

Síntese de Materiais Cerâmicos com Estrutura Perovskita (BaTiO_3) e Análise das suas Características Estruturais e Constantes Dielétricas

L. S. Neiva¹; A. S. Cartaxo¹; M. A. R. Bonifácio²; L. Gama²; M. I. Brasileiro¹; J. B. L. Oliveira²

¹ Universidade Federal do Cariri, Departamento de Engenharia de Materiais, Av. Tenente Raimundo Rocha, s/n, 63048-080, Cidade Universitária, Juazeiro do Norte – CE, Brasil.

² Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande – PB.

³ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química – Campus Universitário I, s/n – Natal – RN, Brasil.

(Recebido em 01/06/2017; revisado em 26/09/2017; aceito em 04/12/2017)
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

O desenvolvimento de óxidos baseados em BaTiO_3 puros ou contendo outras fases, com elevadas constantes dielétricas, tem sido muito demandado para importantes aplicações na indústria eletrônica, sobretudo para aplicações em microondas. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é sintetizar amostras de materiais cerâmicos com composição teórica BaTiO_3 , por meio de dois métodos de sínteses distintos: Pechini e reação de combustão. Faz parte do objetivo deste trabalho avaliar a influência dos métodos de síntese sobre as características estruturais e físicas das amostras obtidas e, principalmente, sobre o desempenho de permissividade elétrica relativa (ϵ_r) das mesmas em resposta a aplicação de um sinal elétrico com faixa de frequência variando entre 8 e 14 GHz. Embora o método Pechini tenha levado à obtenção de uma amostra com características estruturais mais atraentes para aplicações tecnológicas, o método da reação de combustão levou à obtenção de uma amostra que exibiu valores mais expressivos para a constante dielétrica.

Palavras-chave: Síntese cerâmica; titanato de bário; análise estrutural; constante dielétrica.

Abstract:

The development of oxides based on pure BaTiO_3 or containing other phases with high dielectric constants are highly required for important applications in the electronics industry, especially for microwave applications. In this context, the objective of this work is to synthesize samples of ceramic materials with theoretical composition BaTiO_3 , by means of two distinct synthesis methods: Pechini and combustion reaction. It is part of the objective of this work to evaluate the influence of the synthesis methods on the structural and physical characteristics of the samples obtained and, mainly, on the relative electrical permittivity (ϵ_r) of the samples in response to the application of an electric signal with frequency range varying between 8 and 14 GHz. The Pechini method led to the obtaining of a sample with structural characteristics more attractive for technological applications, the combustion reaction method led to the obtaining of a sample that exhibited more expressive dielectric constant values.

Palavras-chave: Synthesis ceramics; barium titanate; structural analysis; dielectric constant.

1. Introdução

A crescente demanda por novos materiais que apresentem propriedades inovadoras e com potencial para aplicações tecnológicas, principalmente nas áreas que envolvem equipamentos e dispositivos eletrônicos, necessitam de desenvolvimento contínuo[1]. Nesse sentido, os óxidos com estrutura do tipo perovskita têm sido muito estudados, na

busca por materiais para aplicações tecnológicas. Esses compostos constituem estruturas versáteis, capazes de originar uma grande família de sólidos e possuem diversas propriedades de acordo com tipo de estequiometria utilizada como: semicondutoras, ferroelétricas, dielétricas, piroelétricas, piezoelétricas, além de serem multiferroicos, podendo ser utilizado em áreas de telecomunicações, na região de micro-ondas, satélite, células solares. As

* E-mail: laedna.neiva@ufca.edu.br (L. S. Neiva)

propriedades semicondutoras exibem um alto potencial de aplicação envolvendo dispositivos como sensores, atuadores, memórias, transdutores e filtros [2].

As propriedades físicas e estruturais das perovskitas são altamente dependentes do método pelo qual foram sintetizadas. Em geral, esses materiais são formados em altas temperaturas, entretanto, métodos de síntese em baixas temperaturas têm sido utilizados. Baixas temperaturas de síntese resultam em maiores áreas superficiais com menores tamanhos de partícula, tipicamente entre níveis submicro e nano. Diferentes fatores podem alterar as propriedades finais das cerâmicas, especificamente, das cerâmicas para aplicação eletrônica. Um desses fatores é o processo de síntese do material cerâmico, obtido na forma de pó. A técnica de preparação pode, portanto, alterar a morfologia das partículas e dos poros, as fases cristalinas do produto final, e também a reatividade do material obtido [3-5].

O titanato de bário – $BaTiO_3$, foi o primeiro material cerâmico no qual a ferroeletricidade foi descoberta. Esse material pode se apresentar com cinco tipos de estruturas cristalinas distintas, são elas: hexagonal, cúbica, tetragonal, ortorrômbica e romboédrica. Seus retículos cristalinos apresentam a fórmula genérica ABO_3 , onde A e B são cátions metálicos e O representa o elemento não metálico oxigênio, a forma estrutural cúbica é a mais comum e é conhecida por perovskita. Outros materiais cerâmicos que apresentam estruturas cristalinas similares à configuração perovskita são $CaTiO_3$, $PbTiO_3$ e $SrTiO_3$. O titanato de bário tem sido usado há muito tempo como capacitor eletrônico onde é desejada alta capacitância em pequenos volumes de material, especialmente em aplicações de baixas frequências < 100KHz [6]. Finas partículas de $BaTiO_3$ tem sido usadas como matéria-prima para a fabricação de dispositivos eletrônicos, tais como capacitores multicamadas. Filmes nanométricos desse mesmo material tem sido investigado na aplicação de sensores de umidade. Os filmes finos de $BaTiO_3$ também possuem propriedades piezoelétricas e ópticas; assim, filmes finos desse material podem ser usado como interruptores óptico-eletrônicos, memórias de acesso aleatório (DRAMs), capacitores de filmes finos, moduladores dentre outros dispositivos avançados para aplicação óptica ou eletrônica [6 e 7].

