

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

EVERTON FERNANDO REIS DA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÕES DE $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$ OBTIDO PELO MÉTODO
HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS**

CORNÉLIO PROCÓPIO

2021

EVERTON FERNANDO REIS DA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÕES DE $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$ OBTIDO PELO MÉTODO
HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS**

**Synthesis and characterizations of $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$ by microwave-assisted
hydrothermal method**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. Yuri Vinicius Bruschi de Santana

CORNÉLIO PROCÓPIO

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



EVERTON FERNANDO REIS DA SILVA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÕES DE $BaTi_{(1-x)}Fe_{(x)}O_3$ OBTIDO PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Ciências Mecânicas.

Data de aprovação: 22 de Outubro de 2021

Prof Ricardo Augusto Mascarello Gotardo, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Yuri Vinicius Bruschi De Santana, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Marcelo Zampieri, Doutorado - Universidade Estadual de Londrina (UEL)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 25/10/2021.

Dedico este trabalho à minha família e a
aqueles que pesquisam sobre o tema.

AGRADECIMENTOS

Certamente estes parágrafos não irão atender a todas as pessoas que fizeram parte dessa importante fase de minha vida. Portanto, desde já peço desculpas àquelas que não estão presentes entre essas palavras, mas elas podem estar certas de que fazem parte do meu pensamento e de minha gratidão.

Ao Prof. Dr. Yuri Vinicius Bruschi de Santana pela orientação e confiança.

Aos professores Dr. Elson Longo, Dr. Ivair Aparecido dos Santos, Dr. Diego Seiti Fukano Viana, Dr. Marcelo de Assis; que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e aos professores desta instituição.

Aos meus familiares, em especial meus pais, pelo apoio.

A minha esposa Maria Júlia, pela paciência e companheirismo.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para realização desta pesquisa, que certamente contou com esforços extras de todas as partes envolvidas, pelas restrições necessárias aplicadas ao enfrentamento da pandemia COVID-19.

RESUMO

O presente trabalho visa a síntese de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$ ($x = 0,00; 0,01; 0,05; \text{ e } 0,15$), através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas. O BaTiO_3 é uma perovskita do tipo ABX_3 , de estrutura tetragonal em temperatura ambiente e é também conhecido por suas excelentes propriedades dielétricas, ferroelétricas e piezoelétricas, sendo utilizado em capacitores dielétricos, sensores, atuadores e detectores de som. A adição de Fe na rede acarreta a substituição de íons Ti^{4+} pelos de Fe^{3+} levando a diminuição na temperatura de Curie, redução da constante dielétrica, redução da energia de *band gap* e favorece propriedades ferromagnéticas. Soluções aquosas foram inseridas em um equipamento de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas. As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X, espectroscopia micro-Raman e espectroscopia na região do ultravioleta-visível. Os difratogramas e espectros de micro-Raman revelam a coexistência das fases com (1) simetria cúbica e tetragonal, de grupo espacial $Pm-3m$ e $P4mm$ em $x = 0,00$ e $0,01$ e (2) simetria cúbica e grupo espacial $Pm-3m$ em $x = 0,05$ e $0,15$, sendo todas elas sem a formação de fases secundárias. Foram estimados valores de parâmetro de rede “a” e é observado um aumento do parâmetro de rede entre a amostra pura e de 1% de Fe. Constata-se posteriormente uma redução linear do parâmetro de rede “a” em função do acréscimo de Fe. O tamanho médio de cristalito apresentou valores estimados de 46 nm para amostras em $0,00 \geq x \geq 0,05$ e de 56 nm em $x = 0,15$; representando um aumento de 20% em relação a amostra pura. Os valores de *band gap* também apresentaram redução em função do acréscimo de Fe que está relacionada a substituição de íons Ti^{4+} pelos de Fe^{3+} que ocasionou a criação de vacâncias de oxigênios para compensação estequiométrica em virtude da quebra das ligações Ti-O. Foram observados paramagnetismo nas amostras de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$, em $0,00 \geq x \geq 0,05$ enquanto a $x = 0,15$ exibe ferromagnetismo fraco com baixa coercitividade e pequena remanescência, apresentando valores máximos de magnetização de saturação $M_s \sim 1,29$ emu/g, remanescência $M_r \sim 0,14$ emu/g e coercitividade $H_c \sim 0,13$ kOe.

Palavras-chave: Hidrotérmico. Micro-ondas. BaTiO_3 com Fe. Medidas magnéticas.

ABSTRACT

The present work aims at the synthesis of $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$ ($x = 0.00; 0.01; 0.05$ and 0.15), through the microwave-assisted hydrothermal method. BaTiO_3 is an ABX_3 type perovskite, with tetragonal structure at room temperature and is also known for its excellent dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties, being used in dielectric capacitors, sensors, actuators and sound detectors. The addition of Fe in the lattice leads to the replacement of Ti^{4+} ions by Fe^{3+} , leading to a decrease in Curie temperature, reduction in the dielectric constant, reduction in the gap energy and favors ferromagnetic properties. Aqueous solutions were inserted into microwave-assisted hydrothermal synthesis equipment. Samples were characterized by X-ray diffractometry, micro-Raman spectroscopy and UV-Vis spectroscopy. The diffractograms and micro-Raman spectra reveal a coexistence of phases with (1) cubic and tetragonal symmetry, with space group $Pm-3m$ and $P4mm$ at $x = 0.00$ and 0.01 ; and (2) cubic symmetry and $Pm-3m$ space group at $x = 0.05$ and 0.15 , all of them without a formation of secondary phases. Values of the lattice parameter “a” were estimated and an increase in the lattice parameter between the pure sample and 1% Fe is observed. The average crystallite size presented estimated values of 46 nm for at $0.00 \geq x \geq 0.05$ and of 56 nm at $x = 0.15$; representing a 20% increase over the pure sample. The band gap values also a reduction due to the addition of Fe, which is related to the replacement of Ti^{4+} ions by Fe^{3+} ions, which caused the creation of oxygen vacancies for stoichiometric compensation due to the breaking of Ti-O bonds. Paramagnetism was observed in $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$ at $0.00 \geq x \geq 0.05$ while at $x = 0.15$ exhibits weak ferromagnetism with low coercivity and small remanence, showing maximum values of saturation magnetization $M_s \sim 1.29$ emu/g, remanence $M_r \sim 0.14$ emu/g and coercivity $H_c \sim 0.13$ kOe.

Keywords: Hydrothermal. Microwave. BaTiO_3 with Fe. Magnetic measurements.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Elementos que podem ocupar sítios na estrutura perovskita.	20
Figura 2 – Estrutura de perovskita ideal do BaTiO ₃	21
Figura 3 – (a) DRX e (b) espectros de Raman das amostras de Verma et al. (2013).	23
Figura 4 – MET da amostra BFT0 em escalas de (a) 100 nm e (b) 50 nm de Verma et al. (2013).	24
Figura 5 – MET da amostra BFT1 em escalas de (a) 100 nm e (b) 50 nm de Verma et al. (2013).	24
Figura 6 – Histerese magnética das amostras: (a) BFT0 e (b) BFT1 de Verma et al. (2013).	24
Figura 7 – (a) Difractogramas e (b) histerese magnética das amostras com Fe de Yang et al. (2014).	25
Figura 8 – DRX das amostras de BaTi _(1-x) Fe _(x) O ₃ em 0,00 ≤ x ≤ 0,12 de Dang et al. (2015).	26
Figura 9 – (a) Espectros de Raman e (b) histerese magnética das amostras de Dang et al. (2015).	26
Figura 10 – Difractometria das amostras de BaTi _(0,80) Fe _(0,20) O ₃ de Banerjee et al. (2018).	27
Figura 11 – (a) Difractograma, (b) espectro Raman das amostras de Cortés-Veja; Montero-Tavera e Yañez-Limón (2020).	28
Figura 12 – <i>Band gap</i> das amostras de Cortés-Veja; Montero-Tavera e Yañez- Limón (2020).	28
Figura 13 – Difractogramas das amostras de Amaechi et al. (2021).	29
Figura 14 – (a) Espectros de Raman e (b) medidas de UV-Vis das amostras de Amaechi et al. (2021).	30
Figura 15 – Representação esquemática do: (a) SHC e (b) SHM.	33
Figura 16 – Descrição do sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas.	35
Figura 17 – Processo aplicado para a síntese do BaTi _(1-x) Fe _(x) O ₃	37
Figura 18 – BaTi _(1-x) Fe _(x) O ₃ : (a) x = 0,00; (b) x = 0,01; (c) x = 0,05; (d) x = 0,15.	37
Figura 19 – Instrumentação básica para realização da técnica de DRX.	38
Figura 20 – Esquema dos mecanismos de espalhamento.	42
Figura 21 – Configuração básica de um magnetômetro de amostra.	43

Figura 22 – Resultados de DRX das amostras $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$ sintetizadas.	44
Figura 23 – Picos das amostras de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$ nos planos (100), (110), (111) e (200).	45
Figura 24 – MEV das amostras de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$	48
Figura 25 – Valores de <i>band gap</i> das amostras de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$	49
Figura 26 – Espectros de micro-Raman de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$	51
Figura 27 – Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado sobre as amostras de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$, em temperatura ambiente.	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produtos utilizados na síntese do $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$	34
Tabela 2 – Descrição dos parâmetros de processo	36
Tabela 3 – Padrões indexados para a identificação das fases das amostras.	44
Tabela 4 – Avaliação de tetragonalidade das amostras de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$	45
Tabela 5 – Valores estimados para o parâmetro de rede “a” do $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$	46
Tabela 6 – Valores estimados para o tamanho do cristalito (t_c) médio das amostras	46
Tabela 7 – Comparativo entre sistema cristalino e parâmetro de rede “a” médio por DRX deste trabalho com a literatura.....	47
Tabela 8 – Comparativo entre os valores de <i>band gap</i> deste trabalho com a literatura.....	50
Tabela 9 – Comparativo entre o sistema cristalino por micro-Raman deste trabalho com a literatura	52
Tabela 10 – Comparativo entre as curvas de histerese magnética deste trabalho com a literatura	54

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

ABX ₃	Estrutura de perovskita
DRX	Difracção de raios X
FWHM	Largura de meia altura dos picos difratados (<i>Full Width at Half Maximum</i>)
H	Intensidade dos picos difratados (<i>Height</i>)
H _c	Campo coercitivo
ICDD	<i>International Center for Diffraction Data</i>
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
M _r	Magnetização remanescente
M _s	Magnetização de saturação
SHC	Síntese hidrotérmica convencional
SHM	Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta visível

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Escala termométrica grau Celsius
Å ³	Unidade de volume angstrom cúbico ($1 \text{ Å}^3 = 10^{-30} \text{ m}^3$)
Å	Unidade de comprimento angstrom ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
cm ⁻¹	1 / unidade de comprimento centímetro ($1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$)
nm	Unidade de comprimento nanômetro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$)
µm	Unidade de comprimento micrômetro ($1 \text{ µm} = 10^{-6} \text{ m}$)
memu/g	Unidade de magnetização específica ($1 \text{ memu/g} = 10^{-3} \text{ emu/g}$)
Oe	Unidade de campo magnético Oersted
emu/g	Unidade de magnetização específica
2θ	2 vezes o ângulo de incidência na difração de raios X
r _{Ti}	Raio atômico do titânio
r _{Fe}	Raio atômico do ferro
eV	Unidade de energia elétron-volt
tan δ	Razão entre a perda dielétrica e a constante dielétrica.
MPa	Unidade de pressão megapascal ($1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ Pa}$)
atm	Unidade de pressão atmosfera ($1 \text{ atm} = 101.325 \text{ Pa}$)
Ghz	Unidade de frequência gigahertz ($1 \text{ GHz} = 10^9 \text{ Hz}$)
kW	Unidade de potência kilowatt ($1 \text{ kW} = 10^3 \text{ W}$)
mol	Aproximadamente $6,023 \times 10^{23}$ moléculas de uma dada substância
g/mol	Unidade de massa molar grama por mol
mol/L	Unidade de concentração mol por litro
ml	Unidade de volume mililitro ($1 \text{ ml} = 10^{-3} \text{ L}$)
pH	Potencial hidrogeniônico
M	Unidade de concentração molar ($M = \text{mol/L}$)
λ	Comprimento de onda da radiação
°/s	Unidade de varredura grau por segundo
kV	Unidade de tensão elétrica kilovolt ($1 \text{ kV} = 10^3 \text{ V}$)
h	Constante de Planck ($h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$)
v	Razão entre velocidade da luz e comprimento de onda ($v = c / \lambda$)
α	Coefficiente de absorção
kOe	Unidade de campo magnético kilooersted

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1 Considerações gerais	15
1.2 Objetivos	17
1.2.1 Objetivo geral	17
1.2.2 Objetivos específicos.....	17
1.3 Estrutura da dissertação	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Materiais multiferróicos	19
2.1.1 Materiais ferroelétricos com estrutura de perovskita	20
2.2 O sistema $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$	22
2.3 Métodos de síntese <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i>	30
2.3.1 Rotas hidrotérmicas	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 Método hidrotérmico assistido por micro-ondas (SHM)	34
3.2 Preparação dos reagentes e parâmetros de processo	35
3.3 Difratomia de raios X (DRX)	38
3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	40
3.5 Espectroscopia de absorvância do UV-Visível (UV-Vis)	40
3.6 Espectroscopia de micro-Raman	41
3.7 Caracterização magnética dos materiais	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 Difratomia de raios X	44
4.2 Microscopia eletrônica de varredura	48
4.3 Espectroscopia na região do UV-Vis	49
4.4 Espectroscopia micro-Raman	50
4.5 Curvas de histerese magnéticas	53
5 CONCLUSÃO	55
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

A evolução tecnológica tem o intuito de facilitar a vida do ser humano e para isso é necessário o desenvolvimento de novos materiais. O estudo de materiais avançados faz parte do cotidiano e são os principais responsáveis pela remoção de muitas das barreiras tecnológicas. Esses materiais vêm sendo foco de estudo nas últimas décadas, pois desempenham papel fundamental na miniaturização de componentes funcionais, conferem maior agilidade no processamento de dados, na comunicação e na segurança dos sistemas eletrônicos empregados nas indústrias médicas, automobilísticas e aeroespaciais (OLIVEIRA, 2019; SOUZA, 2011).

Os materiais ferrícos são exemplos de materiais avançados, que por definição, são aqueles que possuem pelo menos uma de três propriedades específicas: (anti)ferromagnetismo, ferroeletricidade e ferroelasticidade. As propriedades ferroelétricas, despertam grande interesse tecnológico, pois englobam valores elevados de constantes dielétricas e suas variações com a temperatura, os efeitos piezelétricos, piroelétrico e eletro-ópticos (CALLISTER; RETHWISCH, 2009; KITTEL, 2013).

O titanato de bário (BaTiO_3) é um dos materiais mais conhecidos e amplamente utilizados devido às suas excelentes propriedades dielétricas, ferroelétricas e piezoelétricas. Em virtude disso, tem sido usado como material base em uma série de aplicações como capacitores dielétricos, transdutores, sensores, atuadores e detectores de som (JOSHI et al., 2012; SAHOO; PANDA, 2012). O desempenho das propriedades do BaTiO_3 é fortemente influenciado por seu método de síntese, pureza, composição e morfologia. Tradicionalmente o BaTiO_3 é sintetizado por reação do estado sólido, requerendo altas temperaturas de calcinação, resultando em grosseiros aglomerados de baixo grau de pureza, morfologia não controlada e fases secundárias de carbonatos (BRITO, 2009; WANG et al., 2013). Nas últimas décadas, muitos estudos relacionados ao seu método de síntese foram realizados, nos quais trouxeram grande controle da morfologia, da composição e elevado grau de pureza (JOSHI et al., 2012).

Dentre os modernos métodos de síntese, o método hidrotérmico convencional e hidrotérmico assistido por micro-ondas tem tido boa aceitação em virtude do baixo

custo de processo, decorrente de reduzidos tempos de processamento e utilização de temperaturas mais brandas, sendo conveniente para preparar amostras de BaTiO_3 , com alto grau de cristalinidade, taxa mais uniforme de nucleação, maior controle morfológico e sem a necessidade de um processo posterior de calcinação (UPADHYAY; ARGEKAR; DESHMUKH, 2014).

Incrementar propriedades é de importância estratégica para atender à crescente demanda de gerar novas tecnologias. Embora muitos esforços tenham sido dedicados às sínteses hidrotérmicas, ainda há pouco conhecimento sobre efeitos da dopagem ou substituição parcial de íons na matriz de BaTiO_3 por essas rotas (PEREIRA, 2004; TRANQUILIN, 2013; WEI et al., 2008). Pesquisas na China e Índia tem tido por finalidade a adição de elementos magnéticos como ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cromo (Cr) e manganês (Mn) junto ao BaTiO_3 a fim de obter novas propriedades. Essas interações do BaTiO_3 com materiais magnéticos resultam em um acoplamento magnetoelétrico, onde num mesmo intervalo de temperatura coexistem propriedades ferroelétricas e algum tipo de ordenamento magnético, sendo propriedades de grande interesse para o desenvolvimento de novos materiais (BIBES; BARTHÉLÉMY, 2008; LOTTERMOSE et al., 2004). Verma et al. (2013) citam grandes considerações sobre esse assunto:

- O Fe contribui para interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas em temperatura ambiente devido as vacâncias de oxigênio;
- A adição de Cr pode suprimir a fase ferroelétrica em temperatura ambiente com interações antiferromagnéticas de longo alcance;
- O fraco ferromagnetismo e o desaparecimento da ferroeletricidade pode ser observado com incremento de Mn.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

O presente trabalho visa a síntese e caracterizações de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$ obtido pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

1.2.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos, cita-se:

- a) Compreensão das propriedades do $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$;
- b) Síntese dos materiais pelo processo hidrotérmico assistido por micro-ondas em $x = 0,00$; $0,01$; $0,05$; e $0,15$;
- c) Caracterizações das amostras do sistema $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$;
- d) Investigação das propriedades do material em virtude da substituição parcial por Fe.

1.3 Estrutura da dissertação

Para cumprir os objetivos listados, a dissertação se divide em 5 capítulos, os quais são:

- **Capítulo 1:** Introdução e definição dos objetivos deste trabalho.
- **Capítulo 2:** Levantamento bibliográfico, apresentação dos conceitos básicos para a compreensão e realização desta, além de uma breve revisão dos trabalhos reportados na literatura quanto ao estudo de sistemas que são a base da dissertação.
- **Capítulo 3:** Descrição dos procedimentos experimentais para o preparo, síntese e caracterizações das amostras estudadas, assim como conceitos básicos das técnicas empregadas.
- **Capítulo 4:** Discussão dos resultados obtidos a partir das técnicas de caracterização estrutural, óptica e magnética.
- **Capítulo 5:** Conclusão dos resultados obtidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais multiferróicos

Materiais multiferróicos são materiais avançados no qual combinam duas ou três propriedades ferróicas em uma mesma fase, sendo elas, o ferromagnetismo, ferroeletricidade e ferroelasticidade. Atualmente, considera-se multiferróico aquele que possui predominantemente a coexistência da ferroeletricidade e ferromagnetismo, entendendo por vez a ferroelasticidade como um parâmetro intrínseco a cada sistema e “mediador” de ambos (magnetostricção e eletrostricção). A definição de multiferróico tem se estendido para ordens antiferróicas, tais como antiferromagnetismo e antiferroeletricidade, também para aqueles que possuem outros ordenamentos magnéticos, a exemplo o ferrimagnetismo (HILL, 2000).

