise da anomalia dielétrica que neste trabalho foi encontrada nestes materiais em baixas frequências e altas temperaturas, por fim vamos propor um estudo para um aprofundamento e maior compreensão sobre o que leva a ocorrer tais anomalias.

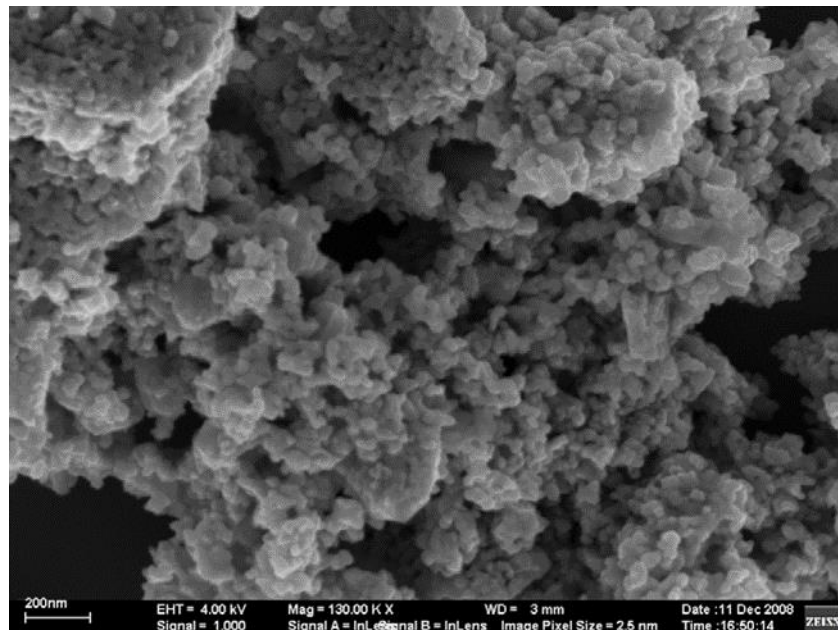
4.1 ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Neste subtópico vamos fazer uma análise microestrutural dos materiais produzidos para o experimento. Esta análise consistirá em imagens retiradas por um microscópio de varredura eletrônica (MEV) e uma caracterização por meio de difração de raio-X. Por fim vamos comentar a diferença entre as densidades das amostras, com base no que foi relatado no referencial teórico.

Abordando primeiro a síntese dos materiais, uma amostra de pó de Titanato de bário foi sintetizado por meio do método de precursores poliméricos e calcinado a 600° C por 2 horas a fim de eliminar as impurezas indesejadas. Essa amostra foi analisada por meio de um microscópio FEG com a figura mostrando a imagem obtida. ao analisar a imagem para se obter características estruturais da mostra percebemos que ela consiste em um pó com partículas de tamanho de aproximadamente 0,5 nanômetros. esse pequeno tamanho das partículas é benéfico, pois indica que será possível se obter cerâmicas de BaTiO₃ com uma alta densidade.

Infelizmente não foi possível realizar esta análise por isso vamos utilizar as imagens obtidas na dissertação de NUNES 2009, por ser o que mais se assemelha de como estas amostras de BaTiO₃ foram produzidas, como forma de ilustrar melhor este trabalho.

Figura 12 – Imagem da amostra de BaTiO₃ obtida por meio de um microscópio TEG.



Fonte: Nunes (2009).