A constante dielétrica, também conhecida como permissividade elétrica, é uma propriedade intrínseca de alguns materiais e está relacionada com a resposta dos mesmos a um campo elétrico que lhes for aplicado. O valor dessa propriedade pode variar em função de fatores como temperatura ou frequência do campo elétrico experimentado [8]. Para se referir às propriedades dielétricas de um material é comumente usada a constante dielétrica relativa, definida como $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$, com $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$ sendo a permissividade do vácuo. O desenvolvimento de óxidos baseados em $BaTiO_3$ puros ou dopados, com elevadas constantes dielétricas, são muito demandados para importantes aplicações na indústria eletrônica. [9 e 10].

Alinhado a este contexto o objetivo deste trabalho é sintetizar materiais cerâmicos compostos por titanato de bário, $BaTiO_3$, com estrutura perovskita, por meio de dois métodos

de síntese distintos: reação de combustão e Pechini. A análise das características estruturais e físicas, bem como, a análise da influência exercida pelo método de síntese sobre a permissividade elétrica, ou constante dielétrica, das amostras sintetizadas fazem parte do objetivo deste trabalho.

2. Materiais e métodos

A metodologia deste trabalho foi dividida em duas etapas, a diferença entre as duas etapas consiste, basicamente, no tipo do método de síntese empregado para a produção das amostras dos materiais cerâmicos compostos por titanato de bário – $BaTiO_3$. Na primeira etapa, foi sintetizada uma amostra do material com a composição supramencionada por meio do método Pechini. Na segunda etapa, uma amostra de material cerâmico com a mesma composição teórica da amostra obtida na primeira etapa foi sintetizada por meio do método da reação de combustão. Após as sínteses, em ambas as etapas, as amostras de materiais cerâmicos obtidas neste trabalho foram encaminhadas para as caracterizações estruturais e para o teste de permissividade elétrica.

2.1 Primeira etapa

Nesta etapa foi sintetizada uma amostra de material cerâmico, por meio do método Pechini. A amostra obtida nesta etapa apresenta a seguinte composição teórica: titanato de bário – $BaTiO_3$. A amostra obtida nesta etapa foi denominada pelo código BaP e daqui em diante a mesma será identificada, neste trabalho, por este código. Os reagentes utilizados nesta etapa para a síntese da amostra com a composição teórica supramencionada foram os seguintes: nitrato de bário [$Ba(NO_3)_2$], isopropóxido de titânio [$Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$], ácido cítrico [$C_6H_8O_7$] e etilenoglicol [$C_2H_4(OH)_2$], todos de fabricação Sigma-Aldrich e identificados como de natureza P.A., com graus de pureza variando entre 97 e 98%.

Inicialmente, definiu-se a fórmula da fase desejada e, em seguida, por balanço estequiométrico foram realizados os cálculos para determinação das quantidades mássicas dos reagentes. Após isso, em um Becker com capacidade de 600 mL, adicionou-se aproximadamente 100 mL de água deionizada para dissolução do nitrato de Ba e do citrato de Ti e, em seguida, foi adicionado ácido cítrico à solução. A mistura obtida (pH=1) foi submetida à agitação constante, por meio de um agitador magnético, sob uma temperatura máxima de 60°C por 8 horas, para garantir o máximo nível de solubilização dos reagentes no meio aquoso. Em seguida, a temperatura da mistura foi elevada para 120°C, temperatura que favorece a ocorrência da reação de polimerização para a formação de uma resina orgânica, cujas macromoléculas estejam totalmente intercaladas pela presença dos íons metálicos fornecidos pelas fontes de cátions empregadas; nesse caso, o nitrato e o citrato metálicos adicionados inicialmente à solução. Para a formação da resina foi adicionado à mistura em questão 10 mL de etilenoglicol, numa razão de 3:1 em relação ao ácido cítrico adicionado, esta é a razão ótima segundo o idealizador deste método de

síntese [11]. Uma vez formada a resina, a mesma foi submetida a uma etapa de pirólise, ou pré-calcinação, em um forno mufla sob a temperatura de 400°C por 8 h. O produto desta etapa de pré-calcinação exibiu um aspecto de material semicarbonizado, com coloração preta, resultado da remoção da água e da liberação do carbono da resina, com conseqüente liberação de CO₂. O produto da etapa de pré-calcinação foi devidamente desagregado em almofariz e, em seguida, peneirado em malha 325 mesh (abertura de 44 µm). O produto do peneiramento foi submetido a uma calcinação sob 700°C por 3 horas para a eliminação dos resquícios remanescentes de matéria orgânica e, principalmente, para a formação da fase desejada, que neste caso é o titanato de bário. O produto desta calcinação é a amostra do material cerâmico, teoricamente com a composição desejada, na forma de pó; o mesmo foi submetido a diferentes técnicas de caracterizações estruturais e a um teste de permissividade elétrica em função do aumento do valor da temperatura experimentada.

2.2 Segunda etapa

Nesta etapa foi sintetizada uma amostra de material cerâmico, por meio do método da reação de combustão. A amostra obtida nesta etapa também apresenta a seguinte composição: titanato de bário – BaTiO₃. A amostra obtida nesta etapa foi denominada pelo código BaC e daqui em diante a mesma será identificada, neste trabalho, por este código. Os reagentes utilizados nesta etapa para a síntese da amostra com a composição teórica supramencionada foram os seguintes: nitrato de bário [Ba(NO₃)₂], isopropóxido de titânio [Ti{OCH(CH₃)₂}₄] e uréia [(NH₂)₂CO], todos de fabricação Sigma-Aldrich e identificados como de natureza P.A., com grau de pureza variando entre 97 e 98%.

Utilizou-se um cadinho de sílica vítrea como recipiente para a síntese da amostra BaC por reação de combustão. A reação ocorreu sobre uma placa de aquecimento. O processo de síntese envolveu uma mistura redutora contendo os íons catiônicos metálicos, fornecidos pelo nitrato de bário e pelo isopropóxido de titânio, e como combustível e agente redutor foi utilizada a uréia. De acordo com a literatura o combustível mais utilizado para sínteses de materiais cerâmicos por reação de combustão é a uréia, por seu baixo custo, alta disponibilidade no mercado e por conferir baixa contaminação com resquícios de carbono ao material sintetizado [12].