Os materiais multiferróicos são divididos em dois grandes grupos:

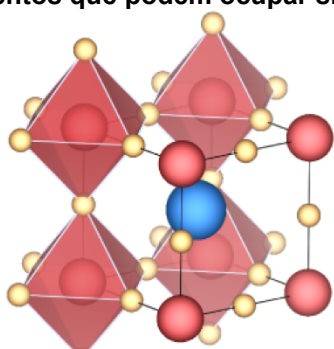
- **Tipo I:** são aqueles onde a ferroeletricidade e o magnetismo possuem diferentes fontes e aparecem independentes um dos outros, podendo também existir algum acoplamento entre eles. São materiais mais comuns, de fácil manipulação, apresentando boas propriedades ferroelétricas, com alta polarização espontânea e geralmente com fraco acoplamento magnetoelétrico. Esses são subdivididos em quatro classes iniciais: (1) Perovskitas multiferróicas, (2) Ferroeletricidade por “par de elétrons” (*lone pairs*), (3) Ferroeletricidade por “ordenamento de cargas” ou “ferroeletricidade eletrônica” (*charge ordering*), (4) Ferroeletricidade “geométrica”;
- **Tipo II:** a ferroeletricidade está relacionada a um ordenamento magnético, implicando em um forte acoplamento dos parâmetros elétricos e magnéticos, ou seja, somente há polarização ferroelétrica em virtude da ordem magnética. Essa classe é subdividida em: (1) multiferróicos do tipo espiral e (2) multiferróicos com estruturas magnéticas colineares.

2.1.1 Materiais ferroelétricos com estrutura de perovskita

A maior parte dos materiais ferroelétricos apresentam estrutura tipo perovskita. Essa estrutura possui configuração do tipo ABX_3 e combinam geralmente elementos metálicos e não metálicos. O sítio A tipicamente são preenchidos por cátions mono ou bivalente de terra-rara, metal alcalino, alcalino terroso ou qualquer íon maior que se ajuste num sítio de coordenação 12. O átomo B pode ser ocupado por cátions bi, tetra ou pentavalentes e pode ser constituído por um número ainda maior de elementos, inclusive os metais de transição 3d, 4d ou 5d, os quais ocupam sítios octaédricos. O átomo X, por sua vez, pode ser um membro da família dos calcogênios, halogênios ou elemento hidrogênio (CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997; JUNQUEIRA, 2004). A Figura 1 ilustra as possíveis combinações de elementos que podem ocupar sítios na estrutura da perovskita.

Figura 1 – Elementos que podem ocupar sítios na estrutura perovskita.

ABX_3



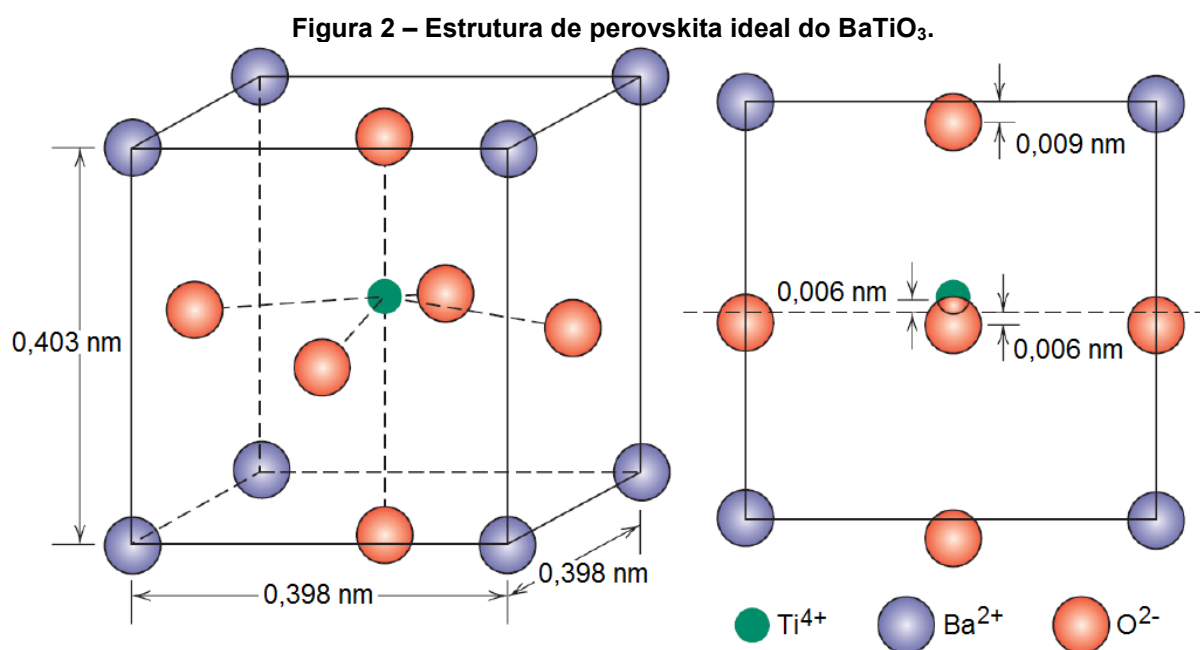
IA	H	IIA											III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A	He
	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
	Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B		IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
	Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
	Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt										
				La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
				Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Fonte: Adaptado de Rondinelli; Fennie (2012).

As estruturas tipo perovskitas podem sofrer distorções devido às diferenças nos tamanhos dos raios iônicos, provocando deformação na rede que variam da simetria cúbica para ortorrômbica ou romboédrica. São justamente estas deformações

as responsáveis pelas diversas propriedades apresentadas pelos materiais com estrutura de perovskita (GOLDSCHMIDT, 1958). As desvantagens de multiferróicos com esta estrutura, é que mesmo apresentando boas propriedades magnéticas e ferroelétricas, o acoplamento entre elas pode ser fraco e o intervalo onde ambas as fases coexistem podem ser pequenos e à baixas temperaturas (FRAYGOLA; 2010)

O BaTiO_3 possui ferroeletricidade e detém estrutura tipo perovskita. Os átomos em A ocupam os vértices (Ba^{2+}), os átomos B estão localizados no centro da célula unitária (Ti^{4+}) e os átomos X estão no centro da face do cubo (O^{2-}), formando um octaedro ao redor dos átomos do sítio B. Em temperatura ambiente o BaTiO_3 apresenta um arranjo tetragonal na qual o íon Ti^{4+} pode escolher até duas posições. Como nenhuma das duas posições disponíveis está exatamente no centro da célula unitária, o centro de cargas positivas não coincide com o das cargas negativas, formando um dipolo elétrico (VAN VLACK, 2000). A Figura 2 apresenta a estrutura ideal do BaTiO_3 em temperatura ambiente.



Fonte: Adaptado de Callister; Rethwisch (2009, p. 766).

2.2 O sistema BaTi_(1-x)Fe_(x)O₃

Em temperatura ambiente, o BaTiO₃ apresenta ferroeletricidade proveniente de sua estrutura cristalina do tipo perovskita e pode apresentar estruturas cristalográficas distintas de acordo com a temperatura em que está submetido: romboédrica ($T < -90$ °C), ortorrômbica (-90 °C < 5 °C), tetragonal (5 °C < 130 °C), cúbica (130 °C < 1460 °C) e hexagonal ($T > 1460$ °C). Em temperatura ambiente tem volume aproximado de $64,09$ Å³, correspondendo aos parâmetros de rede $a = b = 3,98$ Å e $c = 4,03$ Å, e estrutura cristalográfica tetragonal. Possui alta constante dielétrica, baixa perda dielétrica, boa confiabilidade térmica, estabilidade química, baixa toxicidade e não contém chumbo (DANG et al., 2015; RANI et al., 2016). Quando há substituição parcial do íon titânio (Ti) pelo íon ferro (Fe), pode ser comum a formação de defeitos de lacuna para se obter o balanço estequiométrico devido originar íons de valência Fe³⁺ e o Ti⁴⁺. A substituição de íons Ti⁴⁺ pelos de Fe³⁺ leva a diminuição na temperatura de Curie, redução da constante dielétrica e da energia de *band gap*. Esse efeito é explicado pela quebra das ligações Ti-O ocasionando a criação de vacâncias de oxigênios para compensação. Essa modificação pode dar origem a mudança estrutural do cristal, de tetragonal para hexagonal em temperatura ambiente, contudo, pode favorecer propriedades ferromagnéticas. (DANG et al., 2015; DEKA et al., 2014; LIU et al., 2008; SOSNOWSKA et al., 2002).

Verma et al. (2013) produziram amostras de BaTi_(1-x)Fe_(x)O₃ ($x = 0,00$ e $0,01$), usando como reagentes: (1) tetra-n-butyl orthotitanato, (2) acetato de bário e (3) cloreto de ferro, pelo método hidrotérmico convencional, a 180 °C por 48 horas. Para as amostras de BaTiO₃ (BFT0) os autores observaram: (1) a coexistência das estruturas cúbica/tetragonal e hexagonal (Figura 3a), (2) parâmetro de rede $a = 4,0541$ Å e posteriormente foram confirmadas por espectroscopia Raman fases tetragonal e hexagonal (Figura 3b). A confirmação tetragonal para amostra pura se deu a partir da visualização dos modos vibracionais $255,48$; $307,41$; $519,81$ e $714,79$ cm⁻¹. O modo vibracional em $307,41$ cm⁻¹ é o mais predominante, mostra maior nitidez e alta intensidade, o que indica fase tetragonal da amostra. Adicionalmente, o modo em $630,21$ cm⁻¹ também é observado representando a existência da fase hexagonal. O amplo modo em $255,48$ cm⁻¹ e a assimetria do modo em $519,81$ cm⁻¹ são atribuídas ao modo fundamental TO de simetria A₁, enquanto o modo em $307,41$ cm⁻¹ é atribuído ao modo [B₁, E(TO+LO)], indicando assimetria do octaedro TiO₆ dentro da estrutura

do BaTiO₃. O modo vibracional em 714,79 cm⁻¹ [A₁ (LO), E(LO)] está relacionada ao modo óptico de alta frequência longitudinal de simetria A₁, além de maior intensidade relativa da banda em comparação as outras bandas tetragonais e também pode ser atribuídas a defeitos Ba²⁺ no BaTiO₃. A assimetria do modo em 519,81 cm⁻¹ sugere acoplamento dos modos TO associados a fase tetragonal. Para o BaTi_(0,99)Fe_(0,01)O₃ (BFT1) foram identificadas: (1) a coexistência das fases cúbica/tetragonal (Figura 3a), (2) parâmetro de rede $a = 4,0336 \text{ \AA}$ e em seguida por Raman a fase cúbica (Figura 3b). Ao observar a redução do modo vibracional em 255,48 cm⁻¹, valores insignificantes e de baixa intensidade em 304,62 cm⁻¹ e a não dominância dos modos em 513,28 e 720,39 cm⁻¹ em comparação a amostra pura, conclui-se a existência apenas da fase cúbica. O modo próximo a 188,62 cm⁻¹ oriundo da fase anatase de TiO₂. A banda mais ampla em 255 cm⁻¹ [A₁(TO)] e 520 cm⁻¹ [A₁(TO),E(TO)] ainda são observadas e são prováveis de regiões de ordem polar de curto alcance existentes no estado cúbico. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) revelou para amostra pura a morfologia de nanobastões com faces semelhantes a um hexágono de dimensões médias: diâmetro de 50 nm e comprimento de 75 nm (Figura 4a e Figura 4b) e para a amostra com Fe a morfologia de nanofios de dimensões médias: 45 nm de largura e 1,5 μm de comprimento (Figura 5a e Figura 5b). Em temperatura ambiente foram identificadas um ordenamento diamagnético para amostra pura (Figura 6a) e ferromagnético para amostra com Fe (Figura 6b) com valores de magnetização de saturação $M_s \sim 82,23 \text{ memu/g}$, remanescência $M_r \sim 31,91 \text{ memu/g}$ e coercitividade $H_c \sim 122,68 \text{ Oe}$.

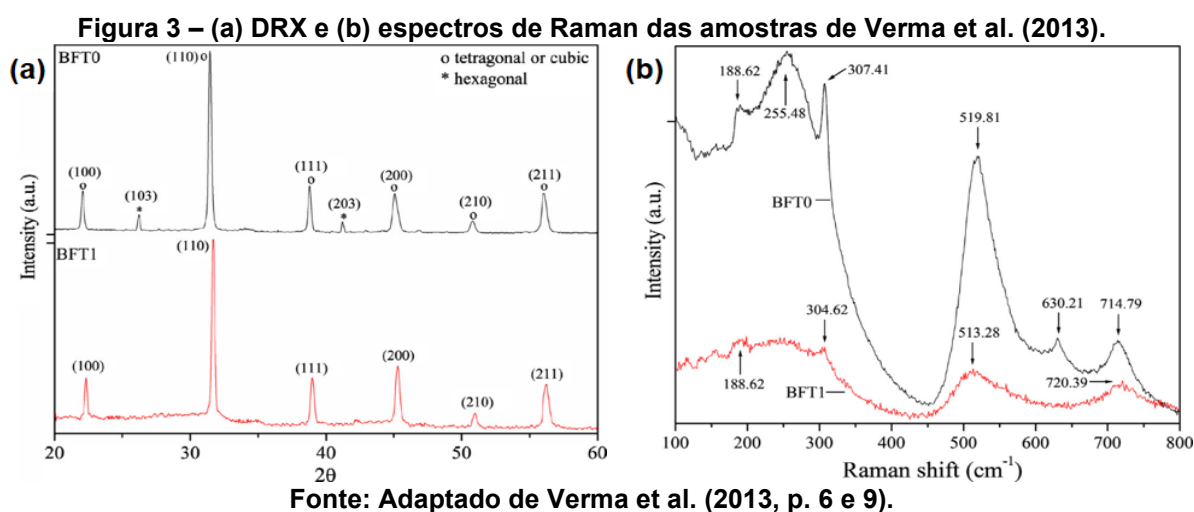
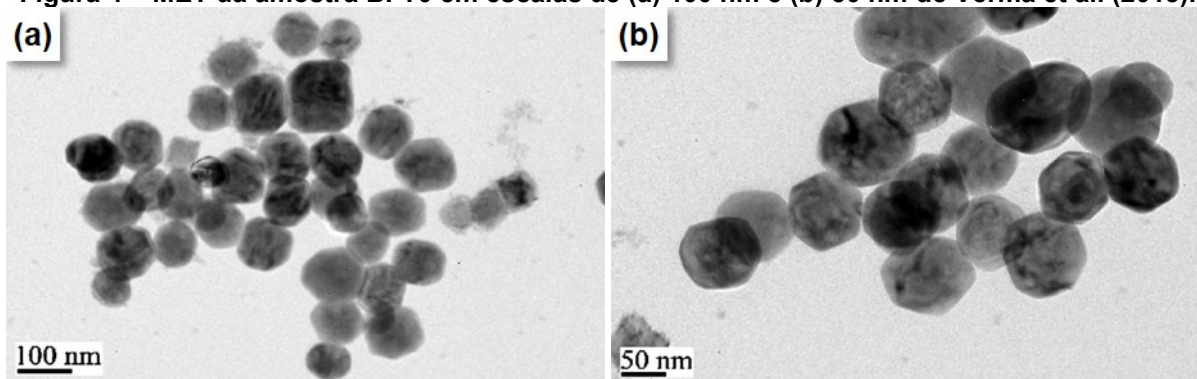
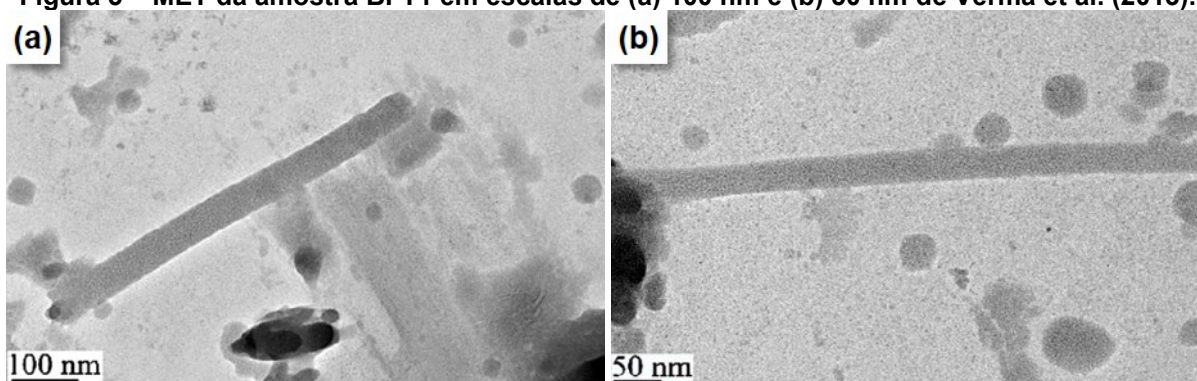


Figura 4 – MET da amostra BFT0 em escalas de (a) 100 nm e (b) 50 nm de Verma et al. (2013).



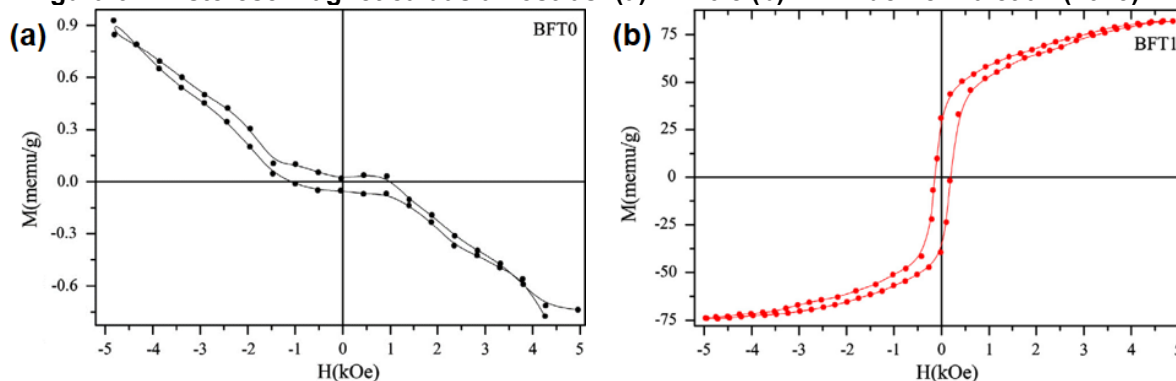
Fonte: Adaptado de Verma et al. (2013, p. 7).

Figura 5 – MET da amostra BFT1 em escalas de (a) 100 nm e (b) 50 nm de Verma et al. (2013).