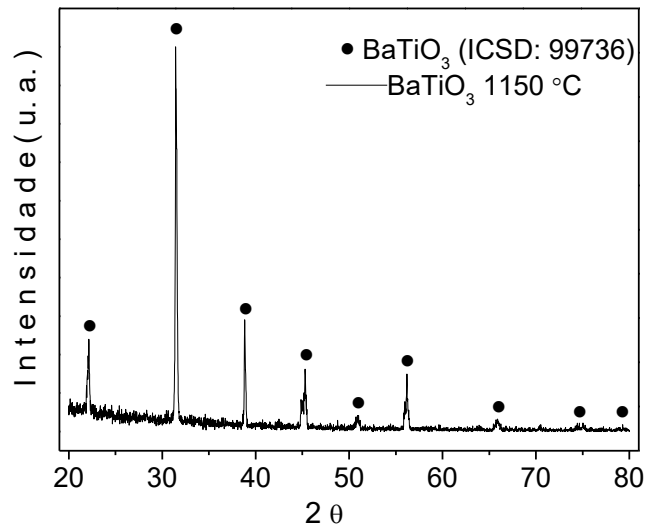
Agora fazendo uma caracterização por meio de uma difração de raio x para esta amostra, a figura 13 mostra o difratograma obtido nesta análise. Por meio dos picos presentes na imagem podemos constatar que a fase BaTiO₃ foi formada, que era a fase pretendida mostrada no referencial teórico. Este resultado qualifica o método de precursores poliméricos como um método viável para a preparação de pós com partículas nanométricas.

Ter amostras com o tamanho mínimo possível é importante pois quanto menor a partícula do pó, maior será a densidade de superfície e por conseguinte maior será a quantidade de defeitos. Isso vai contribuir para uma amostra com um alto valor de reatividade, facilitando assim os processos de fusão iônica tudo isso é bem que isto no ponto de vista das propriedades dielétricas finais.

Assim quando a amostra é preparada através de uma sinterização a 1150°C por 1 hora. O difratograma mostra apenas a formação de uma fase de BaTiO₃, como sendo

reproduzido no gráfico abaixo. Ao se comparar a imagem com fichas catalogados para amostras vamos obter que a fase do BaTiO₃ presente se trata de um sistema pseudo-cúbico. Uma das características que indicam esta constatação é a posição angular obtida ao redor de $2\theta=45^\circ$.

Figura 13 – Difratoograma de Raio X do material sinterizado.

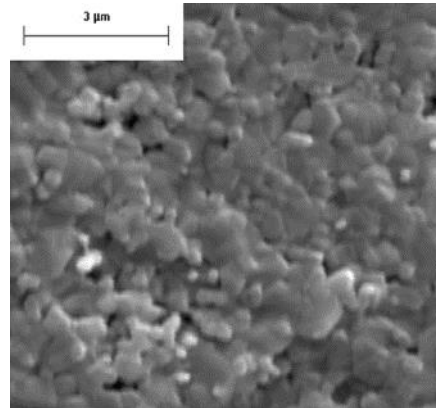


Fonte: Do próprio autor

A fase de BaTiO₃ está presente como um sistema tetragonal simples, de acordo com a ficha (ICSD: 99736), podemos observar isso principalmente no desdobramento $2\theta=45^\circ$ como esperado.

Na figura abaixo vamos ter uma micrografia da amostra sinterizada a 1150°C, obtida por meio de um microscópio de varredura eletrônica (MEV). Na imagem é possível observar o tamanho de grão final da amostra, onde seria possível medi-lo. É possível também notar uma porosidade presente na amostra, o que poderia atrapalhar a obter uma boa densidade de material.

Figura 14 – Imagem da amostra sinterizada obtida por um MEV.



Fonte: NUNES, Medeiro Livia; Efeito da densidade dos contornos de grão nas propriedades e anomalias do BaTiO₃. 2009.

A seguir, as características básicas de maior importância para o estudo dielétrico que foi realizado posteriormente, estão resumidas na tabela 2 em termos de densidade absoluta, densidade relativa e tamanho médio dos grãos. Os dados de densidade foram obtidos por meio do método de Arquimedes, como relatado no procedimento experimental. Ao analisarmos a tabela podemos perceber que a cerâmica obteve ótimos valores de densidade, principalmente ao analisarmos a densidade relativa que chegou a 90%.