Os reagentes foram misturados em solução aquosa, onde a mistura dos reagentes, contida no cadinho, foi colocada sobre a placa aquecedora com temperatura de aproximadamente 120°C para a dissolução dos reagentes, seguida da desidratação dos mesmos. Após a dissolução, a mistura exibiu uma solução viscosa com formação de bolhas e intensa volatilização de gases. A temperatura da placa aquecedora foi elevada para 280°C no auge da volatilização dos gases e com a ignição da combustão visivelmente iminente. Durante a ocorrência da reação de combustão a amostra em processo de síntese atingiu o valor máximo de temperatura de 680°C, aferida com um pirômetro óptico com mira a laser. Após o cessar da chama da combustão, que teoricamente define o término da reação, o produto da mesma

permaneceu sobre a placa aquecedora durante 10 minutos para a eliminação de possíveis resquícios de voláteis remanescentes. A síntese completa da amostra BaC, obtida neste trabalho, por meio do método de síntese da reação de combustão, durou em média 8,5 minutos. O produto desta síntese é a amostra de material cerâmico, teoricamente com a composição desejada, na forma de pó; o mesmo foi submetido a diferentes técnicas de caracterizações estruturais e a um teste de permissividade elétrica em função do aumento do valor da temperatura experimentada.

Na Tabela 1 está apresentado um resumo das principais informações que compõem a metodologia deste trabalho de pesquisa.

Tabela 1. Resumo da metodologia de síntese das amostras de materiais cerâmicos sintetizadas neste trabalho.

Código da Amostra	Composição Teórica da Amostra	Método de Síntese para Obtenção da Amostra
BaP	BaTiO ₃	Pechini
BaC	BaTiO ₃	Reação de Combustão

2.3 Caracterizações

As duas amostras de materiais cerâmicos sintetizadas neste trabalho e denominadas pelos códigos BaP e BaC foram submetidas às seguintes técnicas de caracterizações: difração de raios x (DRX) em um difratômetro Rigaku, modelo MiniFlex; análise térmica por termogravimetria em um analisador termogravimétrico, marca TA instruments, modelo SDT 2960, na razão de aquecimento de 20°C.min⁻¹ até atingir o máximo de 600°C; determinação da área superficial e diâmetro de poros por adsorção e dessorção de N₂ meio dos métodos BET e BJH utilizando um equipamento da marca Quantachrome Instruments, modelo Quantachrome NovaWin2, version 9.0 NOVA instruments; microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio eletrônico ZEISS, modelo DSM 940; determinação de tamanho de partículas em um analisador de nanopartículas da marca Shimadzu, modelo IG-1000 e, por fim, as amostras sintetizadas e analisadas foram submetidas, na forma de pastilhas prensadas, a um teste de permissividade elétrica em um analisador diferencial de ondas no qual foi aferida a permissividade elétrica relativa do material (ε_r), propriedade comumente conhecida como constante dielétrica do material. Foram investigadas também as perdas magnéticas usando a tangente de perdas magnéticas a partir de 2^{-tang}dB, numa frequência em microondas de 8 – 14 GHz.

3. Resultados e discussão

As curvas de difração de raios x referentes aos dados coletados das amostras BaP e BaC estão apresentados na Figura 1. Esse ensaio foi realizado a fim de identificar as fases constituintes das estruturas das amostras sintetizadas por meio dos métodos Pechini e reação de combustão, bem como, verificar as características de cristalinidade das mesmas.

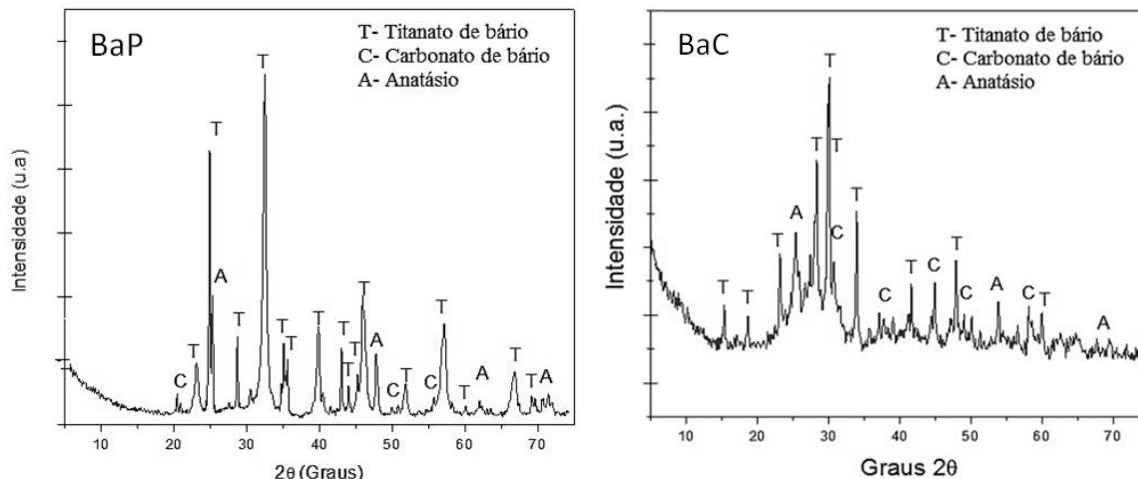


Figura 1. Curvas de difração de raios x das duas amostras compostas por titanatos de bário. A amostra BaP foi sintetizada pelo método Pechini e a amostra BaC foi sintetizada por reação de combustão.