Fonte: Adaptado de Verma et al. (2013, p. 8).

Figura 6 – Histerese magnética das amostras: (a) BFT0 e (b) BFT1 de Verma et al. (2013).

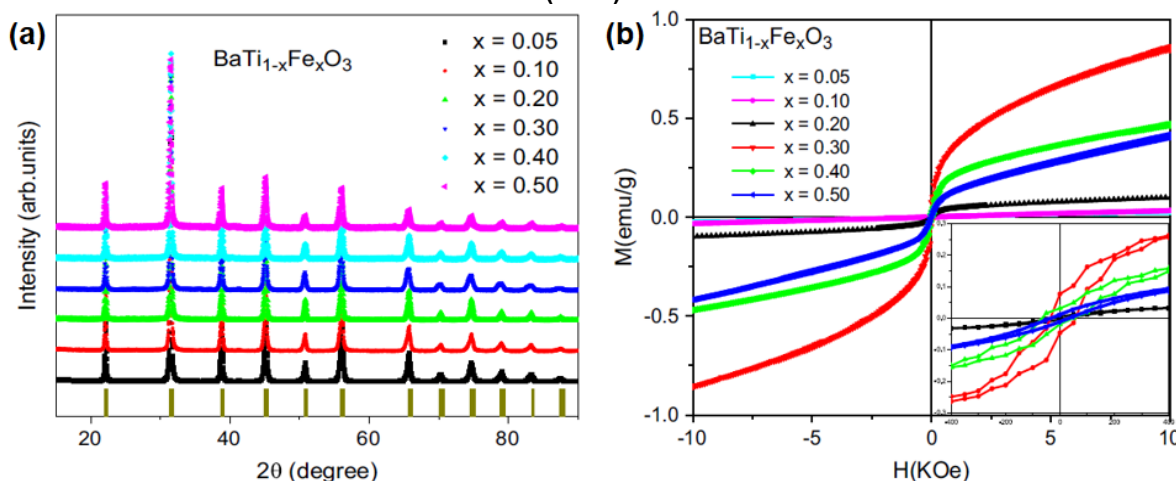


Fonte: Adaptado de Verma et al. (2013, p. 10).

Yang et al. (2014) investigaram nanocristais de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$ e $0,50$) sintetizadas via método hidrotérmico convencional a 200°C e 48 horas, utilizando como reagentes: (1) nitrato de bário, (2) óxido de titânio e (3) nitrato de ferro. A amostra pura apresentou fase tetragonal e ordenamento diamagnético em temperatura ambiente. Para todas as amostras com Fe foram evidenciadas fase tetragonal e ausência de fases secundárias. As amostras em $x = 0,05$ e $0,10$ apresentam paramagnetismo, enquanto as $x = 0,20; 0,30; 0,40$ e $0,50$

exibem ferromagnetismo com baixa coercitividade e pequena remanescência. Na amostra $x = 0,20$ os íons de Fe começam se acoplar e surge o ferromagnetismo. Aumentando a concentração de Fe, o antiferromagnetismo emerge em $x = 0,30$. A magnetização diminui em $0,30 > x > 0,50$ pois mais íons contribuem para o ordenamento antiferromagnético. Em suma, em $x \geq 0,20$ a magnetização de saturação aumenta e depois diminui com aumento dos percentuais de Fe, indicando a coexistência de ferromagnetismo e antiferromagnetismo. O $\text{BaTi}_{(0,70)}\text{Fe}_{(0,30)}\text{O}_3$ atingiu máxima magnetização de saturação $M_s \sim 0,28$ emu/g. A Figura 7a ilustra os difratogramas e a Figura 7b as medidas de histerese magnética das amostras com Fe.

Figura 7 – (a) Difratogramas e (b) histerese magnética das amostras com Fe de Yang et al. (2014).



Fonte: Adaptado de Yang et al. (2014, p. 4).

Dang et al. (2015) sintetizaram amostras de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,12$) por reação do estado sólido e observou sensível dependência em função da substituição parcial por Fe. As amostras não formaram fases secundárias e passaram por transformações graduais de fase tetragonal para hexagonal. Os parâmetros de rede identificados nas amostras são $a = b = 3,988$ Å e $c = 4,026$ Å. Quando $x \geq 0,07$ a fase hexagonal do BaTiO_3 começa a aparecer. A coexistência das fases tetragonal e hexagonal é evidenciada na evolução dos picos em $2\theta = 31,5^\circ$; $38,8^\circ$ e $56,2^\circ$ no qual os picos hexagonais estão localizados nas vizinhanças dos tetragonais. Também não são evidenciados traços impureza nos difratogramas (Figura 8). A tetragonalidade foi confirmada através dos espectros de Raman nas bandas próximas a 140 , 265 e 520 cm^{-1} onde são atribuídos modos ópticos transversais de simetria A_1 , enquanto a banda

próxima a 306 cm^{-1} pode ser atribuída a B_1 indicando assimetria octaédrica de TiO_6 . Ao realizar a substituição parcial por Fe, quatro novos modos vibracionais aparecem próximo a 125 , 154 , 218 e 636 cm^{-1} caracterizando cristais com fase hexagonal em temperatura ambiente do BaTiO_3 (Figura 9a). As medidas de histerese magnética apresentaram ordenamento ferromagnético para todas as amostras com Fe e uma combinação diamagnética e ferromagnética para amostra pura (Figura 9b).

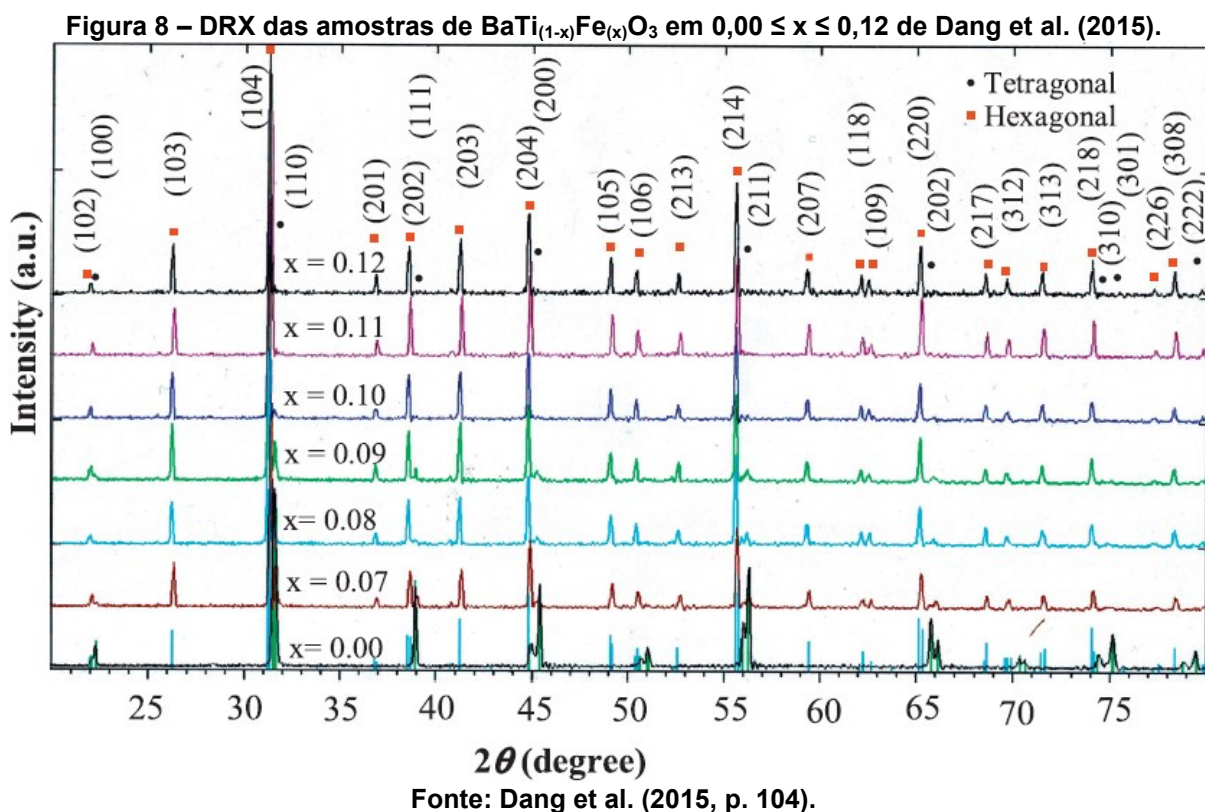
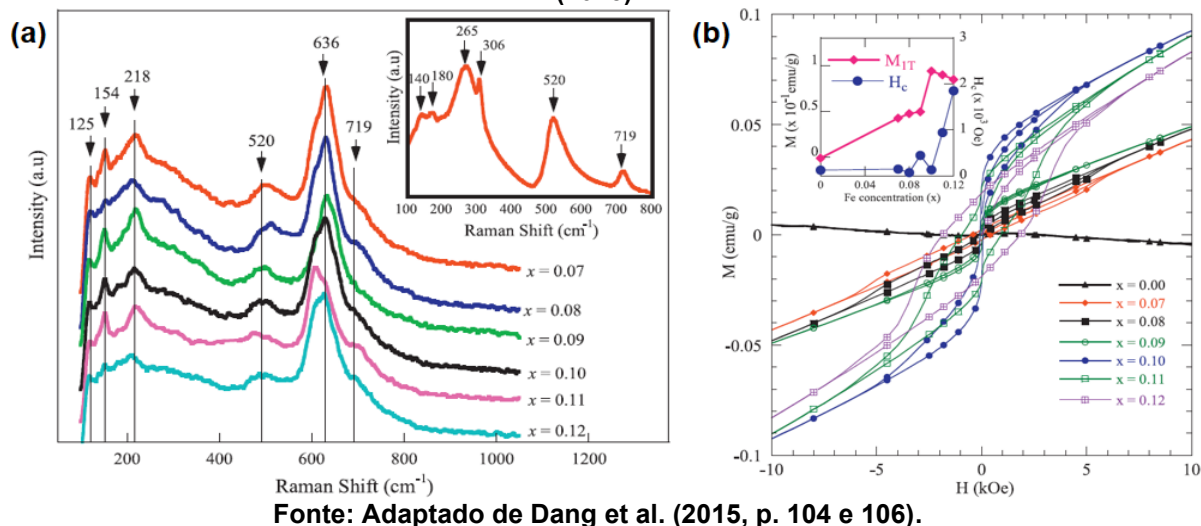
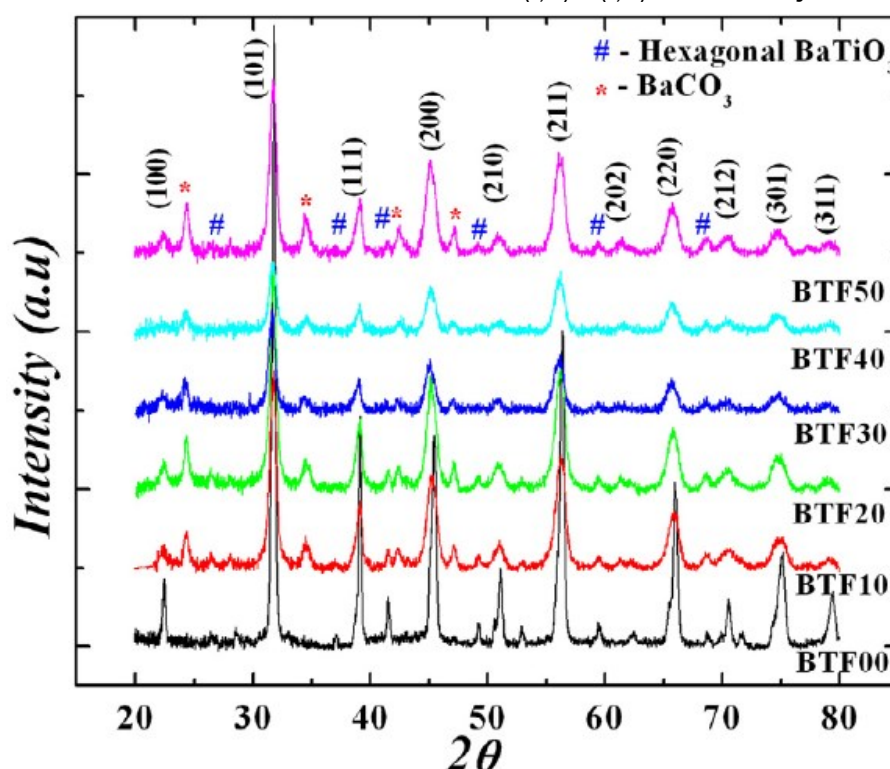


Figura 9 – (a) Espectros de Raman e (b) histerese magnética das amostras de Dang et al. (2015).



Banerjee et al. (2018) prepararam amostras de $\text{BaTi}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ por moagem em altas energias, processando por 6 horas, tratamento térmico em $1150\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas, variando o tempo de moagem após calcinação em 10 (BTF10), 20 (BTF20), 30 (BTF30), 40 (BTF40) e 50 horas (BTF50). Como precursores foram utilizados: (a) carbonato de bário, (b) óxido de titânio e (c) óxido de ferro. Identificou fase majoritária tetragonal e uma pequena parcela hexagonal, sem presença de fases secundárias, conforme a Figura 10:

Figura 10 – Difratometria das amostras de $\text{BaTi}_{(0,80)}\text{Fe}_{(0,20)}\text{O}_3$ de Banerjee et al. (2018).

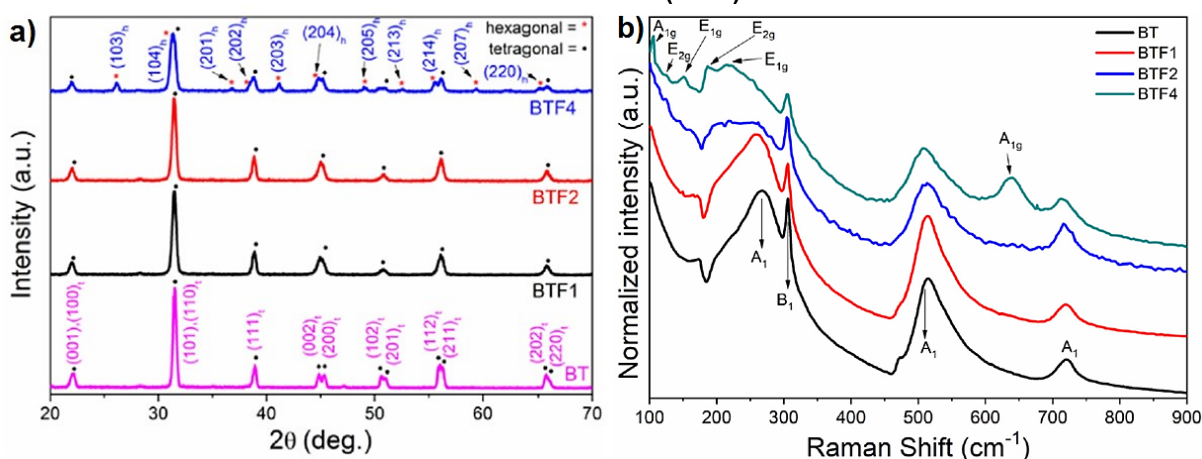


Fonte: Banerjee et al. (2018, p. 181).

Cortés-Veja; Montero-Tavera; Yañez-Limón (2020) diluíram 1 (BTF1), 2 (BTF2) e 4% (BTF4) de Fe na matriz de BaTiO_3 através de reação no estado sólido, por moagem em alta energias, com esferas de zircônia de 6 e 10 mm. Os precursores empregados foram: (1) óxido de titânio, (2) carbonato de bário e (3) óxido de ferro, processados no moinho por 3 horas, calcinados por 2 horas a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, compactados em pellets cilíndricos a uma pressão de $193,11\text{ MPa}$ e densificados a $1250\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. A amostra pura (BT) e as amostras com Fe em 1 e 2% apresentaram fase tetragonal, enquanto a de 4% mostra traços hexagonais em virtude do surgimento de picos (103), (104), (201), (202), (203), (204), (205), (213), (214), (207) e (220). Essa

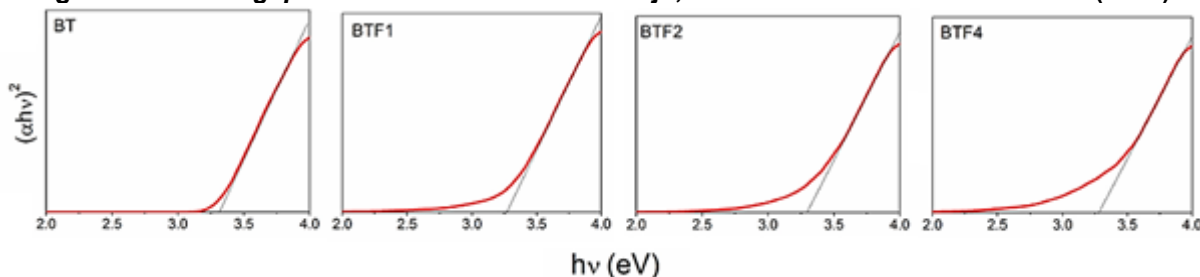
transição está associada a diferença de raio iônico e valência do íon hospedeiro Ti^{4+} e o dopante Fe^{3+} . Os espectros Raman evidenciam e suportam a presença inicial da fase tetragonal e a formação da estrutura hexagonal em função da presença de Fe na matriz. Para amostra pura, quatro modos de vibração ($3A_1 + B_1$) são associados a estrutura tetragonal, no intervalo de $100-900\text{ cm}^{-1}$, enquanto seis modos de vibração ($2E_{2g} + 2E_{1g} + 2A_{1g}$) são observados na amostra de 4% de Fe. Para os valores de *band gap*, encontraram valores de 3,31 eV para amostra pura e 3,21 eV; 3,30 eV e 3,28 para as amostras com Fe em 1, 2 e 4% respectivamente. A Figura 11 ilustra para as amostras sintetizadas o: (a) difratograma de raios X, (b) espectro Raman e a Figura 12 o *band gap*.

Figura 11 – (a) Difratograma, (b) espectro Raman das amostras de Cortés-Veja; Montero-Tavera e Yañez-Limón (2020).



Fonte: Adaptado de Cortés-Veja; Montero-Tavera; Yañez-Limón (2020, p. 156513).

