

Universidade Federal de Ouro Preto

Programa de Pós-Graduação em Ciências

Física de Materiais

Dissertação

**DESENVOLVIMENTO E
CARACTERIZAÇÃO DE
CERÂMICAS DE DIÓXIDO DE
TITÂNIO DOPADAS COM
NIÓBIO E LANTÂNIO**

Joel Neto Bispo de Sales

Ouro Preto
2022



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO – UFOP
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS COM ÊNFASE EM FÍSICA
DOS MATERIAIS – FIMAT**

JOEL NETO BISPO DE SALES

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DE DIÓXIDO DE
TITÂNIO DOPADAS COM NIÓBIO E LANTÂNIO**

Proposta de Defesa apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências – Física de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciências.

**ORIENTADORA: PROFA. DRA. TAÍSE MATTE MANHABOSCO
CO-ORIENTADOR: PROF. DR. ANTÔNIO EVANGELISTA DE FREITAS**

**OURO PRETO - MG
2022**

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

S163d Sales, Joel Neto Bispo de.
Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas de dióxido de Titânio dopadas com Nióbio e Lantânio. [manuscrito] / Joel Neto Bispo de Sales. Joel Neto Bispo de Sales. - 2022.
73 f.

Orientadora: Profa. Dra. Taíse Matte Manhabosco.
Coorientador: Prof. Dr. Antônio Evangelista de Freitas.
Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro Preto. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Física de Materiais.

1. Dióxido de Titânio. 2. Co-dopagem. 3. Sinterização. 4. Permissividade Elétrica Colossal.. I. Sales, Joel Neto Bispo de. II. Freitas, Antônio Evangelista de. III. Manhabosco, Taíse Matte. IV. Universidade Federal de Ouro Preto. V. Título.

CDU 501:620

Bibliotecário(a) Responsável: Luciana De Oliveira - SIAPE: 1.937.800



FOLHA DE APROVAÇÃO

Joel Neto Bispo de Sales

Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas de Dióxido de Titânio com Níbio e Lantânio

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Mestre

Aprovada em 21 de outubro de 2022.

Membros da banca

Dra. Taíse Matte Manhabosco - Orientadora (Universidade Federal de Ouro Preto)
Dr. Alan Kardek Rego Segundo - (Universidade Federal de Ouro Preto)
Dra. Ariete Righi - (Universidade Federal de Minas Gerais)

Taíse Matte Manhabosco, orientadora do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 31/10/2022.



Documento assinado eletronicamente por **Taíse Matte Manhabosco**, **PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 31/10/2022, às 13:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0419754** e o código CRC **63367A86**.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por me sustentar nos dias difíceis e me conceder a vitória de vencer mais essa etapa. Agradeço também a mim mesmo por não ter desistido e ter persistido diante de todas as tribulações.

Agradeço imensamente a minha família, irmão, avós, tios, primos e amigos pelo apoio e em especial meus pais Oniberto Xavier e Juliane Marinho, por ser meu suporte em todas minhas decisões de carreira, e por ser meus exemplos de dignidade, perseverança e família.

Agradeço também aos meus amigos que fiz durante minha morada em Ouro Preto, que se tornaram minha família e me acolheram como irmão, Juliana Teles, Renata Paula, Débora Toledo, Thainá Faria, Michelle Oliveira, Rabeshe Rainá, Laísia Alves, Otávio Rosa, Douglas Nascimento e Marcelo Henrique.

Aos meus colegas de pesquisa, Atália Júlio e Vinícius Fonseca, agradeço por terem sido companheiros ao percorrer do mestrado.

Ao professor Dr. Vilson Dalla que me orientou durante o início a pesquisa e me incentivou a entrar no mestrado, meus sinceros agradecimentos.

Agradecimento especial a professora Dr. Taíse Matte Manhadosco pelo ensinamento e orientação durante essa pesquisa. Por ter compartilhado tantos ensinamentos e agregado na minha bagagem de conhecimento e por ser exemplo de profissional.

Ao professor Dr. Antônio Evangelista de Freitas, agradeço pela orientação e suporte durante a pesquisa e a caminhada durante o mestrado.

Por apoiar na pesquisa e contribuir com suas orientações, ressalto os agradecimentos a professora Jaqueline Soares do Departamento de Física da UFOP.

Agradecimento ao professor Allan Kardek do departamento de Engenharia de Controle de Automação da UFOP, que nos prestou colaboração e compartilhou seu conhecimento para contribuir com esta pesquisa.

Agradecimento a UFOP pela oportunidade de desenvolvimento profissional e ao FIMAT, por suporte e incentivo a pesquisa, em especial a Mariana Cristina e Thiago Silva.