É possível observar nos padrões de difratogramas das amostras BaP e BaC, ilustrados na Figura 1, que a fase $BaTiO_3$, identificada em ambos os difratogramas como T, é a fase que se apresenta como majoritária nas estruturas das amostras sintetizadas neste trabalho, independente do método de síntese utilizado. Nos referidos padrões de difratogramas também foi identificada a presença da fase $BaCO_3$ - identificada pela letra C - a qual é um componente indesejável na estrutura de materiais semicondutores, por suprimir a permissividade elétrica na estrutura do mesmo. Prado e seus colaboradores [13] também investigaram a influência do método síntese sobre as características físicas do titanato de bário; neste estudo, também foi detectada a presença de carbonato de bário na estrutura do material sintetizado e, segundo eles, a formação dessa fase pode estar associada a interação dos íons de bário com moléculas de CO_2 produzidas a partir da queima do carbono presente na composição dos precursores empregados nas sínteses. Outro fator que pode ter corroborado para dificultar a formação de uma estrutura cristalina monofásica, isto é, unicamente formada pela fase desejada de $BaTiO_3$ pode estar relacionado com a umidade relativa da atmosfera, já que a polaridade das moléculas de água presentes na atmosfera podem ter sequestrado íons de titânio, fornecidos pelo citrato, não permitindo a sua ligação com o bário para formação da fase $BaTiO_3$ [14]. Foi ainda detectada nas estruturas das duas amostras sintetizadas neste trabalho a presença da fase anatásio, em pequena concentração para ambas as amostras, os picos característicos dessa fase estão identificados por A nas duas curvas de difração de raios x ilustrados na Figura 1. Anatásio nada mais é do que uma das fases metaestáveis da titânia - TiO_2 - a mesma se apresenta com estrutura cristalina pertencente ao sistema tetragonal e pode ser facilmente transformada na fase rutilo, a forma mais estável da titânia, em uma reação de transformação de fase irreversível, quando aquecida sob temperaturas acima de $800^\circ C$ [15]. A formação da fase anatásio nas estruturas das amostras sintetizadas neste

trabalho se deve, certamente, ao excesso da concentração de íons de titânio, Ti^{4+} , remanescentes do seu precursor, os mesmos reagiram com o oxigênio da atmosfera formando, nas estruturas em síntese, traços desta fase espúria. É possível afirmar que os dois métodos de síntese distintos utilizados, neste trabalho, para a preparação de amostras com a composição teórica $BaTiO_3$, levaram à obtenção de materiais muito similares em relação ao tipo de fases constituintes das suas estruturas, bem como, em relação à concentração das mesmas. No entanto, pela maior definição e intensidade dos picos de difração, a amostra obtida pelo método Pechini apresentou-se com uma estrutura cristalina com maior grau de ordenação.

As micrografias obtidas como resultado da análise da topografia de superfície da amostra BaP, realizada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), estão ilustradas na Figura 2. As micrografias seguir estão exibidas com ampliação de 1000X e 5000x, respectivamente.

A partir das micrografias ilustradas na Figura 2 é possível observar que a amostra BaP, obtida pelo método Pechini, apresenta partículas unitárias com formas e tamanhos irregulares e é visível a forte tendência ao estado de aglomeração destas partículas. O estado de aglomeração das partículas unitárias desta amostra pode ser explicado pelo fato da estrutura atômica que compõe estas partículas ser predominantemente constituída por ligações químicas primárias de caráter iônico, assim, deduz-se que há atrações eletrostáticas de natureza secundária do tipo Van der Waals entre estas partículas que compõem o material na forma de pó. Como as ligações secundárias são conhecidas por suas baixas intensidades de ligação, isso explica a baixa resistência destes aglomerados de partículas se desfazerem. Tais aglomerados apresentam aspecto friável, poroso, sendo facilmente desconstruídos. Amostras de titanato de bário reproduzidas por Garbraz-Glos e seus colaboradores [16] também apresentaram morfologia irregular, com aspecto poroso, de seus aglomerados de nanopartículas, apesar de terem sido

reproduzidas por uma metodologia de síntese diferente dos métodos empregados neste trabalho.

Na Figura 3 estão ilustradas as micrografias obtidas como resultado da análise da topografia de superfície da amostra BaC, realizada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias seguir estão exibidas com ampliação de 1000X e 5000x, respectivamente.

Por meio das micrografias ilustradas na Figura 3 é possível constatar que as partículas que constituem a amostra

BaC apresentam morfologia bem similar ao que foi observado para a amostra BaP, isto é, partículas unitárias sem formato ou tamanho definido, não uniformes, unidas por um visível estado de aglomeração. Sendo assim, dada a considerável semelhança entre os aspectos morfológicos das partículas e seus aglomerados nas amostras BaP e BaC, é possível afirmar que os métodos de síntese empregados neste trabalho não exerceram uma influência pronunciada sobre esse aspecto físico da estrutura do material obtido.

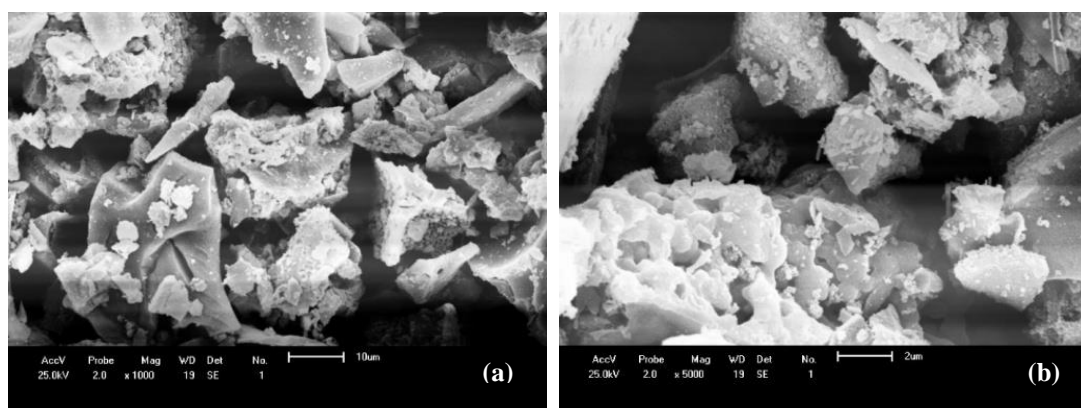


Figura 2. Micrografias obtidas como resultado da análise da topografia de superfície da amostra BaP de composição BaTiO_3 , obtida pelo método Pechini. (a) Ampliação de 1000x e (b) Ampliação de 5000x.