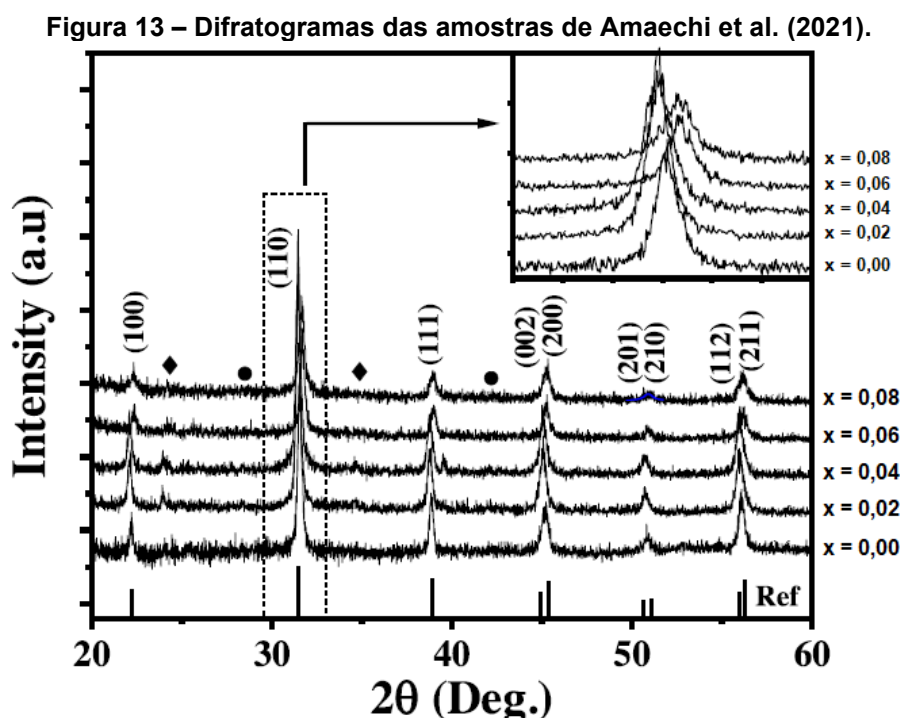
Figura 12 – *Band gap* das amostras de Cortés-Veja; Montero-Tavera e Yañez-Limón (2020).



Fonte: Adaptado de Cortés-Veja; Montero-Tavera; Yañez-Limón (2020, p. 156513).

Amaechi et al. (2021) processaram partículas de $BaTiO_3$ com Fe em percentuais iguais a 2, 4, 6 e 8% através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas ultrarrápido. Utilizaram: (1) hidróxido de bário, (2) óxido de titânio e (3) nitrato de ferro. As amostras apresentaram fase tetragonal e fases secundárias de carbonato

de bário (BaCO_3) e óxido de titânio (TiO_2). Em $2\theta \sim 30,0^\circ$ há evidências de mudança estrutural devido a substituição parcial por Fe, onde o pico sofre alargamento e deslocamento, no qual reflete a deformação induzida pela substituição dos íons de Ti ($r_{\text{Ti}} = 0,61 \text{ \AA}$) pelos de Fe ($r_{\text{Fe}} = 0,65 \text{ \AA}$), que são maiores. A Figura 13 mostra o difratograma das amostras.

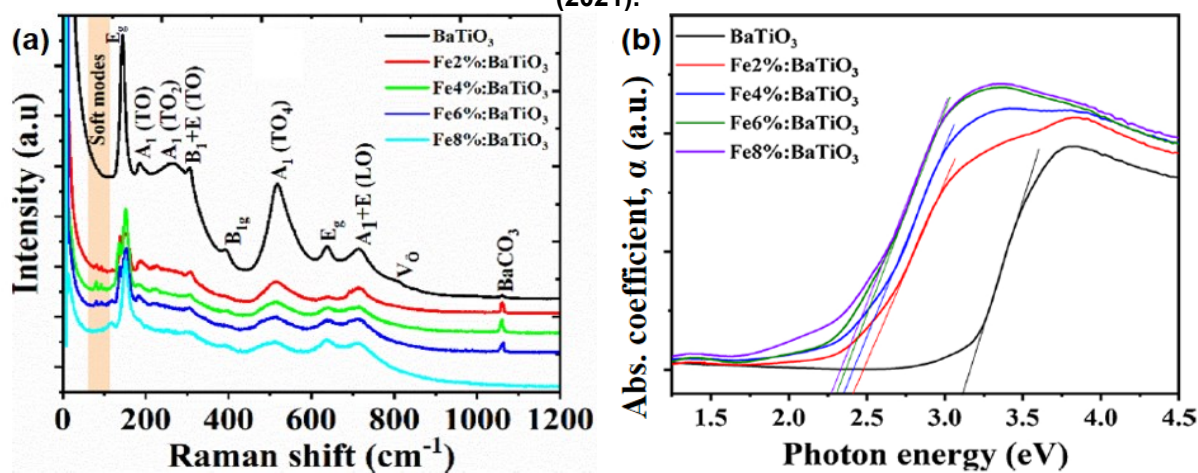


Fonte: Adaptado de Amaechi et al. (2021, p. 92).

Os espectros de Raman confirmaram fase tetragonal devida visualização dos modos em 185 , 270 , 306 , 519 e 716 cm^{-1} . Os modos em 306 cm^{-1} e 716 cm^{-1} são somente observados no BaTiO_3 tetragonal em ordem polar, o que representa distorção octaédrica de TiO_6 e FeO_6 na amostra pura e nas amostras com Fe, respectivamente. Adicionalmente os modos vibracionais em 144 , 398 e 638 cm^{-1} correspondem ao $\text{TiO}_2 \text{ cm}^{-1}$ residual e em 1064 cm^{-1} o BaCO_3 . O modo atribuído para as vacâncias de oxigênio decorrente do mecanismo de compensação devido substituição de Ti^{4+} e Fe^{3+} está representada em 812 cm^{-1} , em baixa intensidade. Os modos de vibração de alongamento simétrico de Ti-O do octaedro TiO_6 correspondentes aos modos vibracionais TO, foram observados em 516 , 514 e 511 cm^{-1} na amostra pura, na amostra com Fe em 2% e 8%, respectivamente. Os espectros de absorção UV-Vis demonstram que a resposta das amostras com Fe aumenta devido centro de transferência de carga dos íons Fe^{3+} , indicado pelo

deslocamento das bandas de absorção na faixa do visível em 2,2-2,5 eV. Para amostra pura, a banda de absorção permanece na região do UV em 3,1 eV. Por princípio, o BaTiO₃ possui mecanismo de transferência de carga resultante da hibridização p-d entre os orbitais O 2p e Ti 3d. Com adição de Fe, a transição eletrônica corresponde a transferência de carga Fe-Ti ou transição d-d-, manifestando-se na região do visível. Essa transição são de intervalência entre Fe²⁺, Fe³⁺ e Ti⁴⁺, resultando na formação de vacâncias de oxigênio. A Figura 14 ilustram os espectros de Raman e as medidas de UV-Vis.

Figura 14 – (a) Espectros de Raman e (b) medidas de UV-Vis das amostras de Amaechi et al. (2021).



Fonte: Adaptado de Amaechi et al. (2021, p. 94-95).

2.3 Métodos de síntese *top-down* e *bottom-up*

Para obtenção de materiais, as rotas utilizadas estão basicamente divididas em técnicas do tipo *top-down* ou *bottom-up*, onde cada uma apresentam vantagens e limitações para o controle morfológico e estrutural da fase desejada. O método *top-down* é muito mais eficiente em escala industrial, devido capacidade de processamento, porém para o controle morfológico e estrutural pode acarretar numa larga distribuição dos tamanhos das partículas, amorfização superficial dos grãos ou de toda a amostra e presença de fases secundárias. Nesse processo o material é submetido a processos de abrasão ou moagem de alta energia até que as dimensões de suas partículas sejam reduzidas à escala nanométrica. Posteriormente a mistura, são submetidos a altas temperaturas de calcinação para acelerar a difusão dos átomos ou transporte de massa. Outra desvantagem desta técnica é a necessidade de reagentes de alta pureza. O método *bottom-up* faz uso de reações químicas,

através de precursores iônicos ou moleculares, onde induzem a nucleação e o crescimento das partículas. O controle morfológico e estrutural da fase é superior as do *top-down*, mas limitada a poucas gramas de material processado. Nesse processo, destacam-se: (1) a síntese de polimerização de complexos (PC), (2) as rotas hidrotérmicas e (3) o método Czochralski (CAPPER, 2005; GROOVER, 2020; HESKETH, 2007; KAKIHANA, 1996; MAMBRINI, 2008; RAJENDRAN, 2009; ŞENGÜL; THEIS; GHOSH, 2008).

2.3.1 Rotas hidrotérmicas

O método hidrotérmico vem apresentando muitos pontos favoráveis como a eficiência a temperaturas brandas (menores que 250 °C), que permite a formação de pós com alto grau de cristalinidade e com fácil dispersão em meio aquoso. Precipitar pós a partir de uma solução proporciona à morfologia um maior controle dos tamanhos e agregação, devido controle da taxa e uniformidade da nucleação que podem ser homogênea e heterogênea, sendo (a) homogênea a que acontece em uma única e veloz etapa, quando a concentração das espécies alcança a supersaturação crítica e a (b) heterogênea que ocorre por meio de sementes ou agentes nucleantes que servirão de núcleo estável para o crescimento preferencial das partículas desejadas, do crescimento e envelhecimento. Entretanto, pode gerar partículas aglomeradas e polidispersas (BUSCHOW, 2003; RIMAN; SUCHANEK; LENCKA, 2002; SCHMELZER, 2005; TARTAJ et al., 2003; WADHWA; DHALIWAL; 2008)

No método hidrotérmico convencional (SHC), a transferência de energia é baseada em processos físicos, via condução térmica entre uma fonte externa e as paredes do reator. As regiões da solução em contato com as paredes do reator irão aquecer primeiramente, ocasionando intensos gradientes térmicos na solução. Por esse fenômeno, a solução é mantida em constante agitação até o equilíbrio térmico. Isso recai em longos tempos de processamento (de 12 horas a 24 horas) decorrentes da lenta velocidade de reação (HEWITT, 2015; HU; YU, 2008; KAPPE; DALLINGER; MURPHREE, 2008; KAPPE; STADLER; DALLINGER, 2012).

Em alternativa ao método convencional há o aquecimento por micro-ondas. Quando o campo elétrico é aplicado, as moléculas do meio que possuem momento de dipolo elétrico tendem a se alinhar com o campo. Quando o campo elétrico é removido, as moléculas tenderão a voltar para o seu estado anterior (relaxação

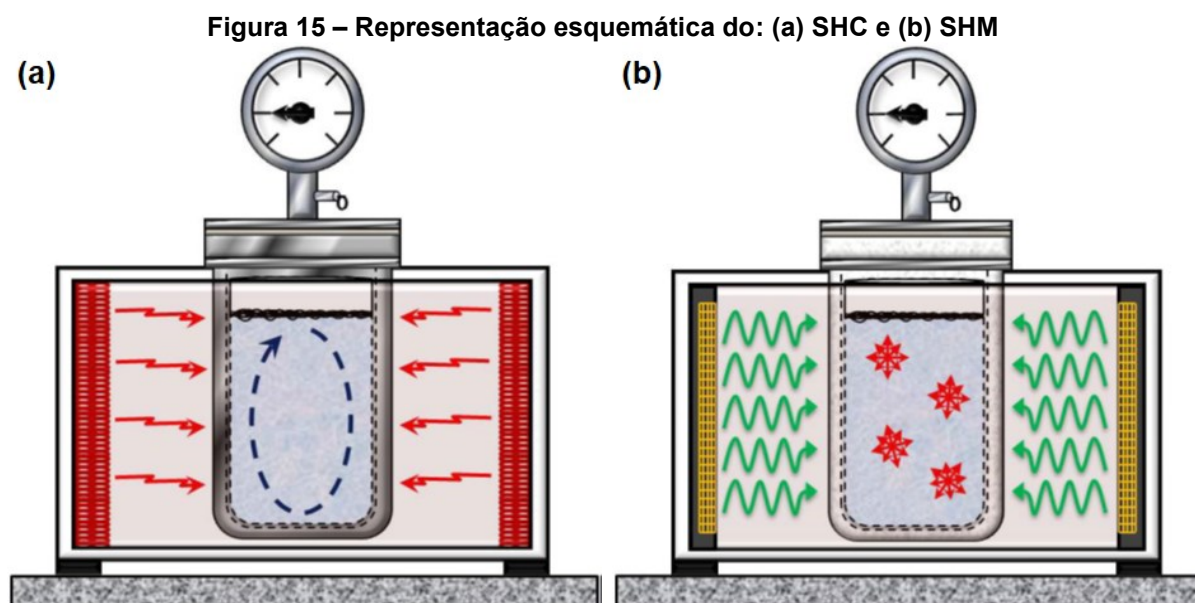
dielétrica), dissipando a energia absorvida na forma de calor. Se um campo elétrico alternasse com certa frequência, teríamos então uma situação “parecida” com aquela onde o campo elétrico da onda eletromagnética interage com a molécula, aumentando a sua energia rotacional. A interação da micro-onda com as moléculas pode ser descrita pela mecânica quântica, que para as moléculas que possuem dipolo permanente, a rotação do dipolo (devido a rotação molecular) gera um campo elétrico que pode interagir com o componente elétrico da micro-onda. Desse modo, o calor é gerado do interior do material, o que permite a redução de tempo de processamento e do custo energético (AGRAWAL, 1998; BARBOZA et al., 2001).

Uma das principais vantagens do método hidrotérmico assistido por micro-ondas (SHM) é a possibilidade de obter partículas em temperaturas relativamente brandas e baixos tempos de síntese. As partículas previamente formadas pelas reações hidrotérmicas podem vir a interagir com as micro-ondas no processamento, sendo que essas interações são determinadas através das propriedades dielétricas. Essas propriedades dos materiais são conhecidas como fator de dissipação de energia ou tangente de perda ($\tan \delta$) e está relacionada com o tempo que os dipolos de um material levam para se reorientar na presença de um campo elétrico oscilante. Essa é a principal responsável pela conversão de energia de micro-ondas em energia térmica. No SHM é predominantemente utilizado água como solvente e as micro-ondas podem gerar pontos de superaquecimento em regiões que possuem grande número íons no qual gera choques efetivos entre íons. Com isso a solução pode aquecer em um volume específico com reduzido gradiente térmico (BOGDAL, 2005; DE LA HOZ; LOUPY, 2013; KAPPE; DALLINGER; MURPHREE, 2008; KAPPE; STADLER; DALLINGER, 2012).

Para os sólidos, existem apenas três maneiras de ocorrer interações das micro-ondas com a matéria: (a) reflexão onde as ondas eletromagnéticas podem ocasionar a indução de cargas elétricas na superfície de sólidos, sendo fenômeno típico de metais com alta condutividade elétrica, (b) transmissão que permitem a livre passagem desta radiação sem causar perdas significativas de energia, destacando materiais como Teflon, vidros e a alumina (Al_2O_3), sendo utilizado na fabricação de reatores de SMH e (c) absorção que aquecem rapidamente por serem eficientes no processo de absorção e conversão de energia de micro-ondas em energia térmica (isolantes), como carbetos de silício (SiC), óxido de cobre (CuO) e também há aqueles que irão aquecer e parte dessa energia será transferida para a matriz (mistos)

(KAPPE; STADLER; DALLINGER, 2012; MENEZES; SOUTO; KIMINAMI, 2007; RAHAMAN, 2007).

A Figura 15 ilustra uma (a) representação esquemática de um SHC, em que a presença de gradientes térmicos resultou em correntes de convecção dentro do líquido e a (b) representação esquemática de um SHM, onde algumas regiões com elevada concentração de íons favoreceram o surgimento de pontos de superaquecimento.



Fonte: Adaptado de Bogdal. (2005).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo são descritos os procedimentos experimentais para o preparo dos materiais e síntese das amostras estudadas, assim como conceitos básicos sobre as técnicas empregadas. Os materiais utilizados nesse trabalho estão detalhados na Tabela 1.

Tabela 1 – Produtos utilizados na síntese do $BaTi_{(1-x)}Fe_{(x)}O_3$.

Produto	Função	Fórmula	Solução	Pureza	Fabricante
Acetato de Bário	Reagente	$C_4H_6BaO_4$	Sólida	≥99%	Sigma-Aldrich
Tetraisopropanalato de Titânio	Reagente	$C_{12}H_{28}TiO_4$	Aquosa	≥97%	Aldrich
Cloreto de Ferro	Reagente	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	Aquosa	≥97%	Sigma-Aldrich
Álcool Etilico	Dissolução	C_2H_5OH	Aquosa	≥99%	Labsynth
Hidróxido de Potássio	Meio reacional	KOH	Sólida	90%	Sigma-Aldrich
Ácido acético	Lavagem	CH_3COOH	Aquosa	99%	Labsynth

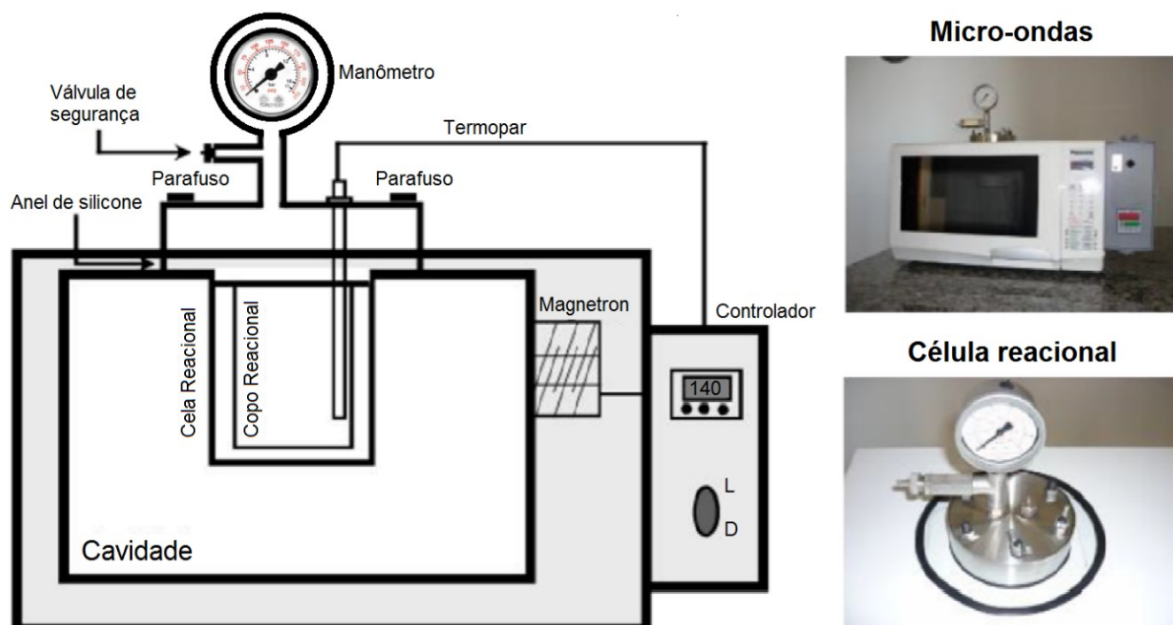
Fonte: Dados do fabricante.

3.1 Método hidrotérmico assistido por micro-ondas (SHM)

O método hidrotérmico assistido por micro-ondas é uma rota a base de água, de temperatura de síntese relativamente baixa, capaz de produzir micro ou nanopartículas uniformes e de alta pureza. Basicamente as fontes de bário e de titânio são reagidas em um meio aquoso básico com a finalidade de formar hidróxidos. Sob as condições hidrotérmicas, tipicamente os pós de $BaTiO_3$ são precipitados entre as temperaturas de 100-250 °C e pressões 0,1-3 MPa (~ 30 atm) (MOULSON; HERBERT, 2003).