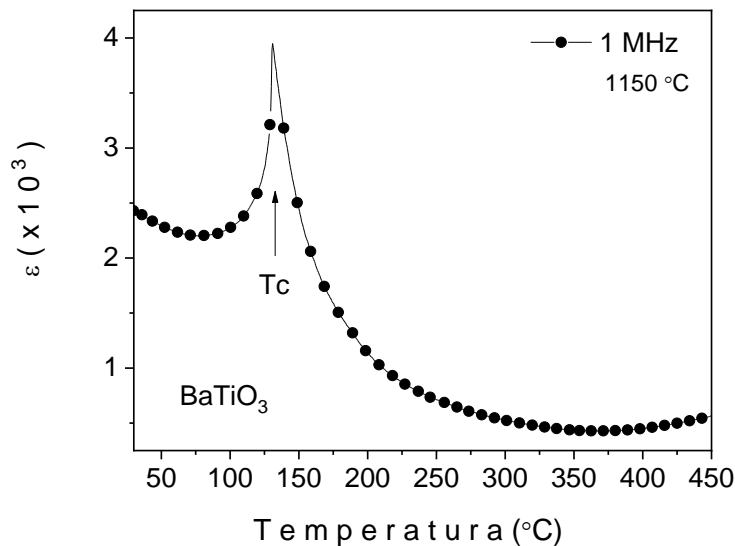
Tabela 2 – Resultados de densidade e tamanho de grão obtidos.

| Temperatura de sinterização. | Densidade Absoluta (g / cm ³) | Densidade Relativa (% DT) | Tamanho de Grão (nm) |
|------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------|----------------------|
| 1150°C | 5,73 | 95,2 | 0,8 (0,5-1,1) |

4.2 TEMPERATURA DE CURIE E CURIE-WEISS

Primeiro vamos determinar a temperatura de *Curie* (T_c), para isso será necessário observar a figura abaixo onde está descrito um gráfico de permissividade elétrica por temperatura, realizado a uma frequência relativa de 1MHz, para a amostra de $BaTiO_3$. A curva vai apresentar um valor máximo de permissividade em uma temperatura específica, está será a nossa temperatura de *Curie*. A T_c vai caracterizar o ponto onde ocorre a transição da fase ferroelétrica do material que é assimétrica, para a fase paraelétrica que é uma fase simétrica. Também podemos inferir que só existe um valor para temperatura de *Curie*, ou seja, somente um pico na imagem.

Figura 15 – Gráfico de permissividade elétrica por temperatura.

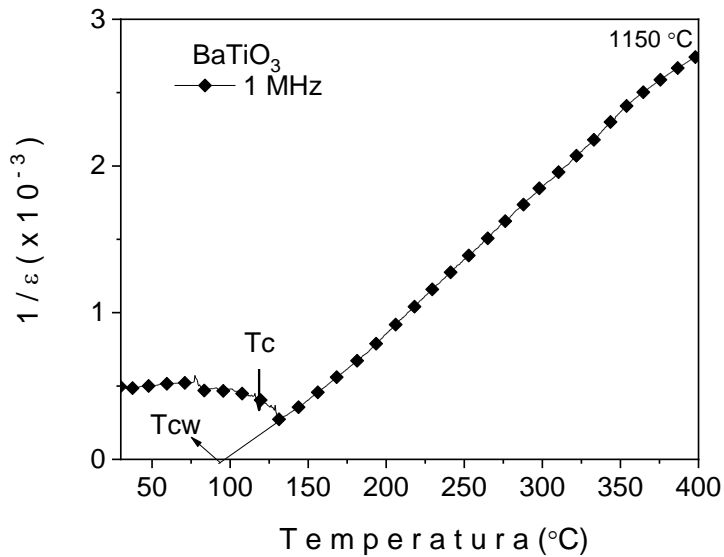


Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Normalmente, é esperado que nos valores após a T_c o material obedeça a lei de *Curie-Weiss*. Isto pode ser comprovado na figura 16 onde é apresentado o comportamento do inverso da permissividade com a temperatura para os dados ilustrados na figura 15, mostrando também um comportamento linear após T_c . A temperatura de *Curie-Weiss* vai ser calculada por meio de uma extrapolação da reta no gráfico até $1/\epsilon_{(T_{c\omega})} = 0$ (como

também está ilustrado na figura 25). Também é possível observar que se trata de uma transformação de primeira ordem, caracterizada no referencial teórico como possuindo o valor de T_{cw} menor que o de T_c .