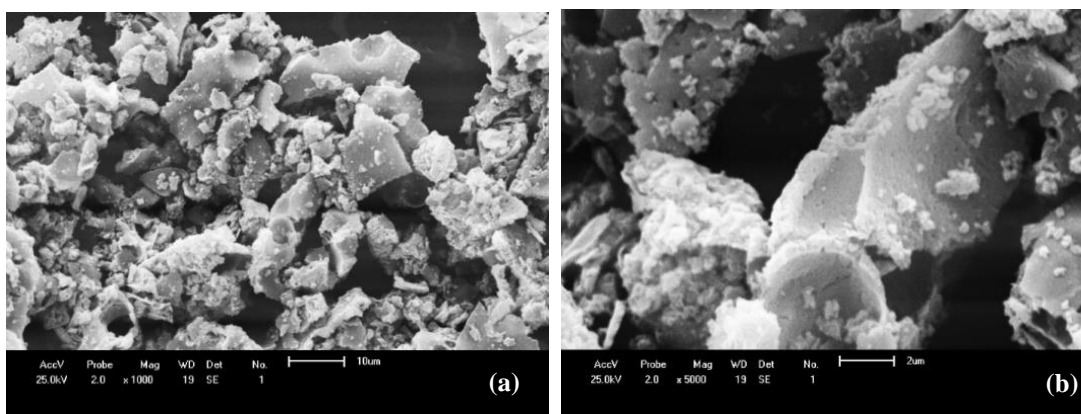


Figura 3. Micrografias obtidas como resultado da análise da topografia de superfície da amostra BaC de composição BaTiO_3 , obtida pelo método da reação de combustão. (a) Ampliação de 1000x e (b) Ampliação de 5000x.

Na Figura 4 estão apresentados os perfis gráficos referentes à distribuição do tamanho de partículas que constituem as amostras BaP e BaC, representadas pelas ilustrações (a) e (b), respectivamente.

De acordo com os perfis gráficos apresentados na Figura 4 observa-se que a faixa de valores referentes à distribuição do tamanho das partículas para amostra BaP é mais estreita do que para a amostra BaC, isto é, a distribuição de tamanhos de partículas foi mais uniforme para a amostra BaP. Por análise comparativa dos perfis gráficos, percebe-se que a amostra BaP, sintetizada pelo método Pechini, se apresentou constituída por uma fração bastante pronunciada de partículas

de menor tamanho; para esta amostra, a maior concentração das partículas apresentaram tamanhos na faixa de valores entre 15 e 30 μm , é importante registrar que para esta amostra o valor percentual referente à fração mássica de partículas com tamanhos superiores a 100 μm é inferior a 5%. Já para a amostra BaC, sintetizada por reação de combustão, a maior concentração de partículas constituintes da mesma apresentaram tamanhos na faixa de valores entre 25 e 40 μm ; no entanto, foi detectada também para esta segunda amostra partículas de tamanhos relativamente grandes, superiores a 150 μm . Sendo assim, recomenda-se que a determinação do método de síntese a ser empregado para a reprodução de materiais cerâmicos de composição BaTiO_3 deve ser levada

em consideração em conformidade com o tamanho médio desejado para as partículas a serem obtidas. Obviamente, as especificidades de cada aplicação, e as condições de operação do material, podem demandar tamanhos de partículas específicos.

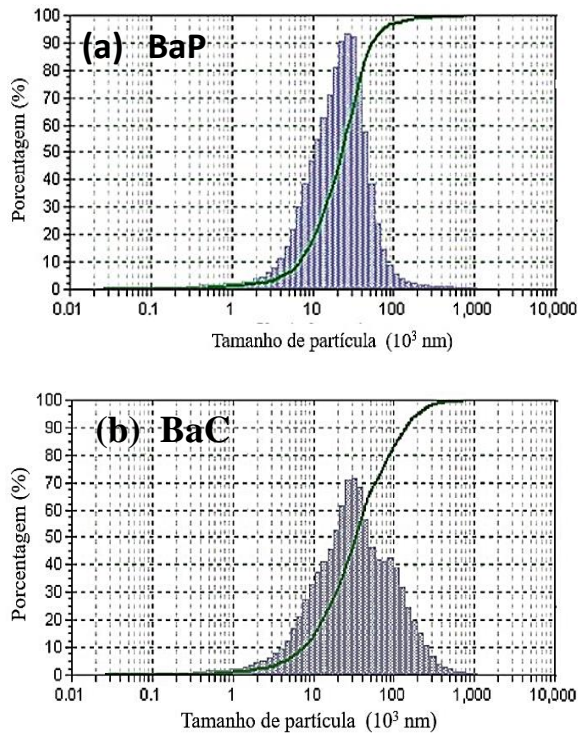


Figura 4. Perfis gráficos representativos da distribuição do tamanho das partículas que constituem as amostras BaP e BaC, ambas de composição BaTiO₃, sintetizadas pelos métodos Pechini e reação de combustão, respectivamente.

Os resultados da caracterização textural das amostras BaP e BaC, realizada por adsorção e dessorção de N₂, e apresentados em perfis gráficos na forma de isotermas estão ilustrados na Figura 5.

Segundo a classificação IUPAC [17] as duas isotermas ilustradas na Figura 5 podem ser classificadas como sendo do tipo IV. Isso significa que as duas amostras sintetizadas neste trabalho apresentam dimensão média de poros na faixa da mesoporosidade (diâmetro médio entre 2 e 50 nm) associados à presença de macroporos (diâmetro médio superior a 50 nm). O loop de histerese apresentado em cada uma dessas isotermas, mais ou menos entre 0,4 e 0,98 P/P₀, pode ser classificado como sendo do tipo H3, também de acordo com a classificação IUPAC. Para Neiva e seus colaboradores [18] este tipo de histerese também revela a presença de poros de dimensões meso que, em geral, estão associados a agregados não rígidos de partículas, isto é, facilmente desaglomeráveis. Esta informação está de acordo com as características físicas dos aglomerados de partículas observadas para as duas amostras de materiais cerâmicos sintetizadas neste trabalho, visualizadas por meio das micrografias de MEV, ilustradas na Figura 3.