No sistema utilizado neste trabalho, algumas adaptações são feitas em um forno micro-ondas doméstico. O equipamento modificado opera, em geral em 2,45 GHz com uma potência de no máximo 1kW (KEYSON et al., 2006). Ele contém ainda uma autoclave de Teflon, hermeticamente fechada por um suporte de aço inoxidável. Nesse suporte há uma válvula de segurança, um manômetro e um suporte termopar. O termopar é ligado à um controlador de temperatura externo que, por sua vez, controla a atividade do magnetron do forno micro-ondas, segundo uma programação prévia (MARQUES et al., 2008; MOREIRA et al., 2008). A Figura 16 descreve o esquema da SHM.

Figura 16 – Descrição do sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas.



Fonte: Adaptado de Santana (2013, p. 29).

3.2 Preparação dos reagentes e parâmetros de processo

Para a síntese dos pós de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$, foram necessárias à preparação prévia das Fonte Ba, Fonte Ti, Fonte Fe e Base. Os reagentes sólidos foram pesados em uma balança analítica de massas e os reagentes aquosos foram convertidos para volume de acordo com a densidade fornecida pelo fabricante, sendo a fonte Ti de 284,22 g/mol e a fonte Fe de 270,30 g/mol.

- Fonte Ba: 0,03 mol/L de acetato de bário ($\text{C}_4\text{H}_6\text{BaO}_4$) diluídos em 50 ml de água deionizada e reservado em béquer;
- Fonte Ti: Dissolução das proporções informadas na Tabela 2 de tetraisopropanalato de titânio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{TiO}_4$) em 10 ml de álcool etílico e reservado em béquer. A fonte deve permanecer translúcida, pois se turva, representa precipitação do tetraisopropanalato de titânio devido presença de água;
- Fonte Fe: Separação das proporções informadas na Tabela 2 de cloreto de ferro ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Há ainda pouca informação relacionada a dopagem de Fe no BaTiO_3 com utilização de micro-ondas no método hidrotérmico. Em virtude disso foram considerados valores de 1%, 5%

e 15% pois são valores de referenciais bibliográficos de outros processos de síntese, possibilitando comparações e interpretações dos resultados obtidos;

- Base: Reserva de 50 ml de solução preparada previamente em água deionizada e hidróxido de potássio (KOH) à uma concentração de 1,0 mol/L e pH 14 (básico). As bases são utilizadas para auxiliar na redução de impurezas e na formação estável das partículas de BaTiO₃

Tabela 2 – Descrição dos parâmetros de processo

Amostra	Fonte Ba (mol)	Fonte Ti (mol)	Fonte Fe (mol)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Concentração da Base
BaTiO ₃	0,030	0,0300	0,0000	160	32	1M
BaTi _(0,99) Fe _(0,01) O ₃		0,0297	0,0003			
BaTi _(0,95) Fe _(0,05) O ₃		0,0285	0,0015			
BaTi _(0,85) Fe _(0,15) O ₃		0,0255	0,0045			

Fonte: Autoria própria.

Após a preparação das fontes, o processo de mistura ocorreu de modo ordinário, ou seja, em um béquer de maior capacidade foram adicionados a Fonte Ba, Fonte Ti, Fonte Fe (para as amostras que possuem Fe) e a Base, sendo elas sob movimentação do agitador magnético. Quando a solução apresentou aspecto homogêneo, essa foi transferida para um recipiente de Teflon com volume total de 110 ml, posteriormente colocada dentro de uma autoclave de Teflon e transferida para o forno micro-ondas, no qual foi programado para atingir a temperatura de 160 °C em 3 minutos e mantida a 160 °C por 32 minutos. O tempo e temperatura de síntese foi definido a partir de trabalhos anteriores (SILVA, 2016) e experimentos em laboratório, no qual foi observado a redução da fase secundária de carbonato de bário (BaCO₃) e por maior rendimento das amostras nessa faixa. Não foram considerados outros tempos e temperaturas para síntese, pois, o foco está na compreensão relacionada a substituição parcial por Fe.

Terminado o tempo de reação, as soluções apresentaram um sobrenadante incolor e um precipitado, onde o pó cerâmico possui alteração na tonalidade em virtude dos percentuais de Fe, transitando de branco para laranja. Os pós foram centrifugados e lavados até atingir o pH 7 (neutro) com ácido acético, que em concentrações a partir de 0,1M é capaz de remover impurezas por completo do BaTiO₃ (ÖZEN et al., 2016) e em seguida lavados com água deionizada para remoção do ácido. Posteriormente os pós foram secados à 80 °C sendo submetidos às

caracterizações. A Figura 17 ilustra o processo de síntese do $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$ aplicado neste trabalho e a Figura 18 as amostras com suas variações de cores.

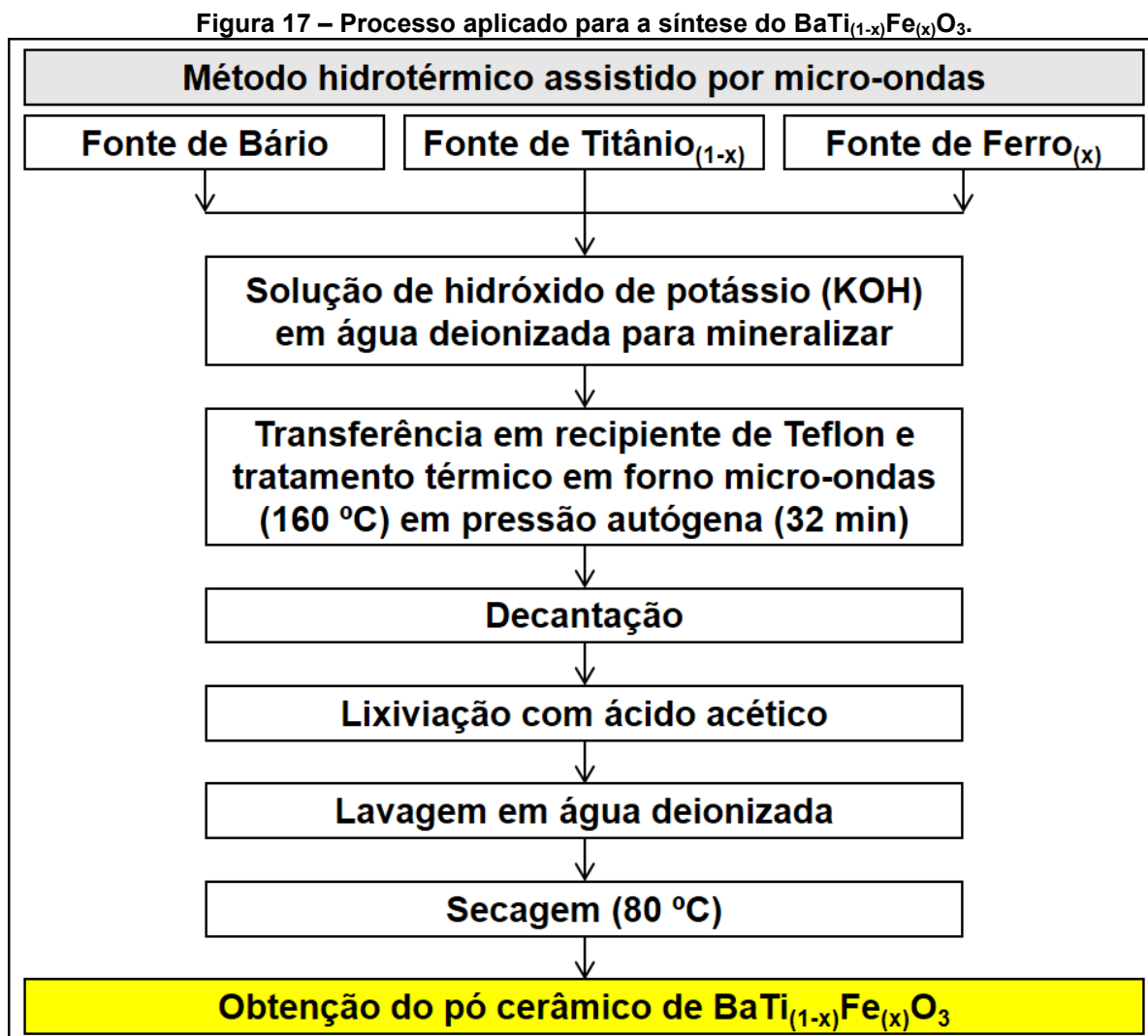
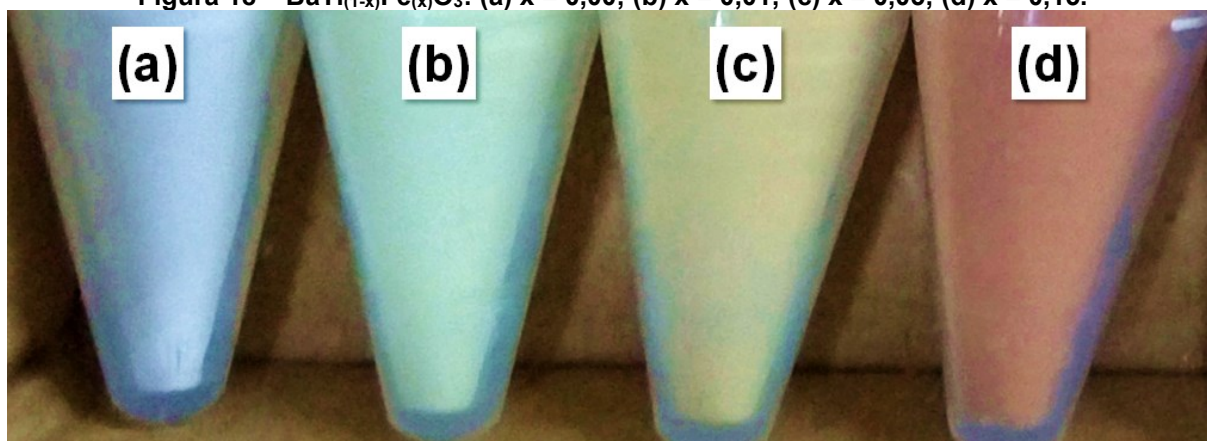


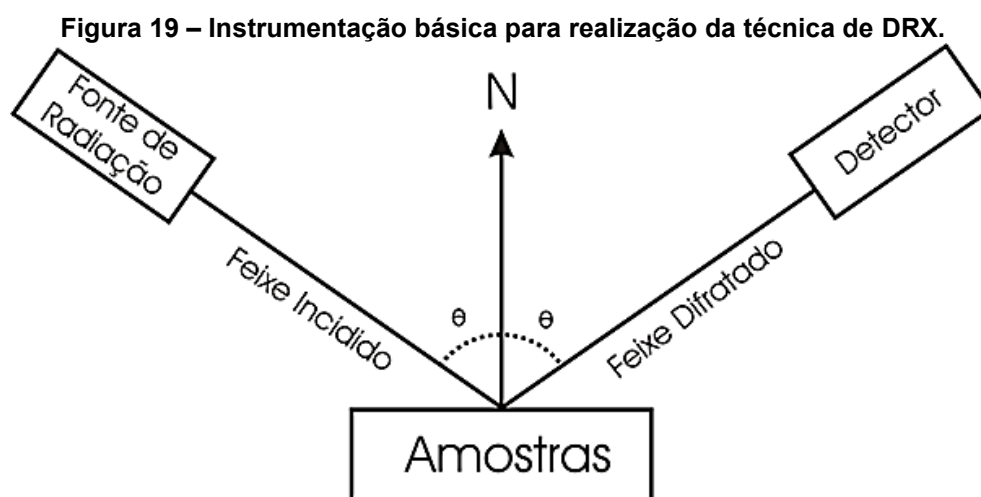
Figura 18 – $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$: (a) $x = 0,00$; (b) $x = 0,01$; (c) $x = 0,05$; (d) $x = 0,15$.



Fonte: Autoria própria.

3.3 Difractometria de raios X (DRX)

Utiliza-se a difração de raios X para determinar estruturas moleculares em materiais cristalinos. Ela foi empregada para analisar o comportamento e a evolução das fases cristalográficas das amostras. A técnica consiste na aplicação de um feixe de raios X, formando um ângulo (θ) com o vetor normal a sua superfície, podendo variar desde baixos até altos ângulos (de 0 a 90°). A partir da incidência do feixe sobre a amostra, este é difratado e detectado por sensores posicionados em um ângulo $-\theta$ em relação ao vetor normal a superfície do material, formando um padrão de difração (CALLISTER; RETHWISCH, 2009; CULLITY, 1978). A Figura 19 ilustra a instrumentação básica para realização da técnica de DRX.



Fonte: Montanher (2013, p. 31).

Considerando planos paralelos separados por uma distância (d), a diferença de percurso entre os raios refletidos por planos vizinhos é $2d\text{sen}\theta$, onde θ é o ângulo de incidência. Os raios refletidos interferem construtivamente quando a diferença do percurso é igual a um número inteiro (n) de comprimento de onda (λ) (KITTEL, 2013). A Equação 1 conhecida como lei de Bragg fornece a relação necessária para que haja interferência construtiva em cada ângulo.

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda \quad (1)$$

Através da difratometria de raios X é possível identificar o valor dos parâmetros de rede do material, que para a estrutura tetragonal podem ser obtidos através da Equação 2 (KITTEL, 2013):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

e para a estrutura cúbica pela Equação 3:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3)$$

A partir dos difratogramas é possível calcular o tamanho do cristalito utilizando-se a equação de Scherrer (KLUG; ALEXANDER, 1962), representada pela Equação 4. Nesta equação tc representa o tamanho do cristalito, k uma constante ($k = 0,9$ para partículas esféricas), λ o comprimento de onda da radiação eletromagnética ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), θ é a metade do ângulo de difração do pico difratado e β é a contribuição dada pelo tamanho do cristalito à largura a meia-altura do pico de difração correspondente em radianos, obtida a partir do Método de Rietveld, valor no qual já foram descontadas as contribuições devidas ao alargamento instrumental, que poderiam reduzir a precisão do resultado e levar a um valor subestimado do tamanho médio do cristalito para cada amostra. Ressalta-se que a equação de Scherrer é utilizada apenas para amostras esféricas, nesse trabalho esse método foi utilizado apenas para se estimar o tamanho médio do cristalito.

$$tc = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

As medidas foram obtidas, com apoio do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), em um difratômetro modelo DMax2500PC (Rigaku, Japão), com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A taxa de varredura foi de $0,02^\circ/\text{s}$ para um intervalo de 2θ de 20° a 80° . Os picos dos difratogramas obtidos foram indexados com fichas do banco de dados internacional ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura tem por objetivo investigar a estrutura cristalina e seus aspectos morfológicos, pois além da composição química, esses fatores são relevantes ao comportamento de suas propriedades. A técnica compreende em irradiar a amostra analisada por um fino feixe de elétrons, permitindo alcances de resolução de imagens com maiores níveis de precisão na escala nanométrica. Em resposta, uma série de radiações da amostra são emitidas, como: elétrons secundários, elétrons retro espalhados, fótons, e elas são captadas por detectores adequados e convertidos em sinais de vídeo, produzindo uma imagem tridimensional da superfície da amostra (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). A morfologia das amostras foi caracterizada a partir de um microscópio eletrônico de varredura FEI, modelo Inspect F50, operando com um feixe de elétrons de 10kV. A medição foi realizada junto ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

3.5 Espectroscopia de absorbância do UV-Visível (UV-Vis)

A medida de espectroscopia UV-Vis permite estimar o valor do seu *band gap* do material, que corresponde à diferença de energia entre as bandas de valência e de condução e estão associados com o grau de ordem e desordem estrutural do material à média distância. Materiais cristalinos, por exemplo, possuem maior ordenamento estrutural em comparação aos amorfos, logo possuirão maior valor de *band gap*.

A energia de "*band gap*" (E_{gap}) foi calculado pelo método de Wood e Tauc (WOOD; TAUC, 1972), representada pelas Equações 5 e 6, sendo h a constante de Plank, ν a frequência, α a absorbância e E_{gap} a energia do "*band gap*" óptico. Ao ser traçado um gráfico de $E\alpha^2$ em função de E é possível estimar o valor de E_{gap} por meio de extrapolação da porção linear da curva de absorção, ou seja, quando $E\alpha^2 = 0$.

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_{gap})^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

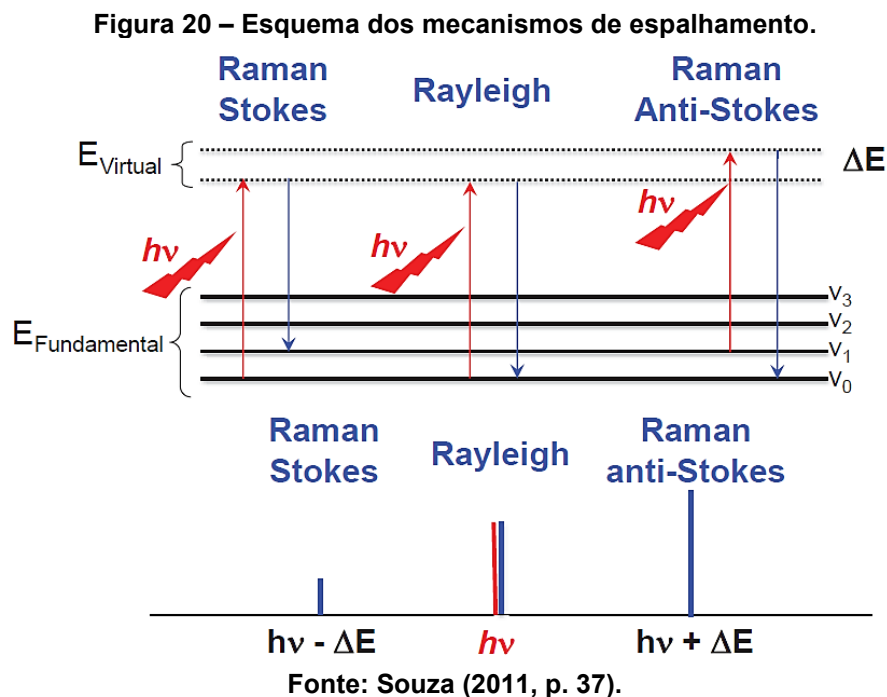
ou

$$E\alpha^2 \propto (E - E_{\text{gap}}) \quad (6)$$

Para este trabalho, as medidas de UV-Vis das amostras foram realizadas em temperatura ambiente com o auxílio de um espectrofotômetro modelo Cary 5G (Varian, Estados Unidos), programado em modo de refletância difusa. Utilizaram-se λ situados na faixa de 200 nm a 800 nm para obter os espectros. A calibração do equipamento foi ajustada com o uso das com esferas integradoras desenvolvidas pela empresa Labsphere. Segundo o fabricante, o padrão branco (SRS-99-010) tem aproximadamente 99% de refletância, enquanto o preto (SRS-02-010) apresenta apenas 0,2%. O Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) contribuiu com a realização das medições.