Figura 16 – Gráfico demonstrando as temperaturas de Curie(T_c) e Curie-Weiss(T_{cw}).



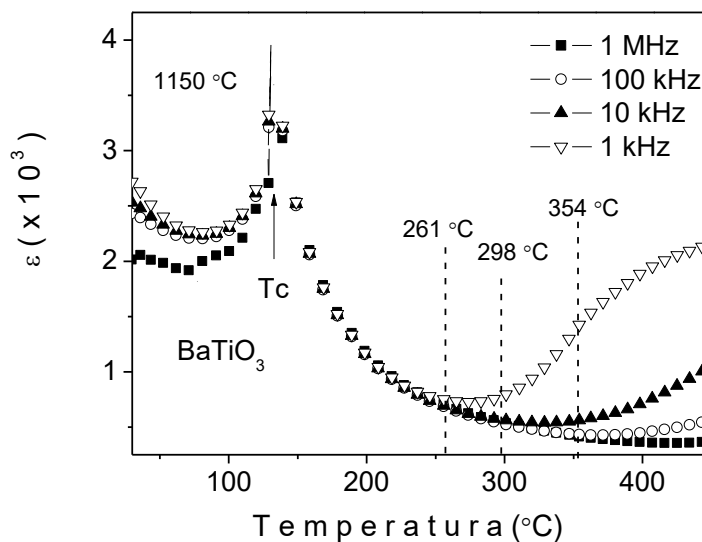
Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Os valores de T_c e T_{cw} calculados foram $121^\circ C$ para a Temperatura de Curie e $101^\circ C$ para a Temperatura de Curie-Weiss. A constante de Curie (A) pode ser calculada utilizando ambas. Todos os resultados obtidos estão dentro dos valores esperados em magnitude, de acordo com a literatura específica.

4.3 ANOMALIA DIELÉTRICA.

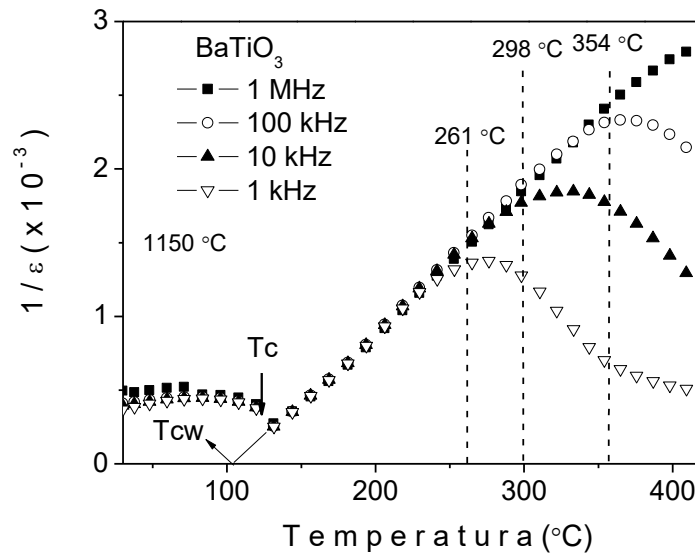
Agora foi possível ver como as propriedades dielétricas de T_c , T_{cw} e ϵ se comportam em sob o efeito de uma frequência de 1MHz, entretanto para se fazer um estudo definitivo de como essas propriedades se comportam, vai ser necessário analisar como elas agem em uma grande faixa de frequências. Para este fim foram plotados dois gráficos mostrando o comportamento da mesma amostra de $BaTiO_3$ sinterizada a $1150^\circ C$. Ambos os gráficos foram obtidos por meio do programa Origin™.