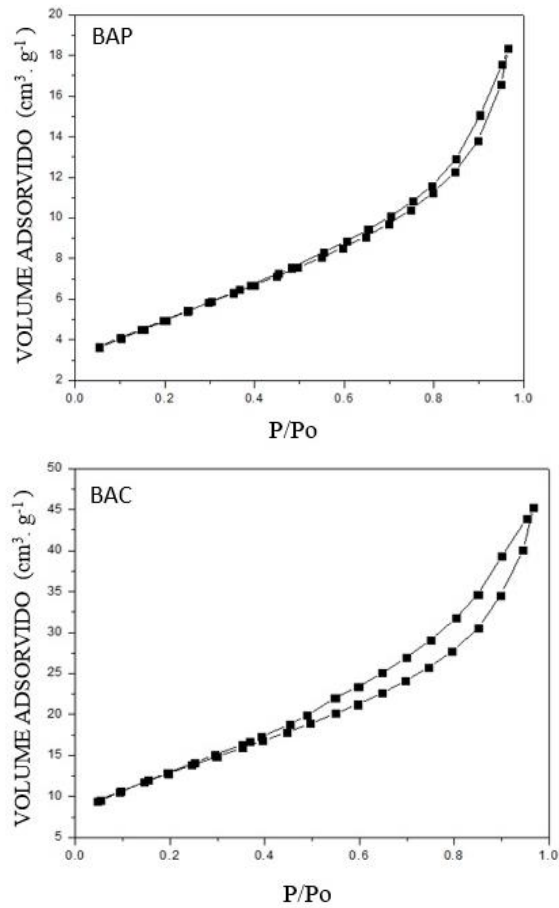


Figura 5. Perfis gráficos em forma de isotermas de adsorção e dessorção de N₂ representativos do resultado da análise textural para as amostras BaP e BaC, ambas de composição teórica BaTiO₃.

Na Tabela 2, a seguir, estão apresentados de forma resumida os valores das principais características texturais determinadas, por meio dos métodos BET e BJH, para as amostras sintetizadas neste trabalho.

Tabela 2. Valores relativos a área específica (S_{BET}), volume de poro (V_p) e diâmetro médio dos poros (D_{pBJH}) para as amostras sintetizadas neste trabalho, ambas de composição BaTiO₃.

Código da amostra	Composição teórica da amostra	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)
BaP	BaTiO ₃	51,770	0,0283	4,25
BaC	BaTiO ₃	19,627	0,0699	5,95

De acordo com as informações apresentadas na Tabela 2 ratifica-se o que já havia sido constatado por meio da determinação de tamanho de partículas, isto é, confirma-se que a amostra BaP, sintetizada pelo método Pechini, é constituída por partículas de menores tamanhos médios isso lhe conferiu maior valor de área superficial e, conseqüentemente, menores valores médios para os seus diâmetros em comparação a amostra BaC, sintetizada por

meio da reação de combustão. Além disso, a amostra BaC apresentou-se com um valor referente ao volume poros superior ao dobro do volume de poros da amostra BaP.

Os perfis gráficos representativos da variação da permissividade elétrica relativa, também conhecida como constante dielétrica do material, e da tangente de perdas em função da frequência do sinal aplicado ao material estão ilustrados na Figura 6 para as amostras BaP e BaC, obtidas pelos métodos Pechini e reação de combustão, respectivamente.

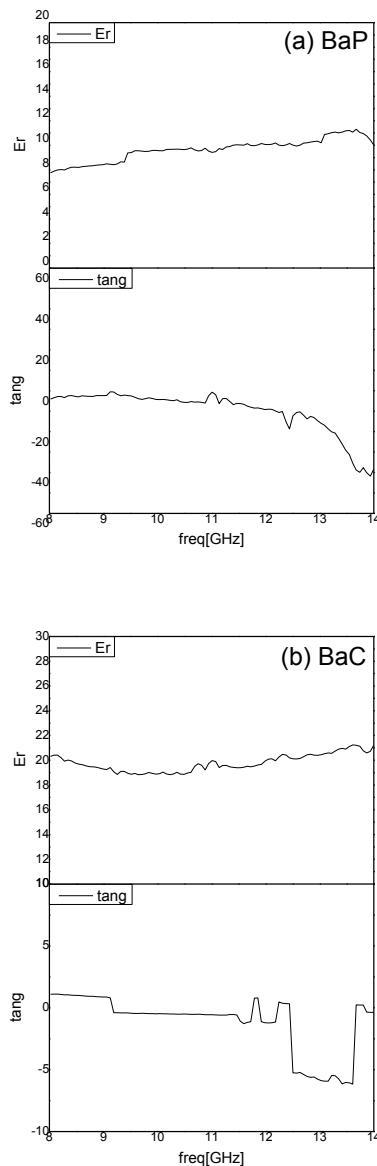


Figura 6. Perfis gráficos representativos da permissividade elétrica relativa (ϵ_r) e da tangente de perdas ($\tan\delta$) para as amostras de composição teórica BaTiO_3 sintetizadas neste trabalho. (a) Amostra sintetizada pelo método Pechini e (b) amostra sintetizada pelo método da reação de combustão.

Para Wang e seus colaboradores [19] basicamente são duas as propriedades específicas a serem consideradas na

escolha de um material dielétrico para ser aplicado sob a ação de microondas, são elas: a constante dielétrica relativa (ϵ_r) e a tangente de perdas ($\tan\delta$). Ainda segundo este estudo, neste contexto, os materiais mais procurados, em geral, são aqueles que apresentem constantes dielétricas elevadas e baixas perdas. Segundo Reaney e Iddles [20], $\epsilon_r > 20$ e $\tan\delta < 10^{-3}$ para filmes finos ou substratos cerâmicos são considerados ótimos para aplicações como materiais dielétricos para frequências de microondas.