3.6 Espectroscopia de micro-Raman

A espectroscopia Raman é uma caracterização fotônica de alta resolução que fornece informações das propriedades químicas e estruturais da amostra investigada, tais como: identificação estrutural, transições de fase, grau de cristalinidade e organização local. A técnica investiga a resposta à incidência de um feixe de luz monocromático de determinada frequência sobre um material. Quando o feixe é incidido contra o material, grande parte da luz é dispersada com mesma frequência da luz incidente, sendo denominada espalhamento Rayleigh (espelhamento elástico), no qual não traz informação relevante das propriedades do material investigado. Em contrapartida, nesta mesma amostra, uma pequena fração é dispersada com frequência diferente da luz incidente, conhecida como espalhamento Raman (espalhamento inelástico) e é quem proporciona informações relevantes do material. Quando o fóton é dispersado com frequência menor que a radiação incidente, ele é conhecido como espalhamento Raman Stokes, e se a frequência for maior, é chamado de espalhamento Raman anti-Stokes. No efeito Raman, as bandas características de cada modo vibracional do material analisado estão ligadas ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação. Os espalhamentos elásticos e inelásticos são esquematizados na Figura 20 (SALA, 2011; SOUZA, 2011):

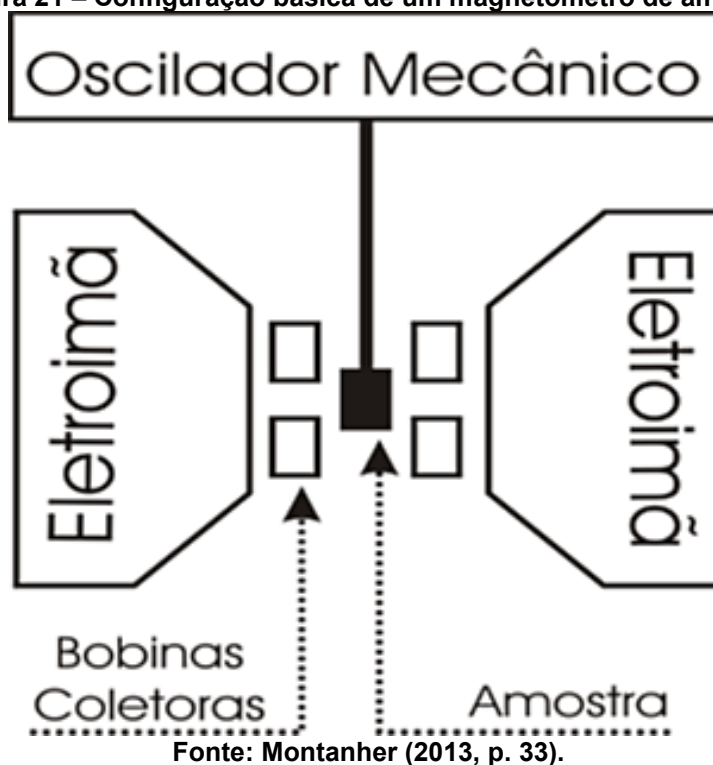


Nesta pesquisa, as medidas de espectroscopia de micro-Raman foram registradas usando o espectrômetro iHR550 (Horiba Jobin-Yvon) acoplado a um detector CCD de silício e um laser de íons argônio (Melles Griot, EUA), que operava a 514,5 nm com potência máxima de 200 mW. Para medição das amostras, contou-se com a parceria do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

3.7 Caracterização magnética dos materiais

A caracterização das propriedades magnéticas dos materiais está relacionada a resposta induzida no material a partir da aplicação de um campo magnético externo. Em resposta, surge no material uma magnetização e esta pode variar com o valor da intensidade do campo aplicado. A forma como a magnetização varia em função da intensidade do campo aplicado fornece informações sobre a dinâmica de magnetização, as classes de materiais magnéticos e ainda possibilita o estudo das transições entre as fases magnéticas (FARIA; LIMA, 2005). A Figura 21 mostra a configuração básica de um magnetômetro de amostra vibrante.

Figura 21 – Configuração básica de um magnetômetro de amostra.

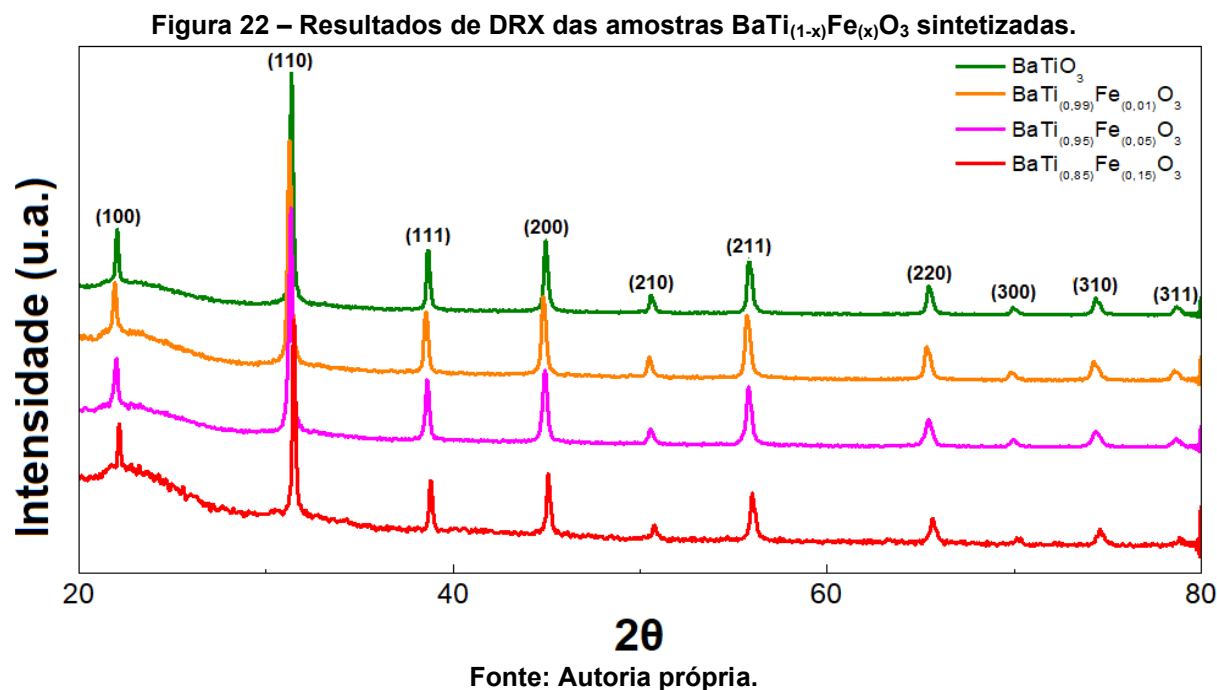


O equipamento utilizado para a determinação da curva de histerese magnética foi um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) desenvolvido pelo Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá (UEM). O sistema consiste em um eletroímã GMW 3473-70A responsável por gerar o campo magnético externo. Para promover a vibração da amostra é utilizado um alto-falante conectado a um gerador de sinais Agilent 33210A e para a detecção do sinal induzido nas bobinas coletoras um Lock-In SRS830 é utilizado, sendo todos controlados via computador bem como a coleta de dados. Utiliza-se uma amostra conhecida de níquel metálico puro para calibração do sistema, sendo posteriormente inserida a amostra a ser estudada, no qual é submetida a uma oscilação de 45 Hz. A intensidade do campo magnético e a magnetização são registrados após um período de 30 segundos, em seguida é realizada uma pequena variação no campo magnético estático e após 30 segundos é feita uma nova aquisição dos dados. As análises foram conduzidas no intervalo de -15 kOe à 15 kOe.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difratometria de raios X

Nas sínteses de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$ pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, foram utilizadas baixas temperaturas e tempo relativamente curto. As fases e as estruturas dos cristais das amostras sintetizadas foram indexadas com as fichas do banco de dados internacional ICDD (*International Center for Diffraction Data*). Observa-se a formação de fase BaTiO_3 com estrutura cristalina do tipo perovskita, simetria cúbica, grupo espacial $Pm-3m$ (ICDD nº 75-0213) e sem formação de fase secundária em todas as amostras. A Figura 22 mostra os difratogramas.



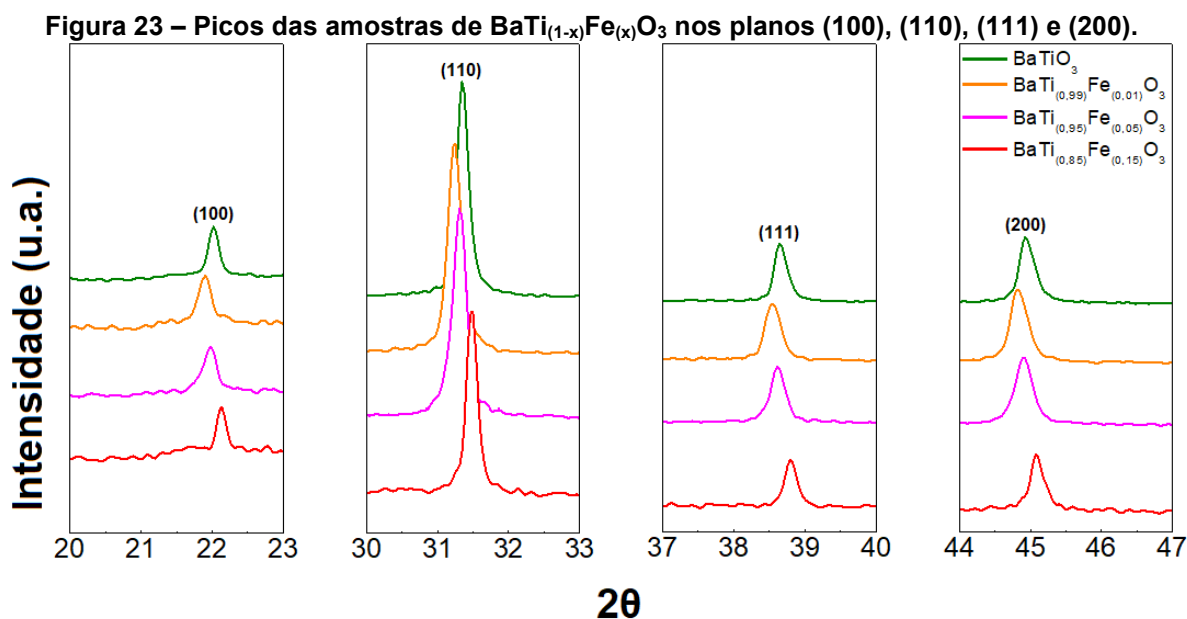
A Tabela 3 exibe com detalhes as amostras, seus sistemas cristalinos e a identificação ICDD.

Tabela 3 – Padrões indexados para a identificação das fases das amostras.

Amostra	Fase identificada	Sistema cristalino	Grupo espacial	ICDD
BaTiO_3	Titanato de bário	Cúbico	$Pm-3m$	nº 75-0213
$\text{BaTi}_{(0,99)}\text{Fe}_{(0,01)}\text{O}_3$	Titanato de bário	Cúbico	$Pm-3m$	nº 75-0213
$\text{BaTi}_{(0,95)}\text{Fe}_{(0,05)}\text{O}_3$	Titanato de bário	Cúbico	$Pm-3m$	nº 75-0213
$\text{BaTi}_{(0,85)}\text{Fe}_{(0,15)}\text{O}_3$	Titanato de bário	Cúbico	$Pm-3m$	nº 75-0213

Fonte: Autoria própria.

A formação da fase tetragonal no BaTiO_3 é caracterizada pelo desdobramento do pico correspondente ao plano (200) da fase cúbica, próximo de $2\theta=45^\circ$ em um duplete relacionado aos planos (200) e (002). A observação desse desdobramento é bastante complexa, pois a diferença dos parâmetros de rede da fase cúbica para a tetragonal é muito pequena e por hora pode passar despercebida no difratograma. A Figura 23 mostra os principais picos, inclusive o de $2\theta = 45^\circ$.



Fonte: Autoria própria.

A temperatura de síntese de 160°C e o tempo de 32 minutos não foram suficientes para favorecer a formação de amostras de simetria tetragonal. Segundo Hakuta et al. (2005) e Hayashi; Nakamura; Ebina (2013), é possível, através das informações obtidas pelos difratogramas, realizar uma avaliação de tetragonalidade da célula unitária para os pós de titanato de bário, comparando-se a intensidade (H) e a largura de meia altura (FWHM) dos picos correspondentes aos planos (111) e (200). Os valores são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Avaliação de tetragonalidade das amostras de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$.

Amostra	$\frac{H_{(111)}}{H_{(200)}} > 1$ (tetragonal)	$\frac{FWHM_{(111)}}{FWHM_{(200)}} > 1$ (tetragonal)	Conclusão
BaTiO_3	$0,87 < 1$	$0,71 < 1$	Não tetragonal
$\text{BaTi}_{(0,99)}\text{Fe}_{(0,01)}\text{O}_3$	$0,77 < 1$	$0,99 < 1$	Não tetragonal
$\text{BaTi}_{(0,95)}\text{Fe}_{(0,05)}\text{O}_3$	$0,88 < 1$	$0,75 < 1$	Não tetragonal
$\text{BaTi}_{(0,85)}\text{Fe}_{(0,15)}\text{O}_3$	$0,81 < 1$	$0,83 < 1$	Não tetragonal

Fonte: Autoria própria.

Ainda sobre a Figura 23, nota-se um deslocamento em 2θ dos picos das amostras com Fe em relação pura: (a) em $x = 1\%$ os picos se deslocam para a esquerda, (b) em $x = 5\%$ os picos estão alinhados a pura e (c) em $x = 15\%$ os picos se encontram a direita da amostra pura. Esses deslocamentos estão relacionados com a variação do parâmetro de rede “a” das amostras, ou seja, entende-se que quanto maior o valor do parâmetro de rede mais se tende a esquerda e quanto menor, a direita. Os valores estimados de parâmetro de rede “a”, através da Equação 3, estão detalhados na Tabela 5 e para o valor correto seria necessário um estudo mais detalhado, o qual pode ser feito por meio do refinamento estrutural de Rietveld.

Tabela 5 – Valores estimados para o parâmetro de rede “a” do $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$.

Amostra	Parâmetro de rede “a” médio (Å)
BaTiO_3	$4,036 \pm 0,001$
$\text{BaTi}_{(0,99)}\text{Fe}_{(0,01)}\text{O}_3$	$4,045 \pm 0,005$
$\text{BaTi}_{(0,95)}\text{Fe}_{(0,05)}\text{O}_3$	$4,037 \pm 0,002$
$\text{BaTi}_{(0,85)}\text{Fe}_{(0,15)}\text{O}_3$	$4,022 \pm 0,003$

Fonte: Autoria própria.

O tamanho médio de cristalito estimado pela equação de Scherrer (Equação 4) é apresentado na Tabela 6. Pode-se observar um tamanho médio constante até a amostra com 5% de Fe e um aumento de 20% no tamanho médio entre a amostra pura e aquela processada com 15% de Fe.

Tabela 6 – Valores estimados para o tamanho do cristalito (tc) médio das amostras

Amostra	Tamanho médio do cristalito (nm) – Plano (110)
BaTiO_3	46
$\text{BaTi}_{(0,99)}\text{Fe}_{(0,01)}\text{O}_3$	46
$\text{BaTi}_{(0,95)}\text{Fe}_{(0,05)}\text{O}_3$	46
$\text{BaTi}_{(0,85)}\text{Fe}_{(0,15)}\text{O}_3$	56

Fonte: Autoria própria.

Para o DRX, a tetragonalidade das amostras não pode ser descrita de forma conclusiva a partir dos presentes resultados. As características tetragonais podem passar imperceptíveis em pós finos, pois é difícil avaliar a estrutura do cristal devido ao extenso alargamento do pico. Para uma melhor conclusão, a espectroscopia Raman se faz necessário, porque pode revelar uma evidência clara da tetragonalidade local para partículas tão pequenas quanto 20-30 nm (SHIRATORI et al., 2007).

A Tabela 7 compara o sistema cristalino identificado por difratometria de raios X e os valores de parâmetros de rede “a” médio deste trabalho em relação ao referenciado no Capítulo 2.

Tabela 7 – Comparativo entre sistema cristalino e parâmetro de rede “a” médio por DRX deste trabalho com a literatura

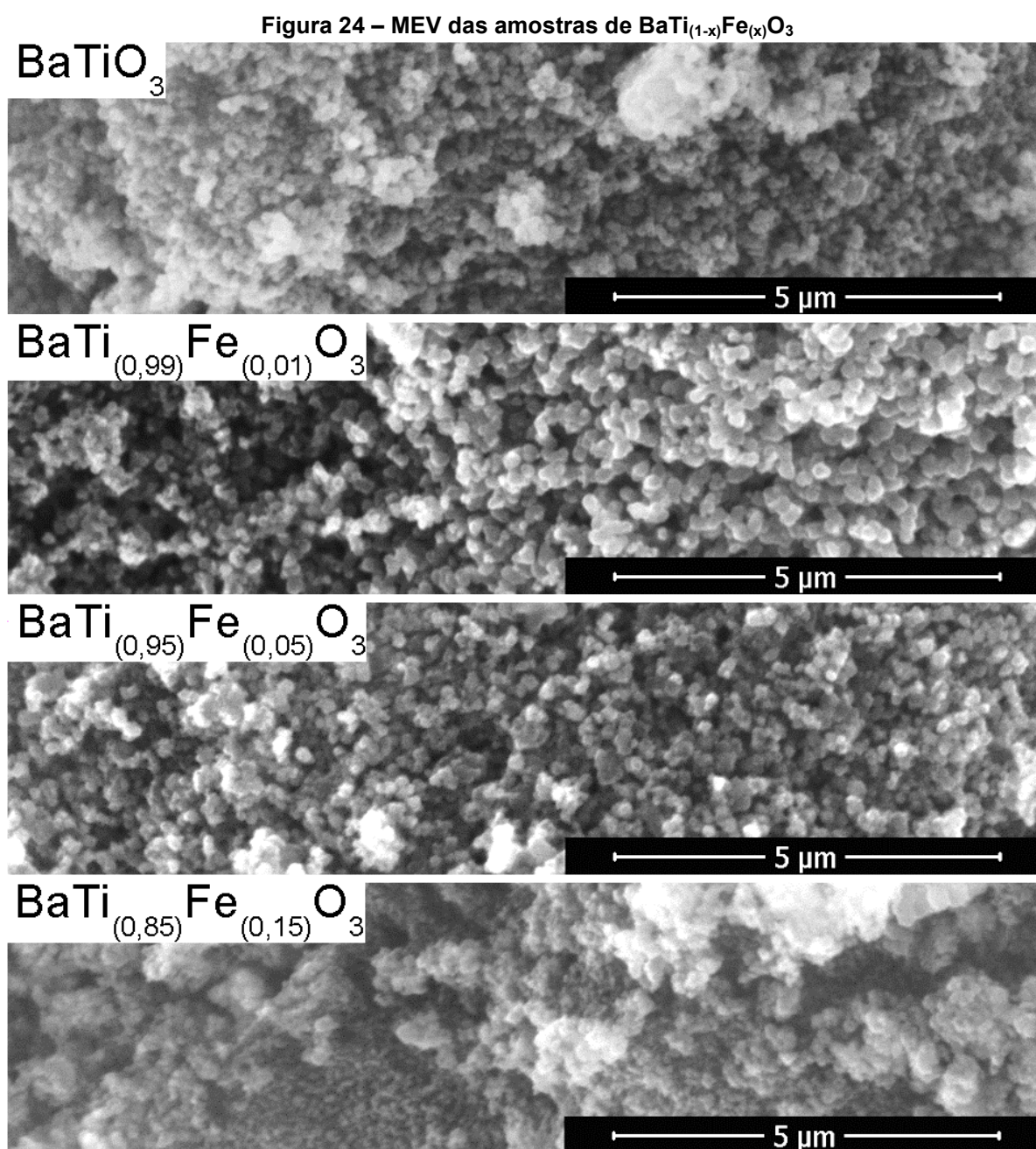
BaTi_(1-x)Fe_(x)O₃						
<i>Legenda: (1) Sistema cristalino / (2) Parâmetro de rede “a” médio</i>						
Autor	Método	Legenda	x = 0,00	x = 0,01	x = 0,05	x = 0,15
Este trabalho	SHM	(1)	Cúbico	Cúbico	Cúbico	Cúbico
		(2)	4,036 Å	4,045 Å	4,037 Å	4,022 Å
Verma et al. (2013)	SHC	(1)	Cúbico ou tetragonal + hexagonal	Cúbico ou tetragonal		
		(2)	4,054 Å	4,033 Å		
Yang et al. (2014)	SHC	(1)	Tetragonal		Tetragonal	
		(2)				
Dang et al. (2015)	Reação do estado sólido	(1)	Tetragonal			
		(2)	3,988 Å			
Cortés-Veja et al. (2020)	Reação do estado sólido	(1)	Tetragonal	Tetragonal		
		(2)				
Amaechi et al. (2021)	SHM ultrarrápido	(1)	Tetragonal			
		(2)				

Fonte: Autoria própria.