Figura 17 - Anomalia dielétrica observada sob o efeito de diversas frequências.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Figura 18 - Anomalia dielétrica observada sob o efeito de diversas frequências.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

O que se destaca no gráfico é como se nota que os valores de permissividade voltam a aumentar após a Temperatura de Curie. Também se nota como que com valores de frequências menores este aumento se torna mais pronunciado. Este aumento vai totalmente contra a literatura clássica sobre permissividade, que como discutido anteriormente deveria ter um comportamento linear após a T_c , como ditado pela lei de Curie-Weiss. É notável nas duas figuras 27 e 28 que, na região de manifestação da anomalia dielétrica, tanto a permissividade quanto a temperatura à qual ocorre o desvio desta propriedade (ou o seu inverso) da lei de Curie-Weiss dependem da frequência de medida.

Este fenômeno tem sido catalogado e estudado como uma anomalia dielétrica e vem sendo observado em diversos outros estudos de diferentes autores utilizando outros sistemas de cerâmicas ferroelétricas. Por isso, neste trabalho, como uma abordagem explicativa do efeito observado, é importante ressaltar que os resultados acima apresentados nos gráficos mostram o porquê das propriedades dielétricas de materiais ferroelétricos são muitas vezes medidas somente em altas frequências. A

importância desta anomalia é ainda maior para ferroelétricos com altas temperaturas de Curie onde, coincidentemente, a anomalia pode atingir uma relevância significativa e dificultar a avaliação dos parâmetros dielétricos medidos.

De acordo com a literatura própria, podem existir diversos motivos para estas anomalias dielétricas ocorrerem em materiais ferroelétricos, incluindo origens intrínsecas ou extrínsecas: interfaces inter-grãos e material-eletrodos, efeitos volumétricos envolvendo a combinação de processos de polarização e condução, efeitos indutivos, etc. Estes motivos podem muitas vezes amplificar os efeitos uns dos outros. Este tópico será proposto para um estudo mais aprofundado a fim de descobrir a origem dessa anomalia dielétrica em um trabalho futuro.

5. CONCLUSÃO.

Mediante realização deste trabalho, pode-se entender melhor a respeito das propriedades elétricas do BaTiO_3 , bem como o mecanismo que caracteriza os compostos paraelétricos. De maneira geral foi possível concluir os objetivos propostos no início do trabalho. E seguindo justamente estes mesmos objetivos vamos citar as conclusões mais importantes tiradas a partir do desfecho.

Primeiramente vamos comentar sobre o sucesso na síntese das amostras de BaTiO_3 utilizando o método *Pechini*, obtendo os pós com partículas nanométricas de tamanho médio 0,8nm. Aplicando a temperatura 1150°C de sinterização. A sinterização por solução líquida facilitou o transporte de massa na substância, e foi capaz de obter resultados de densidade relativa superiores aos encontrados na literatura clássica, obtendo também um menor número de defeitos.

Ao observar quantitativamente os dados das propriedades dielétricas, conforme os objetivos do trabalho, foi possível observar os picos dielétricos mostrando que houve a transição de fase ferroelétrica. Também foi possível observar como o TiBaO_3 obedece a lei de *Curie-Weiss* em uma ampla faixa de frequências e temperaturas, com uma exceção.

Essa exceção foi caracterizada como uma anomalia dielétrica, onde a permissividade dielétrica mostra um desvio nos dados esperados por meio da lei de *Curie-Weiss*. Esta anomalia se torna mais pronunciável em frequências menores como demonstrado por gráficos.