De acordo com os perfis gráficos ilustrados na Figura 6 observa-se que a amostra BaP exibiu uma permissividade elétrica entre 7 e 10 para a faixa de frequência investigada (8-14 GHz), é possível perceber que para essa amostra o aumento da permissividade ocorreu suavemente em função do aumento da frequência do campo elétrico experimentado. Já a amostra BaC, de acordo com o perfil gráfico representativo de seu comportamento elétrico, exibiu uma permissividade elétrica considerada para a amostra anterior; nesse caso, a permissividade apresentou-se praticamente invariável, com discretas oscilações em função da faixa de valores de frequência do campo elétrico aplicado. Sendo assim, de acordo com a literatura [20 e 21] a amostra sintetizada por meio da reação de combustão, amostra BaC, apresentou um comportamento elétrico mais próximo do que é apontado como ótimo ou desejado para materiais cerâmicos destinados à aplicação como dispositivos dielétricos. Por outro lado, de acordo com os perfis gráficos ilustrados na Figura 6, a amostra BaC apresentou perdas mais pronunciadas do que a amostra sintetizada pelo método Pechini.

Em geral, deseja-se uma tangente de perdas baixa na frequência de operação do dispositivo desenvolvido, de modo que este apresente uma baixa perda por inserção. No entanto, dependendo do valor da perda a mesma não representa a condenação do material dielétrico, pois como se sabe a tangente de perdas de um material dielétrico nada mais é do que a relação entre o valor imaginário efetivo da permissividade elétrica e o seu valor real. Porém, para aplicações em microondas os materiais dielétricos são especificados apenas por seu valor real de constante dielétrica ou permissividade. Quando as perdas são pequenas comparadas às expressivas permissividades é comum considerar, em aplicações de microondas, que os materiais dielétricos não possuem perdas [21 e 22]. Com isso, reitera-se o melhor desempenho dielétrico da amostra BaC em relação a amostra BaP. A amostra sintetizada por reação de combustão apresentou valor de permissividade em torno de 20, valor considerado expressivo, e uma perda abaixo de 1 quando sob a ação do campo elétrico de baixa frequência, inferior a 9 GHz. Essa perda verificada foi gradativamente reduzida na medida em que a frequência do campo elétrico experimentado foi sendo aumentada, assim a referida perda atingiu valores considerados não comprometedores, de acordo com a literatura, para a aplicação como material dielétrico.

Embora a amostra sintetizada pelo método Pechini, BaP, tenha se apresentado constituída por partículas de menor tamanho, diâmetros médios de menor tamanho e menor volume de poros, características físicas que teoricamente lhe

conferiria melhor permissividade elétrica relativa (ϵ_r), o seu desempenho no teste de determinação da constante dielétrica foi inferior a amostra sintetizada por reação de combustão, BaC. A explicação para isto pode estar no baixo valor da temperatura de calcinação para a formação das fases da estrutura da amostra obtida pelo método Pechini. Como a metodologia de síntese deste método envolve a formação de resina de natureza orgânica, o valor da temperatura de calcinação deve ser suficientemente alto para eliminar o máximo possível a presença de matéria orgânica, bem como os resquícios de carvão formado como produto da pirólise que antecede a calcinação. A presença destas substâncias, conhecidamente de natureza isolantes, certamente inibe a resposta do material em relação ao campo elétrico que lhe foi aplicado, reduzindo os valores apresentados para a permissividade elétrica relativa do mesmo. Deduz-se, portanto, que se a amostra sintetizada pelo método Pechini for reproduzida por este mesmo método, contudo, empregando-se uma etapa de calcinação realizada em temperatura de maior valor o material obtido, de composição teórica BaTiO₃, poderá exibir comportamento dielétrico mais expressivo do que os desempenhos apresentados pelas amostras objetos do estudo desse trabalho.

Recomenda-se, por fim, que a partir dos resultados deste trabalho as amostras com estrutura do tipo perovskita e composição teórica BaTiO₃ sejam reproduzidas por estes mesmos métodos de síntese; contudo, empregando-se para a temperatura de calcinação valores superiores ao praticado neste trabalho, em relação ao método Pechini. De forma análoga, empregando-se para a temperatura de aquecimento da mistura de reagentes valores mais elevados do que a temperatura utilizada neste trabalho na metodologia de síntese da reação de combustão.

Conclusões

Os métodos de síntese empregados neste trabalho para a reprodução de amostras compostas, teoricamente, por BaTiO₃ se mostraram eficientes para esta finalidade. O método Pechini favoreceu a obtenção de um material cerâmico com uma distribuição mais uniforme para os valores de tamanhos de partículas, bem como, levou à obtenção de partículas de menor tamanho médio e, conseqüentemente, menor valor médio para os poros interpartículas.

Para as condições de sínteses empregadas na metodologia deste trabalho, o método da reação de combustão levou a obtenção de um material, de composição teórica BaTiO₃, que exibiu valores de constante dielétrica bastante próximos dos valores considerados ótimos pela literatura, para a faixa de frequência testada (8-14 GHz). Já a amostra, de mesma composição teórica, sintetizada pelo método Pechini exibiu um desempenho inferior em relação a sua permissividade elétrica relativa (ϵ_r), para a mesma faixa de frequência.

Acredita-se que a considerável concentração de matéria orgânica envolvida na síntese Pechini não teria sido eliminada a contento, devido ao valor da temperatura de calcinação da metodologia deste método ter sido insuficiente, e isso pode ter inibido a permissividade elétrica relativa da amostra obtida

por essa técnica de síntese. Acredita-se, ainda, que as constantes dielétricas das duas amostras desenvolvidas e analisadas neste trabalho poderiam ter se apresentado com magnitudes bem mais expressivas se as temperaturas empregadas nas metodologias de síntese dos dois métodos utilizados fossem em maiores valores.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Capes pelo apoio financeiro destinado à realização deste trabalho.