Agradecimento a REDEMAT, pelo apoio prestado à subsistência dos laboratórios e pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradecimento ao Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física da UFMG.

Gratidão a todos que indiretamente e diretamente me apoiaram durante a execução desta pesquisa. Sou grato por ter superado as adversidades e concluir com êxito este trabalho.

RESUMO

O TiO_2 é um material versátil com potencial para uma ampla gama de aplicações tecnológicas como catalisadores, sensores e antenas de Microfita. Neste trabalho, TiO_2 co-dopado com Nióbio (Nb_{+5}) e Lantânio (La_{+3}) foi produzido através de uma reação de estado sólido a 1350°C em atmosfera de ar e nitrogênio (N_2). As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios X (DRX) e medidas de permissividade elétrica. As imagens SEM mostram a redução no tamanho do grão com a adição de dopantes. As amostras sinterizadas em N_2 não apresentaram boa densificação devido à evaporação incorreta do ligante PVA. Por meio de espectroscopia de espalhamento Raman, através da análise da largura a meia altura dos picos do espectro, os resultados confirmaram a co-dopagem das amostras com La e Nb. O DRX também confirmou a dopagem com La e Nb e a presença de uma fase secundária nas amostras. O analisador de impedância identificou um aumento significativo na permissividade elétrica para amostras sinterizadas em ar e N_2 . A permissividade colossal ainda não foi alcançada. No entanto, nossos resultados podem indicar que, melhorando o processo de síntese de TiO_2 por reação no estado sólido, existe a possibilidade de obter uma permissividade colossal. Foi identificada uma tangente de perda próxima de zero, o que permite a aplicação deste material para diversas aplicações na indústria de dispositivos eletrônicos.

Palavras-chave: dióxido de titânio; co-dopagem; sinterização; permissividade elétrica colossal.

ABSTRACT

TiO₂ is a versatile material with potential for a range of technological applications such as Microstrip sensors, sensors and antennas. In this work, TiO₂ co-doped with Niobium (Nb₊₅) and Lanthanum (La₊₃) was resolved through a solid state reaction at 1350°C in an atmosphere of air and nitrogen (N₂). The energies were dispersed (lattice electron microscopy (SEM) activity, X-ray spectroscopy (XRD) and X-ray spectroscopy (XRD) and electrical. SEM images show a reduction in grain size with the addition of dopants. The samples sintered in N₂ did not show good densification due to incorrect evaporation of the PVA ligand. By means of Raman scattering spectroscopy through the analysis of the width at half height of the spectral peaks, the results confirm the co-doping of the samples with La and Nb XRD also confirmed doping with La and Nb and the presence of a secondary phase in the dependencies. Increasing N₂ impedance significantly increased the electrical permittivity for sample distribution. The colossal allowance has not yet been achieved. However, our results can improve the TiO₂ synthesis process by solid state indication, there is the possibility of obtaining a colossal permittivity. A tangent of loss was identified next zero date, which allows the application of material for various applications in the electronic device industry.

Keywords: titanium dioxide; co-doping; sintering; colossal electrical permittivity.

Lista de Figuras

Figura 1- Classificação dos materiais cerâmicos com base na sua aplicação.	18
Figura 2 - Esquema de dopagem tipo <i>n</i>	21
Figura 3 - Esquema de dopagem tipo <i>p</i>	21
Figura 4 - Resposta em frequência dos mecanismos de polarização.	22
Figura 5 - Ângulo da tangente de perda.	23
Figura 6 - Imagens em perspectiva tridimensional das células unitárias do TiO ₂ nas fases (a) anatásio, (b) rutilo e (c) bruquita. Os átomos de oxigênio estão representados em vermelho enquanto os átomos de titânio estão em cinza.	25
Figura 7 - Etapas da sinterização (a) duas partículas em processo de sinterização, (b) Estágio Inicial: formação do pescoço, (c) Estágio Intermediário e (d) Estágio Final.	28
Figura 8 - Esquema simplificado dos constituintes de um MEV.	30
Figura 9 - Difração de Raios-X incidindo sobre Arranjo periódico de átomos.	32
Figura 10 - Representação esquemática do funcionamento do equipamento, mostrando a trajetória do feixe de raios-x desde a saída do tubo até o detetor.	33
Figura 11 - Representação esquemática do diagrama energético em que as linhas horizontais representam distintos estados vibracionais com as transições associadas ao processo (a) Stokes e (b) Anti-Stokes.	35
Figura 12 - Equipamento medição de Impedância.	36
Figura 13 - Forno elétrico resistivo utilizado – Laboratório de Eletroquímica e Difusão –LED/UFOP.	38
Figura 14 - Curva de aquecimento/resfriamento utilizada na sinterização.	39
Figura 15 - Forno tubular conectado a cilindro de nitrogênio - Laboratório de Eletroquímica e Difusão –LED/UFOP.	39
Figura 16 - Equipamento MEV utilizado no NanoLab - UFOP.	40
Figura 17 - Analisador de impedância - LabCAM/UFOP.	42
Figura 18 - Imagem TiO ₂ puro obtida por meio da microscopia eletrônica de varredura – MEV.	45
Figura 19 - Tamanho de grãos (a) e tamanho dos poros (b) obtidos de imagens ao MEV de amostra de TiO ₂ puro.	46
Figura 20 - Imagem (Ti _{0,95} (Nb _{0,5} La _{0,5}) _{0,05} O ₂) (ar) obtida por meio da microscopia eletrônica de varredura – MEV.	46
Figura 21 - Tamanho de grãos (a) e tamanho de poros (b) da amostra de (Ti _{0,95} (Nb _{0,5} La _{0,5}) _{0,05} O ₂) (ar).	47