Esta anomalia dielétrica pode ser investigada melhor por meio de trabalhos futuros, de modo que se possa entendê-la melhor. Com uma análise mais detalhada poderemos ter informações sobre sua origem, além de quais elementos presentes na estrutura dos pós de TiBaO_3 podem influenciar em sua magnitude apresentada, ou ainda investigar o porquê ela se torna mais pronunciada em temperaturas mais altas.

6. REFERÊNCIAS

ANTONELLI, Eduardo. Deposição de nanopartículas de Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O₃ pela técnica da eletroforese para fabricação de filmes espessos ferroelétricos sinterados a laser. Tese de doutorado, USP. 2008.

ANDRADE, Rivaildo Miranda. Propriedades Físico-Mecânicas Elétricas e Diélicas de Compostos de fase mulita – Fase Vítrea. Dissertação de mestrado, UFPB. 2019.

ARAUJO, Bruno Souza. Transições de fase induzidas por pressão e tamanho no ferroelástico Pb₈O₅(VO₄)₂. 2014.

ATKINS, P. W. 1940-(PETER W.; JONES, L. Princípios de química : questionando a vida moderna e o meio ambiente. Bookman, 2012.

BRITO, Sílvio Luis Miranda. Síntese, caracterização e modificação superficial de nano partículas de titanato de bário produzidas pelo método Pechini. Tese de doutorado, USP. 2009.

CALLISTER, W. JR. Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução. 7. Ed. Rio de Janeiro. 2007.

FERREIRA, Willer Mota et al. Desenvolvimento e síntese de um material piezoelétrico. 2020.

GARCIA, Maxwell Ferreira de Lima Garcia et al. Efeito do método de síntese na microestrutura e propriedades elétricas de céria-cálcia. 2019.

Hu, J., Zhang, Z., Preis, W., Sitte, W. & Dehm, G. Electrical properties and structure of grain boundaries in n-conducting BaTiO₃ ceramics. Journal of the European Ceramic Society. 2011.

JIANG, A. Q.; SCOTT, J F.; DAWBER, M. Applied Physics Letters. 2002.

MAILADIL T. SEBASTIAN; MICROWAVE DIELECTRIC MATERIALS IN THE BaO–TiO₂ SYSTEM, 2008.

MANGALAM, R. et al. Multiferroic properties of nanocrystalline BaTiO₃. Solid State Communications, v. 149, n. 1, p. 1 – 5, 2009.

M'PEKO, J.C.; DE SOUZA, M.F. Ionic transport in polycrystalline zirconia and Frenkel's space-charge layer postulation, Applied Physics Letters, v.83, n.4, p.737-739. 2003.

NUNES, Medeiro Livia; Efeito da densidade dos contornos de grão nas propriedades e anomalias do BaTiO₃. Tese de Doutorado, USP. 2009.

OJAIMI, Christiane Lago. Comportamento de compósitos ZrO₂/Al₂O₃ usando os processos de flash sintering e sinterização convencional. 2019.

PASSOS JÚNIOR, Jorge de Souza et al. Síntese e Caracterização Elétrica do Composto Cerâmico Bifásico Trititanato de Sódio e Hexatitanato de Sódio. Dissertação de mestrado, UFAM. 2020.

PINHEIRO, G. K. Propriedades dielétricas de compósitos de PVA:BaTiO₃. Dissertação (Dissertação em Engenharia Elétrica) – UFSC, Santa Catarina. 2010.

PINTO, Vicente de Paula. Polarização induzida espectral: teoria, modelagem e aplicação. Dissertação de mestrado, UFG. 2019.

QUISPE, Abraham Pablo Aslla. Estudo teórico de sistemas ferroelétricos usando teoria do funcional da densidade (DFT). Tese de doutorado, UFU. 2020.

SILVA, D. Y. B. et al. Espectroscopia de impedância da cerâmica Bi₂/3Cu₃Ti₄O₁₂ com permissividade elétrica gigante, 2013.

UCHINO, K. Ferroelectric Devices. 2. ed. New York: Taylor & Francis Group, LLC. ISBN 1439803757. 2010.