Referências

- [1] Rojac, T., Bencan, A., Malic, B., Tutuncu, G., Jones, J. I., Daniels, J. E., Damjanovic. D. BiFeO₃ Ceramics: Processing, Electrical, and Electromechanical Properties, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97 (7), pp. 1993–2011, 2014
- [2] Luo, B., Wang, X., Tian, E., Li, G., Li, L. Electronic structure, optical and dielectric properties of BaTiO₃/CaTiO₃/SrTiO₃ ferroelectric superlattices from first-principles calculations. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 3 (33), pp. 8625-8633, 2015.
- [3] Goodenough, J. B., Zhou, J. Varied roles of Pb in transition-metal PbMO₃ perovskites (M= Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Ru), *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 16 (3), pp. 1-11, 2015.
- [4] Sun, Q., Gu, Q., Zhu, K., Wang, J., Qiu, J. Stabilized temperature-dependent dielectric properties of Dy-doped BaTiO₃ ceramics derived from sol-hydrothermally synthesized nanopowders, *Ceramics International*, vol. 42 (2), pp. 3170–3176, 2016.
- [5] Luo, B., Wang, X., Tian, E., Wu, L., Li, L. First-principles effective Hamiltonian simulation of ABO₃-type perovskite ferroelectrics for energy storage application, *Journal of Applied Physics*, vol. 120 (7), 2016.
- [6] Kumbhar, S. S., Mahadik, M. A., Chougule, P. K., Mohite, V. S., Hunge, Y. M., Rajpure, K. Y., Moholkar, A. V., Bhosale, C. H. Structural and electrical properties of barium titanate (BaTiO₃) thin films obtained by spray pyrolysis method. *Materials Science-Poland*, vol 1 (3), 2015.
- [7] Ibragimov, T. D., Imamaliyev, A. R., Bayramov, G. M. Influence of barium titanate particles on electro-optic characteristics of liquid crystalline mixture H-37. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, vol. 127 (3), pp. 1217–1220, 2016.
- [8] Callister, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*. 8ª edição, editora LTC, Rio de Janeiro - RJ, 2008.
- [9] Cao, W. Q., Xu, L. F., Ismail, M. M., Huang, L. L. Colossal dielectric constant of NaNbO₃ doped BaTiO₃

- ceramics. *Materials Science-Poland*, vol. 34 (2), pp. 322–329, 2016.
- [10] Afqir, M., Tachafine, A., Fasquelle, D., Elaatmani, M. Carru, J.-C., Zegzouti, A., Daoud, M. Synthesis, Structural and Dielectric Properties of $\text{SrBi}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$. *Open Journal of Physical Chemistry*, vol. 6, pp. 42-47, 2016.
- [11] Pechini, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth Titanates and Niobates and coating method using the same to from a capacitor. *U.S. Patent*. n.3, 330.697, July 11,1967.
- [12] Neiva, L. S., Borges, C. R. P. B., Brasileiro, M. I., Novaes, L. M., Cabral, A. M., Oliveira, J. B. L. Materiais cerâmicos catalíticos à base de hexaaluminato de metais alcalino terrosos (Ba e Ca): síntese e análise estrutural. *Revista Cerâmica*, vol. 61, pp. 350-358, 2015.
- [13] Prado, L. R., Resende, N. S. de, Silva, R. S., Egues, S. M. S., Salazar-Banda, G. R. Influência do método de síntese para a preparação de nanopartículas de Titanato de Bário. In: *XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química- COBEQ - 2014*,19 a 22 de outubro. Florianópolis-SC, 2014.
- [14] Cerconi, C.; González-Borrero, P. P. Preparação e caracterização de pós e filmes finos de BaTiO_3 sintetizados via método Pechini. *Revista Matéria*, v. 18, n. 4, pp. 1510-1524, 2013.
- [15] Sun, Q., Hu, J., Gu, Q., Bian, K., Wang, J., Xiong, K., Zhu, K. Sol-hydrothermal synthesis, crystal structures and excellent dielectric stability of yttrium doped BaTiO_3 ceramics. *Materials Technology: Advanced Performance Materials*, vol. 1, pp. 1-6, 2016.
- [16] Garbaz-Glos, B., Lisinska-Czekaj, A., Czekaj, D., Bak, W. Effect of semiconductor element substitution on the electric properties of barium titanate ceramics. *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 61 (2), pp. 887-890, 2016.
- [17] Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Siemieniowska, T. *Pure and Applied Chemistry*. IUPAC Recommendations. v. 57, n. 4, p. 603, 1985.
- [18] Neiva, L. S, Borges, C. R. P. B., Brasileiro, M. I., Novaes, L. M., Silva, P. A. M., Oliveira, J. B. L. Desenvolvimento e análise estrutural de nanopartículas compostas por hexaaluminato de estrôncio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$), *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, vol. 10, (3), pp. 152-158, 2015.
- [19] Wang, L., Wang, L., Wang, Z., Huang, B., Zhang, Q., Fu, Z. Effect of sintering aid ZnO-CeO_2 on dielectric properties of $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 26 (11), pp. 9026–9030, 2015.
- [20] Reaney, I. M., Iddles, D. Microwave Dielectric Ceramics for Resonators and Filters in Mobile Phone Networks, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89 (7), pp. 2063–2072, 2006.
- [21] Muhammad, R., Iqbal, Y., Reaney, I. M. Structure and microwave dielectric properties of $\text{La}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{4+x}\text{Ga}_{1-x}\text{O}_{17}$ ceramics. *Journal of Materials Science*, vol. 50 (9), pp. 3510–3516, 2015.
- [22] Li, Y., Hong, W., Xie, Z., Shen, Z., Wang, Z. Synthesis and Microwave Dielectric Properties of Cu-Doped ZnAl_2O_4 . *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 13 (5), pp. 884–888, 2016.