Nota-se que Yang et al. (2014), Amaechi et al. (2021) sintetizaram amostras com sistema cristalográfico tetragonal para as amostras sem Fe e isso pode estar associado ao nível de energia empregado na síntese, principalmente a variável de temperatura, que foi maior que o proposto neste trabalho. Verma et al. (2013) não identificaram em definitivo o sistema cristalográfico da amostra pura, isto porque o método hidrotérmico confere pós finos e pode ser difícil avaliar a estrutura do cristal devido ao extenso alargamento do pico. Dang et al. (2015) e Cortés-Veja et al. (2020) obtiveram amostras de simetria tetragonal e está associado ao método de síntese empregado, que necessita de maior energia para o processamento (*top-down*) e confere particulados maiores, facilitando a visualização do sistema pelo difratograma. Por DRX a amostra pura deste trabalho foi identificada de simetria cúbica e pode estar atrelada aos níveis de temperatura estipulados.

4.2 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 24 destaca as medidas de MEV das amostras. As imagens evidenciam que o processo de síntese criou uma tendência a coalescência de partículas, sendo possível visualizar aglomerados na amostra pura, uma tendência de formação de partículas esféricas nas amostras de 1% e 5% de Fe e a formação de aglomerados diversos para a amostra de 15%.

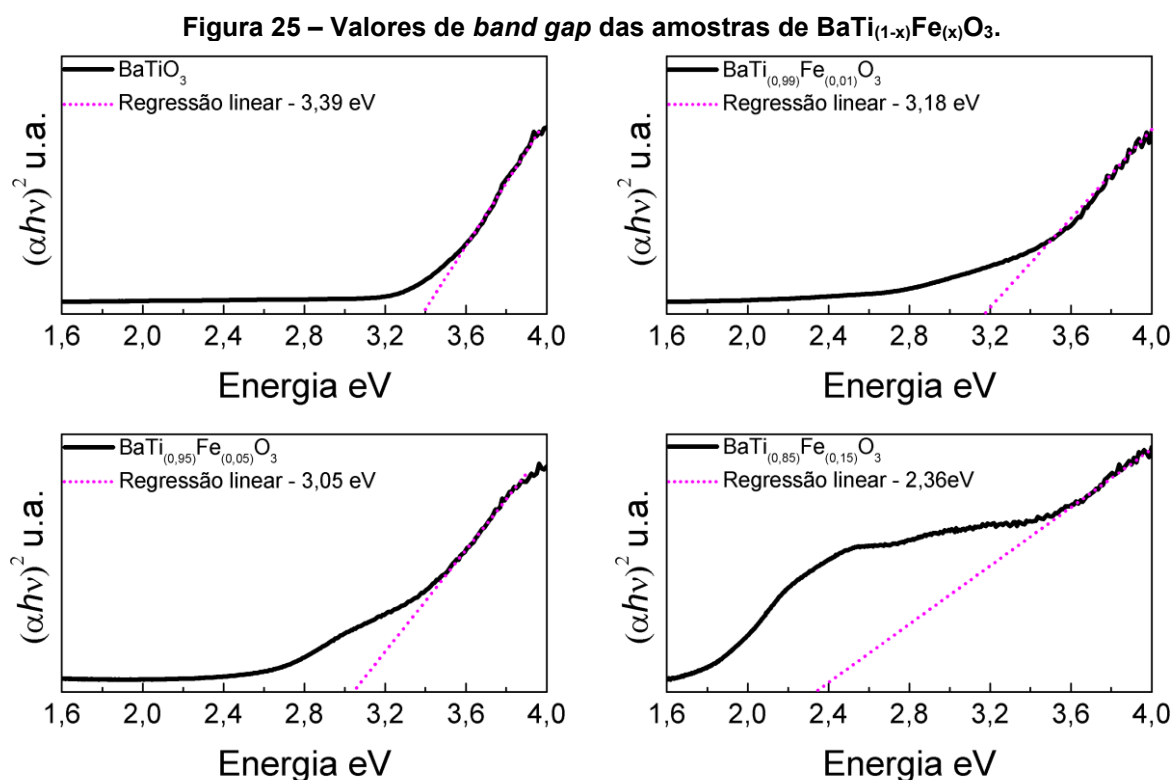


Fonte: Autoria própria.

4.3 Espectroscopia na região do UV-Vis

Os espectros de absorção UV-Vis demonstram redução da energia de *band gap* ao modo que os percentuais de Fe foram acrescidos. Com isso pressupõe que o aumento da concentração de Fe induz nos cristais uma desordem estrutural, onde pode ser dito que há um aumento na quantidade de estados intermediários na região do *band gap*. A substituição de íons Ti^{4+} pelos de Fe^{3+} ocasiona a criação de vacâncias de oxigênios para compensação estequiométrica em virtude da quebra das ligações Ti-O.

O $BaTiO_3$, inicialmente considerado cúbico, apresentou maior valor de *band gap* que de uma amostra de fase tetragonal (entre 2,90 a 3,21 eV) (CAI; YIN; ZHANG, 2003; LEWIS; CATLOW, 1983; SUZUKI; KIJIMA, 2005). Essa observação pode ser explicada em decorrência da maior simetria e ordenação estrutural que a fase cúbica tem em relação a tetragonal, onde os parâmetros de rede da cúbica são iguais. Os valores de *band gap* das amostras foram adquiridos através da extrapolação da região linear da curva de absorção óptica em função da energia do fóton, demonstradas nas Figura 25.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 8 confronta os valores de *band gap* deste trabalho em relação ao referenciado no Capítulo 2.

Tabela 8 – Comparativo entre os valores de *band gap* deste trabalho com a literatura

Autor	Método	x = 0,00	x = 0,01	x = 0,05	x = 0,15
Este trabalho	SHM	3,39 eV	3,18 eV	3,05 eV	2,36 eV
Cortés-Veja et al. (2020)	Reação do estado sólido	3,31 eV	3,21 eV		
Amaechi et al. (2021)	SHM ultrarrápido	3,10 eV			

Fonte: Autoria própria.

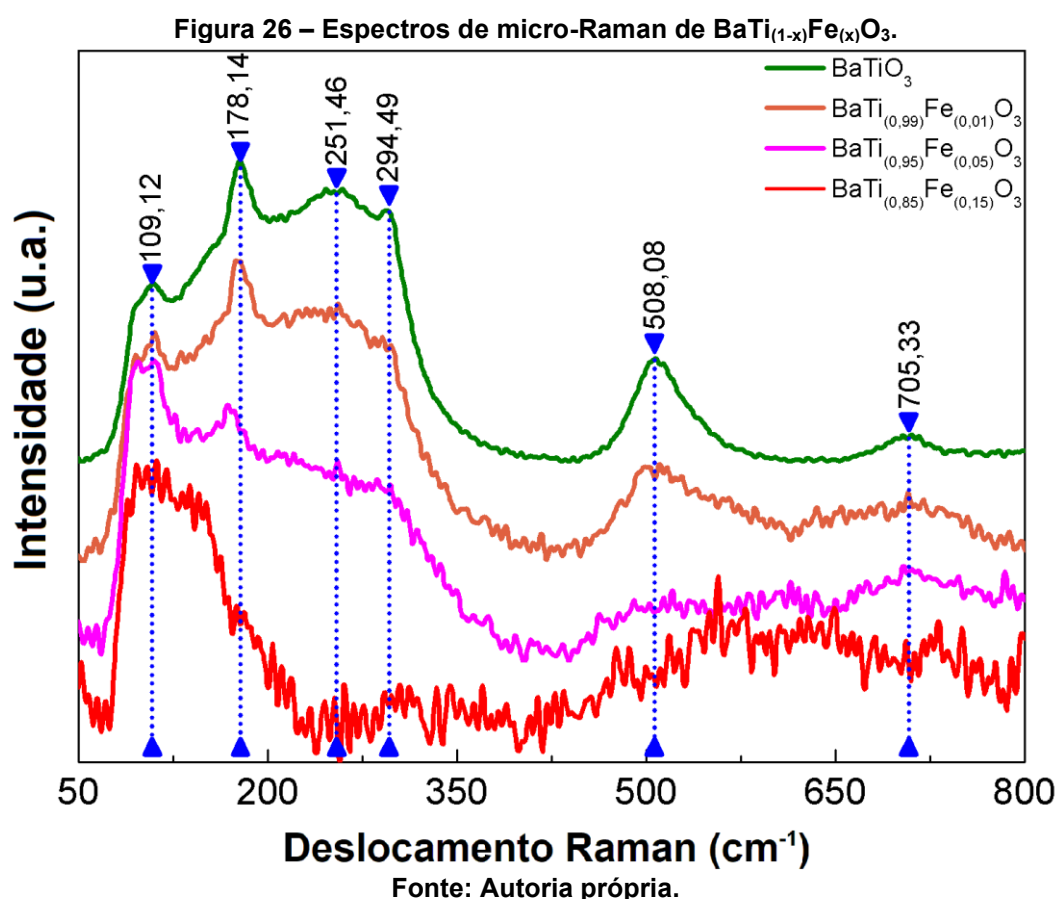
Este trabalho apresentou valores de *band gap* maiores que o da literatura e pode estar associado a maior simetria e ordenação estrutural que a fase cúbica tem em relação a tetragonal, onde os parâmetros de rede da cúbica são iguais. Cortés-Veja et al. (2020) e obtiveram simetria tetragonal em suas amostras e por isto pode estar atrelado a um valor próximo da referência de base da literatura (3,21 eV). Amaechi et al. (2021) apresentaram valor menor de *band gap*, mesmo possuindo simetria tetragonal, mas deve ser considerado que sua amostra pura apresentou fase secundárias de BaCO₃ e TiO₂, podendo interferir nos valores de *band gap*.

4.4 Espectroscopia micro-Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização à curta distância que investiga a resposta de um material à incidência de um feixe de luz monocromático de determinada frequência, fornecendo informações sobre as propriedades químicas e/ou estruturais desta, sendo método usual de investigação de compostos cerâmicos do tipo perovskita, capaz de detectar distorções locais da rede e defeitos cristalográficos ao nível molecular (SHIRATORI et al., 2007; SMITH; DENT; 2019).

A identificação da fase tetragonal do BaTiO₃ sob simetria “*P4mm*” é representada pelos seguintes modos ativos: 185, 260, 305, 515 e 720 cm⁻¹ (AMAECHEI et al., 2021; CORTES-VEJA et al., 2020; DANG et al., 2015; VERMA et al., 2013). Para fase cúbica sob simetria “*Pm-3m*”, são representadas por $3F_{1u}+F_{2u}$, os quais não incluem modos ativos (SCALABRIN et al., 1977a; SCALABRIN et al., 1977b). Embora

a fase cúbica teoricamente não revele modos ativos, o espectro pode apresentar bandas mais largas em 250 e 520 cm^{-1} , representando uma estrutura polimorfa, causada por uma desordem local associada a posição dos átomos de Ti (VENKATESWARAN; NAIK; NAIK., 1998), ou seja, isso indica que a fase cúbica pode ser mascarada pela presença da fase tetragonal. A espectroscopia Raman fornece evidências claras de tetragonalidade para partículas tão pequenas quanto 20-30 nm, especialmente por meio da presença de um modo vibracional em torno de 306 cm^{-1} , o que indica que a estrutura cristalina de tais partículas ultrafinas é tetragonal, pelo menos no nível local ou molecular (SHIRATORI et al., 2007). Os modos vibracionais das amostras estão representados na Figura 26.



A confirmação de estados tetragonais do sistema $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$ em $x = 0,00$ e $0,01$ se deu a partir da visualização dos modos vibracionais em 251,46; 294,49; 508,08 e 705,33 cm^{-1} . Houve também a comprovação da coexistência das fases tetragonal e cúbica ao observar os modos em 178,14; 251,46 e 508,08 cm^{-1} . O modo em 178,14 cm^{-1} apresenta modo F_{1u} , que pode ser atribuído a presença da fase anatase de TiO_2 . Segundo Leonel (2010), o modo vibracional positivo em torno de 180

cm⁻¹ diz respeito a defeitos na rede cristalina, pequena quantidade de fase ortorrômbica ou tamanho de partícula abaixo de 100 nm. Já em 251,46 e 508,08 cm⁻¹ é validado por apresentar bandas mais amplas causadas por uma desordem local associada a posição dos átomos de Ti. Ao incrementar Fe, esperava-se a formação de novos modos vibracionais, provavelmente de fase hexagonal, próximos a 125, 154, 218 e 636 cm⁻¹. A não visualização desses modos representa a substituição completa de íons Ti⁴⁺ pelos de Fe³⁺. Confirmando DRX, o espectrograma indica que a reação das amostras foram completas, sem formação de fases secundárias ou de impurezas. O uso da espectroscopia Raman permitiu identificar as estruturas tetragonal e cúbica do BaTi_(1-x)Fe_(x)O₃, onde a partir destes resultados é possível concluir que ambas as estruturas coexistem nas amostras em x = 0,00 e 0,01. Para x = 0,05 o estado tetragonal apresenta baixa visualização, tendo predominância da fase cúbica. Não foi possível a identificação de fases da amostra em x = 0,15 por esta caracterização.

A Tabela 9 defronta o sistema cristalino identificado por espectroscopia micro-Raman deste trabalho em relação ao referenciado no Capítulo 2.

Tabela 9 – Comparativo entre o sistema cristalino por micro-Raman deste trabalho com a literatura

Autor	Método	x = 0,00	x = 0,01	x = 0,05	x = 0,15
Este trabalho	SHM	Cúbico e tetragonal	Cúbico e tetragonal	Cúbico	Cúbico
Verma et al. (2013)	SHC	Tetragonal	Cúbico		
Dang et al. (2015)	Reação do estado sólido	Tetragonal			
Cortés-Veja et al. (2020)	Reação do estado sólido	Tetragonal	Tetragonal		
Amaechi et al. (2021)	SHM ultrarrápido	Tetragonal			

Fonte: Autoria própria.

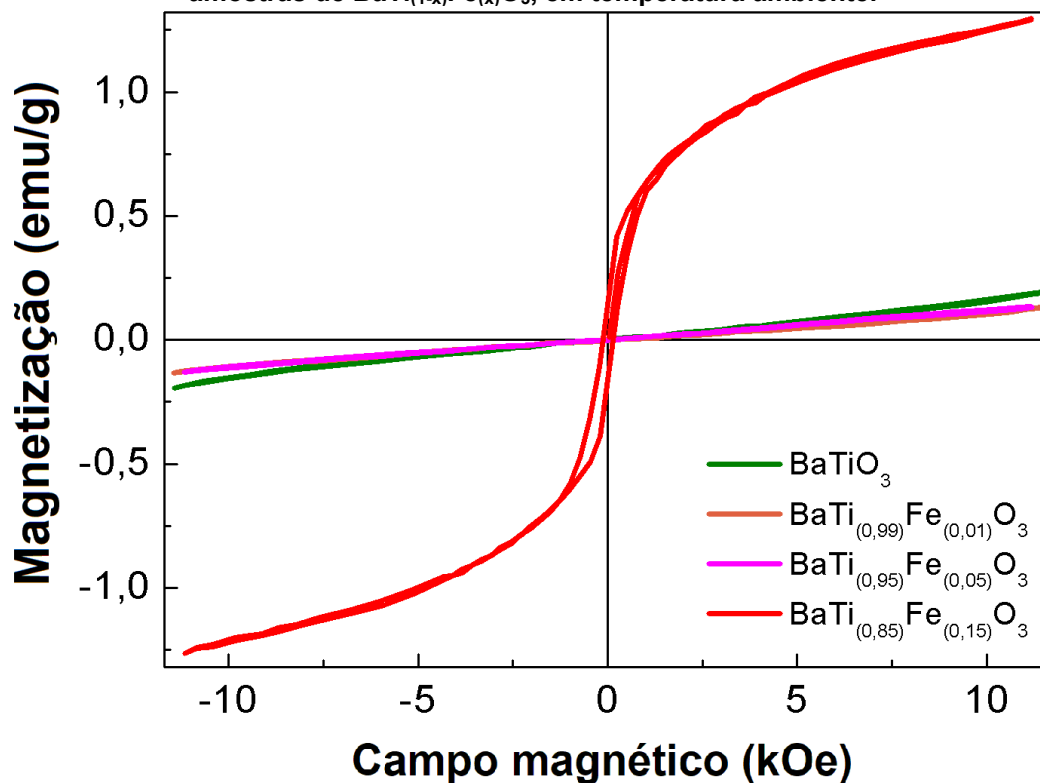
Verma et al. (2013), Dang et al. (2015), Cortés-Veja et al. (2020) e Amaechi et al. (2021) obtiveram amostras puras de sistema cristalográfico tetragonal, onde os parâmetros de processo definidos foram suficientes para formação do sistema. Verma et al. (2013) não identificaram em definitivo o sistema cristalográfico da amostra pura por difratometria, isto porque o método hidrotérmico confere pós finos e pode ser difícil avaliar a estrutura do cristal devido ao extenso alargamento do pico, porém por micro-Raman ficou evidenciado a simetria tetragonal. Para amostra pura, este trabalho

identificou a coexistência da simetria cúbica e tetragonal e pode estar associado ao valor de temperatura definido inicialmente, sendo insuficiente para formação tetragonal.