Figura 22 - Imagem ($\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2$) (N_2) obtida por meio da microscopia eletrônica de varredura – MEV.....	47
Figura 23 - Tamanho de grãos (a) e tamanho de poros (b) da amostra de ($\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2$) sinterizado em N_2	48
Figura 24 - Esquema do efeito Zener pinning promovido pela presença de uma partícula.....	48
Figura 25 - Mapeamento elementar da amostra de TiO_2 puro sinterizado em ar.....	49
Figura 26 - Espectro obtido por meio do EDS da amostra de TiO_2 puro.....	49
Figura 27 - Mapa elementar da amostra de ($\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2$) sinterizado em ar.	50
Figura 28 - Espectro EDS obtido no ponto 1 na amostra de ($\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2$) sinterizado em ar.....	50
Figura 29 - Espectro EDS obtido no ponto 2 na amostra de ($\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2$) sinterizado em ar.....	51
Figura 30 - Mapa elementar da amostra de ($\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2$) sinterizado em N_2	52
Figura 31 - Espectro EDS obtido no ponto 1 na amostra de ($\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2$) sinterizado em N_2	53
Figura 32 - Espectro EDS obtido no ponto 2 na amostra de ($\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2$) sinterizado em N_2	53
Figura 33 - Espectro EDS obtido no ponto 3 na amostra de ($\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2$) sinterizado em N_2	54
Figura 34 - Espectro obtido por meio do DRX para amostra de TiO_2 Puro.....	55
Figura 35 - Espectro obtido por meio do DRX para a amostra de ($\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2$) (Ar).	56
Figura 36 - Espectro obtido por meio do DRX para amostra de ($\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2$) (N_2).	57
Figura 37 - Espectros Raman da amostra de TiO_2 puro.....	58
Figura 38 - Espectros Raman da amostra de TiO_2 5% Nb La em atmosfera de ar. ...	59
Figura 39 - Espectros Raman da amostra de TiO_2 5% Nb La em atmosfera de N_2 . .	60
Figura 40 - Amostra metalizada pela folha de cobre auto-adesiva e com o conector SMA (<i>SubMiniature version A</i>) soldado.....	62
Figura 41 - Gráfico da permissividade relativa em função da frequência para as amostras analisadas.	63

Figura 42 - Gráfico da tangente de perda em função da frequência para as amostras analisadas.63

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Dados cristalográficos das fases rutilo, anatase e bruquita.	26
Tabela 2 - Quantidade de material utilizado e fórmula da composição das amostras.	37
Tabela 3 - tabela de comparação de densidade antes e depois da sinterização em atmosfera de ar e nitrogênio.....	43
Tabela 4 - Tamanho médio de grãos e poros, com seu erro padrão da (<i>standard error of the mean -SEM</i>).	45
Tabela 5 - Tabela de diferença do FWHM dos espectros no Ponto 01.	60
Tabela 6 - Tabela de diferença do FWHM dos espectros no Ponto 02.	60
Tabela 7 - Tabela de diferença do FWHM dos espectros no Ponto 01.	61
Tabela 8 - Tabela de diferença do FWHM dos espectros no Ponto 02.	61
Tabela 9 - Valores de permissividade relativa e tangente de perda em função da frequência.....	65