4.5 Curvas de histerese magnéticas

A Figura 27 apresenta as curvas de histerese magnética das amostras de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$. As amostras em $x = 0,00$; $0,01$ e $0,05$ apresentam paramagnetismo, enquanto a $x = 0,15$ exibe ferromagnetismo fraco com baixa coercitividade e pequena remanescência. Isso se deve pela substituição de íons Ti^{4+} pelos de Fe^{3+} , ocasionando a criação de vacâncias de oxigênios e favorecendo propriedades ferromagnéticas, ou seja, as vacâncias de oxigênio podem atuar como uma espécie de meio através do qual ocorre uma grande interação de troca de íons Fe^{3+} e a vizinhança. O $\text{BaTi}_{(0,85)}\text{Fe}_{(0,15)}\text{O}_3$ apresentou valores máximos de magnetização de saturação $M_s \sim 1,29$ emu/g, remanescência $M_r \sim 0,14$ emu/g e coercitividade $H_c \sim 0,13$ kOe.

Figura 27 – Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado sobre as amostras de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$, em temperatura ambiente.



A Tabela 10 confere as curvas de histerese magnética deste trabalho obtidos pelo magnetômetro em relação ao referenciado no Capítulo 2.

Tabela 10 – Comparativo entre as curvas de histerese magnética deste trabalho com a literatura

Autor	Método	x = 0,00	x = 0,01	x = 0,05	x = 0,15
Este trabalho	SHM	Paramagnético	Paramagnético	Paramagnético	Ferromagnético fraco
Verma et al. (2013)	SHC	Diamagnético	Ferromagnético		
Yang et al. (2014)	SHC	Diamagnético		Paramagnético	
Dang et al. (2015)	Reação do estado sólido	Diamagnético			

Fonte: Autoria própria.

Verma et al. (2013), Yang et al. (2014) e Dang et al. (2015) obtiveram amostras puras diamagnéticas, sendo ela relacionada a sua estrutura tetragonal. Este trabalho evidenciou amostra pura paramagnética, confirmando e relacionada a estrutura majoritária cúbica da amostra.

5 CONCLUSÃO

De acordo com os difratogramas e espectros de micro-Raman, o método hidrotérmico assistido por micro-ondas sintetizou amostras de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$, em: (1) $x = 0,00$ e $0,01$ com coexistência das fases de simetria cúbica e tetragonal, com grupo espacial $Pm-3m$ e $P4mm$ respectivamente e (2) em $x = 0,05$ e $0,15$ de simetria cúbica e grupo espacial $Pm-3m$, sem formação de fases secundárias. A não formação da estrutura majoritária tetragonal pode estar associada aos níveis de temperatura empregados neste trabalho.

O parâmetro de rede “a” foi estimado para as amostras, onde apresentaram valores próximo ao da literatura. Observa-se que há um aumento no valor do parâmetro de rede “a” para amostra sintetizada com 1% de Fe em relação a pura e uma redução linear do valor à medida que os percentuais de Fe foram acrescidos, entre 1% e 15%.

O tamanho médio de cristalito apresentou valores estimados de 46 nm para amostras de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$, em $x = 0,00$; $0,01$ e $0,05$; e de 56 nm para amostra em $x = 0,15$; representando um aumento de 20% no tamanho médio em relação a amostra pura.

Nas imagens de MEV, nota-se uma tendência a coalescência de partículas, sendo possível visualizar aglomerados na amostra pura, uma tendência de formação de partículas esféricas nas amostras de 1% e 5% de Fe e a formação de aglomerados diversos para a de 15%.

Os espectros de absorção UV-Vis demonstraram valor de *band gap* da amostra pura maior do que descrito na literatura e pode estar relacionada a fase majoritária cúbica, no qual possui maior ordenação da rede cristalina em relação a tetragonal. Constata-se a redução da energia de *band gap* ao modo que os percentuais de Fe foram acrescidos. A substituição de íons Ti^{4+} pelos de Fe^{3+} ocasionou a criação de vacâncias de oxigênios para compensação estequiométrica em virtude da quebra das ligações Ti-O.

As curvas de histerese magnética apresentaram paramagnetismo nas amostras de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_3$, em $x = 0,00$; $0,01$ e $0,05$, sendo essa associada a estrutura cristalina majoritária cúbica, enquanto a $x = 0,15$ exibe ferromagnetismo fraco com baixa coercitividade e pequena remanescência. Isso se deve pela substituição de íons Ti^{4+} pelos de Fe^{3+} , ocasionando a criação de vacâncias de

oxigênios e favorecendo propriedades ferromagnéticas. Essa amostra apresentou valores máximos de magnetização de saturação $M_s \sim 1,29$ emu/g, remanescência $M_r \sim 0,14$ emu/g e coercitividade $H_c \sim 0,13$ kOe.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAWAL, D. K. Microwave processing of ceramics. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 3, n. 5, p. 480-485, 1998.

AMAECHEI, I. C.; YOUSSEF, A. H.; KOLHATKAR, G.; RAWACH, D.; GOMEZ-YAÑEZ, C.; CLAVERIE, J. P.; SUN, S.; RUEDIGER, A. Ultrafast microwave-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic behaviour of ferroelectric Fe³⁺-doped BaTiO₃ nanoparticles under simulated sunlight. **Catalysis Today**, v. 360, p. 90-98 2021.

BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. S.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. C. F.; SABADINI, E. Aquecimento em forno de microondas/desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 901-904, 2001.

BIBES, M.; BARTHÉLÉMY, A. Towards a magnetoelectric memory. **Nature materials**, v. 7, n. 6, p. 425-426, 2008.

BANERJEE, A., DAS, A., DAS, D., SAHA, A., SARKAR, S. Mössbauer study of Fe-doped BaTiO₃ of different grain sizes induced by ball mill technique. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 449, p. 180-184, 2018.

BOGDAL, D. **Microwave-assisted organic synthesis: one hundred reaction procedures**. Elsevier, 2005.

BRITO, S. L. M. **Síntese, caracterização e modificação superficial de nanopartículas de titanato de bário produzidas pelo método Pechini**. 2009. 136 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

BUSCHOW, K. H. J. **Handbook of magnetic materials**. Elsevier, 2003.

CAI, M. Q.; YIN, Z.; ZHANG, M. S. First-principles study of optical properties of barium titanate. **Applied physics letters**, v. 83, n. 14, p. 2805-2807, 2003.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. 8th ed. New York: John Wiley & Sons, 2009.

CAPPER, P. **Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials**. John Wiley & Sons, 2005.

CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering**. New York: John Wiley & Sons, 1997.

CORTÉS-VEGA, F. D.; MONTERO-TAVERA, C.; YAÑEZ-LIMÓN, J. M. Influence of diluted Fe³⁺ doping on the physical properties of BaTiO₃. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 847, p. 156513, 2020.

CULLITY, B. D. **Answers to problems: elements of X-ray diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company, 1978.

DANG, N. V.; DUNG, N. T.; PHONG, P. T.; LEE, I. J. Effect of Fe³⁺ substitution on structural, optical and magnetic properties of barium titanate ceramics. **Physica B: Condensed Matter**, v. 457, p. 103-107, 2015.

DE LA HOZ, A.; LOUPY, A. **Microwaves in organic synthesis**. John Wiley & Sons, 2013.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdiPUCRS, 2007.

DEKA, B.; RAVI, S.; PERUMAL, A.; PAMU, D. Ferromagnetism and ferroelectricity in Fe doped BaTiO₃. **Physica B: Condensed Matter**, v. 448, p. 204-206, 2014.

FRAYGOLA, B. M. **Multiferróicos monofásicos a base de Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃-PbTiO₃: Acoplamento Magnetoelétrico Intrínseco**. 2010. 233 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. **Introdução ao magnetismo dos materiais**. Editora Livraria da Física, 2005.

GOLDSCHMIDT, V. M. **Geochemistry**. London: Oxford University Press, 1958.

GROOVER, M. P. **Fundamentals of modern manufacturing: materials, processes, and systems**. John Wiley & Sons, 2020.

HAKUTA, Y.; URA, H.; HAYASHI, H.; ARAI, K. Effect of water density on polymorph of BaTiO₃ nanoparticles synthesized under sub and supercritical water conditions. **Materials Letters**, v. 59, n. 11, p. 1387-1390, 2005.

HAYASHI, H.; NAKAMURA, T.; EBINA, T. In-situ Raman spectroscopy of BaTiO₃ particles for tetragonal–cubic transformation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 74, n. 7, p. 957-962, 2013.

HESKETH, P. J. **Bionanofluidic Mems**. Springer Science & Business Media, 2007.

HEWITT, P. **Física Conceitual**. 12. ed. Bookman Editora, 2015.

HILL, N. A. Why are there so few magnetic ferroelectrics? **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 29, p. 6694-6709, 2000.

HU, X.; YU, J. C. Continuous Aspect-Ratio Tuning and Fine Shape Control of Monodisperse α -Fe₂O₃ Nanocrystals by a Programmed Microwave–Hydrothermal Method. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 6, p. 880-887, 2008.

JOSHI, N. J.; GREWAL, G. S.; SHRINET, V.; GOVINDAN, T. P.; PRATAP, A. Synthesis and dielectric behavior of nano-scale barium titanate. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 19, n. 1, p. 83-90, 2012.

JUNQUEIRA, A. C. **Estudo de interações hiperfinas em óxidos perovskitas do tipo La(MT)O₃ (MT = metais de transição Fe, Cr, Mn e Co)**. 2004. 124 f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2004.

KAKIHANA, M. Invited review “sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 6, n. 1, p. 7-55, 1996.

KAPPE, C. O.; DALLINGER, D.; MURPHREE, S. S. **Practical microwave synthesis for organic chemists: strategies, instruments, and protocols**. John Wiley & Sons, 2008.

KAPPE, C. O.; STADLER, A.; DALLINGER, D. **Microwaves in organic and medicinal chemistry**. John Wiley & Sons, 2012.

KEYSON, D.; LONGO, E.; VASCONCELOS, J. S.; VARELA, J. A.; ÉBER, S.; DERMADEROSIAN, A. Síntese e processamento de cerâmicas em forno de microondas doméstico. **Cerâmica**, v. 52, p. 50-56, 2006.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-Ray diffraction procedures: For polycrystalline and amorphous materials**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1962.

LEONEL, L. V. **Síntese e caracterização de compósitos de titanato de bário-ferrita de cobalto preparados a partir de método sol-gel**. 2010. 151 f. Tese (Doutorado em Ciências na área Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

LEWIS, G. V.; CATLOW, C. R. A. Computer modelling of barium titanate. **Radiation Effects**, v. 73, n. 1-4, p. 307-314, 1983.

LIU, X. H.; XU, Z.; QU, S. B.; WEI, X. Y.; CHEN, J. L. Ferroelectric and ferromagnetic properties of Mn-doped 0.7 BiFeO₃-0.3 BaTiO₃ solid solution. **Ceramics international**, v. 34, n. 4, p. 797-801, 2008.

LOTTERMOSER, T.; LONKAI, T.; AMANN, U.; HOWLWEIN, D.; IHRINGER, J.; FIEBIG, M. Magnetic phase control by an electric field. **Nature**, v. 430, n. 6999, p. 541-544, 2004.

MAMBRINI, G. P. **Síntese de nanocristais coloidais de TiO₂ via método solvotermal**. 2008. 94 f. Tese (Doutorado em Ciências na área Físico-Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

MARQUES, V. S.; CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; VOLANTI, D. P.; ESPINOSA, J. W. M.; JOYA, M. R.; SANTOS, M. R. M. C.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of CaTiO_3 powders. **Solid State Sciences**, v. 10, n. 8, p. 1056-1061, 2008.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais. **Cerâmica**, v. 53, n. 325, p. 1-10, 2007.

MONTANHER, D. Z. **Compósitos laminares magnetoelétricos aplicados ao sensoriamento de campos magnéticos**. 2013. 95 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013.

MOREIRA, M. L., MAMBRINI, G. P.; VOLANTI, D. P.; LEITE, E. R.; ORLANDI, M. O.; PIZANI, P. S.; MASTERALO, V. R.; PAIVA-SANTOS; C. O.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Hydrothermal microwave: a new route to obtain photoluminescent crystalline BaTiO_3 nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 16, p. 5381-5387, 2008.

MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics: materials, properties, applications**. John Wiley & Sons, 2003

OLIVEIRA, R. C. **Estudo de cerâmicas de $\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{FeO}_3$ sintetizadas sob condições extremas**. 2019. 131 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2019.

ÖZEN, M.; MERTENS, M.; SNIJKERS, F.; COOL, P. Hydrothermal synthesis and formation mechanism of tetragonal barium titanate in a highly concentrated alkaline solution. **Ceramics International**, v. 42, n. 9, p. 10967-10975, 2016.

PEREIRA, R. A. **Síntese e caracterização de titanato de bário hidrotérmico dopado com lantânio e manganês**. 2004. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2004.

RAHAMAN, M. N. **Sintering of ceramics**. CRC press, 2007.

RAJENDRAN, V. Development of nanomaterials from natural resources for various industrial applications. In: **Advanced Materials Research**. Trans Tech Publications Ltd, 2009. p. 71-76.

RANI, A.; KOLTE, J.; VADLA, S. S.; GOPALAN, P. Structural, electrical, magnetic and magnetoelectric properties of Fe doped BaTiO_3 ceramics. **Ceramics International**, v. 42, n. 7, p. 8010-8016, 2016.

RIMAN, R. E.; SUCHANEK, W. L.; LENCKA, M. M. Hydrothermal crystallization of ceramics. In: **Annales de Chimie Science des Materiaux**. No longer published by Elsevier, 2002. p. 15-36.

RONDINELLI, J. M.; FENNIE, C. J. Octahedral rotation-induced ferroelectricity in cation ordered perovskites. **Advanced Materials**, v. 24, n. 15, p. 1961-1968, 2012.

SAHOO, B.; PANDA, P. K. Preparation and characterization of barium titanate nanofibers by electrospinning. **Ceramics International**, v. 38, n. 6, p. 5189-5193, 2012.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2 ed., São Paulo: Editora Unesp, 2011.

SANTANA, Y. V. B. **Estudo das propriedades ópticas e estruturais de nanocristais de ZnS, obtidos pelo método solvotérmico aquecido por micro-ondas**. 2013. 90 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

SCALABRIN, A.; CHAVES, A. S.; SHIM, D. S.; PORTO, S. P. S. Temperature dependence of the A1 and E optical phonons in BaTiO₃. **Physica status solidi (b)**, v. 79, n. 2, p. 731-742, 1977a.

SCALABRIN, A.; PORTO, S. P. S.; VARGAS, H., LIMA, C. A. S.; MIRANDA, L. C. M. Temperature dependence of the broad A1 (TO) phonon Raman linewidth in BaTiO₃. **Solid State Communications**, v. 24, n. 4, p. 291-294, 1977b.

SCHMELZER, J. W. P. **Nucleation Theory and Applications**. Weinheim, Wiley-VCH, 2005.

ŞENGÜL, H.; THEIS, T. L.; GHOSH, S. Toward sustainable nanoproducts: An overview of nanomanufacturing methods. **Journal of Industrial Ecology**, v. 12, n. 3, p. 329-359, 2008.

SHIRATORI, Y.; PITHAN, C.; DORNSEIFFER, J.; WASER, R. Raman scattering studies on nanocrystalline BaTiO₃ Part I—isolated particles and aggregates. **Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering**, v. 38, n. 10, p. 1288-1299, 2007.

SILVA, E. F. R; **Síntese e caracterizações do BaTiO₃ obtido pelo processo hidrotérmico assistido por micro-ondas**. 2016. 48 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Mecânica) – Departamento Acadêmico da Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Cornélio Procópio, 2016.

SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman spectroscopy: a practical approach**. John Wiley & Sons, 2019.

SOSNOWSKA, I. O. T. I.; SCHÄFER, W.; KOCKELMANN, W.; ANDERSEN, K. H.; TROYANCHUK, I. O. Crystal structure and spiral magnetic ordering of BiFeO₃ doped with manganese. **Applied Physics A**, v. 74, n. 1, p. s1040-s1042, 2002.

SOUZA, A. E. **Fotoluminescência e mecanismo de crescimento em titanatos nanoestruturados**. 2011. 154 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2011.

SUZUKI, K.; KIJIMA, K. Optical band gap of barium titanate nanoparticles prepared by RF-plasma chemical vapor deposition. **Japanese journal of applied physics**, v. 44, n. 4R, p. 2081, 2005.

TARTAJ, P.; MORALES, M. P.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S.; GONZÁLEZ-CARREÑO, T.; SERNA, C. J. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. **Journal of physics D: Applied physics**, v. 36, n. 13, p. R182, 2003.

TRANQUILIN, R. L. **Estudo das propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas do $PbMoO_4$ por intermédio do método hidrotermal**. 2013. 101 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2013.

UPADHYAY, R. H.; ARGEKAR, A. P.; DESHMUKH, R. R. Characterization, dielectric and electrical behaviour of $BaTiO_3$ nanoparticles prepared via titanium (IV) triethanolaminate isopropoxide and hydrated barium hydroxide. **Bulletin of Materials Science**, v. 37, n. 3, p. 481-489, 2014.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência dos materiais**. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, 2000.

VENKATESWARAN, U. D.; NAIK, V. M.; NAIK, R. High-pressure Raman studies of polycrystalline $BaTiO_3$. **Physical Review B**, v. 58, n. 21, p. 14256, 1998.

VERMA, K. C.; GUPTA, V.; KAUR, J.; KOTNALA, R. K. Raman spectra, photoluminescence, magnetism and magnetoelectric coupling in pure and Fe doped $BaTiO_3$ nanostructures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 578, p. 5-11, 2013.

WADHWA, A. S.; DHALIWAL, H. S. **A Textbook of Engineering Material and Metallurgy**. Firewall Media, 2008.

WANG, W.; CAO, L.; LIU, W.; SU, G.; ZHANG, W. Low-temperature synthesis of $BaTiO_3$ powders by the sol-gel-hydrothermal method. **Ceramics International**, v. 39, n. 6, p. 7127-7134, 2013.

WEI, X.; XU, G.; REN, Z.; WANG, Y.; SHEN, G.; HAN, G. Size-controlled synthesis of $BaTiO_3$ nanocrystals via a hydrothermal route. **Materials Letters**, v. 62, n. 21-22, p. 3666-3669, 2008.

WOOD, D. L.; TAUC, J. S. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144, 1972.

YANG, L.; QIU, H.; PAN, L.; GUO, Z.; XU, M.; YIN, J.; ZHAO, X. Magnetic properties of $BaTiO_3$ and $BaTi_{1-x}M_xO_3$ (M= Co, Fe) nanocrystals by hydrothermal method. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 350, p. 1-5, 2014.