Lista de Siglas

CDTN	Centro De Desenvolvimento Da Tecnologia Nuclear
DRX	Difração De Raios X
EDS	Espectroscopia De Energia Dispersiva
EDX	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
ERE	Elétron Retroespalhados
ES	Elétron Secundário
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
GPS	<i>Global Positioning System</i>
LabCAM	Laboratório de Controle e Automação Multiusuário
LED	Laboratório De Eletroquímica E Difusão
MEV	Microscopia Eletrônica De Varredura
PC	Permissividade Colossal
PVA	Álcool Poli-Vinílico
SC	Sinterização Convencional
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
SMA	<i>SubMiniature Version A</i>
SPS	<i>Spark Plasma Sintering</i>
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFOP	Universidade Federal de Ouro Preto
VNA	<i>Vector Network Analyser</i>

Lista de Símbolos

A	Área
A	Peso Atômico
Ba	Bário
C	Capacitância
Ca	Cálcio
d	Distância entre as placas
<i>d</i>	Distância Interplanar
eV	Elétron-Volt
F	Força
g	Aceleração Gravitacional

GHz	Gigahertz
La	Lantânio
m	Massa
MHz	Megahertz
Mpa	Megapascal
n	Ordem De Difração
n	Número De Unidade De Átomo Por Célula Unitária
Na	Constante de Avogadro
Nb	Nióbio
O	Oxigênio
P	Pressão
q	Carga
r	Raio Da Superfície
Sr	Estrôncio
Tang θ	Tangente de Perda
THz	<i>Terahertz</i>
Ti	Titânio
V	Volume
Vc	Volume Da Célula Unitária
Zn	Zinco
Δv	Diferença De Potencial
θ	Ângulo De Incidência Dos Raios X
λ	Comprimento De Onda Dos Raios X Incidente
ρ_{rel}	Densidade Relativa
ρ_T	Densidade Teórica
ϵ	Permissividade Elétrica
ϵ'	Permissividade Real
ϵ''	Permissividade Imaginária
ϵ°	Permissividade do Vácuo
ϵ_r	Permissividade Relativa

Sumário

1. Introdução	13
2. Objetivo	15
2.1 Objetivo Geral	15
2.2 Objetivo Específico.....	15
3. Estado da Arte	16
4. Revisão Bibliográfica	18
4.1 Cerâmicas e suas aplicações.....	18
4.2 Semicondução Extrínseca.....	19
4.3 Permissividade Elétrica e Tangente de Perda	22
4.4 Capacitância	23
4.5 Dióxido de Titânio	25
4.6 Síntese de cerâmicas a base de TiO ₂	26
4.6.1 Técnicas de confecção de cerâmicas de TiO ₂	26
4.7 Sinterização	28
5. Técnicas de caracterização de materiais	30
5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	30
5.2 Difratomia de raios X.....	31
5.3 Espectroscopia de espalhamento Raman.....	33
5.4 Caracterização da permissividade elétrica.....	36
6. Materiais e Métodos	37
6.1 Preparação dos pós	37
6.2 Preparação do corpo verde.....	37
6.3 Sinterização	38
6.4 Microscopia eletrônica por varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	40
6.5 Tratamento de imagens obtidas ao MEV por software.....	41
6.6 Difração de raios X e Espectroscopia de espalhamento Raman	41

6.7	Caracterização da permissividade elétrica.....	41
7.	Resultados e Discussão	43
7.1	Densidade	43
7.2	Análise das imagens obtidas pelo MEV	44
7.3	Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	49
7.4	Análise por difração de raios X	54
7.5	Espectroscopia Raman	57
7.6	Caracterização da permissividade elétrica.....	62
8.	Conclusões e Perspectivas.....	66
9.	Trabalhos publicados	67
10.	Referências	68

1. Introdução

Vários setores econômicos estão em busca de novas propostas para expandir a capacidade de comunicação resultando em um maior fluxo de informação e comodidade. O uso de equipamentos portáteis e com grande alcance se tornou parte essencial no cotidiano da sociedade atual. Há também a necessidade de trabalhar com materiais que possibilitam a redução do tamanho destes e diversos outros equipamentos visando menor custo de produção e redução do descarte final ao meio ambiente.

Em meio a novas propostas de modernos equipamentos de telecomunicação e de armazenamento de energia, a procura de materiais e dispositivos com características dielétricas tem se intensificado para aplicação em equipamentos com tamanho, peso e custo menores que os equipamentos comumente já utilizados no mercado.

Com a intensificação de pesquisas e investimentos voltados para a miniaturização de dispositivos, é possível observar como exemplo às antenas de microfita, que além de fazerem uso de materiais dielétricos na sua composição, são também aplicados em sistema práticos de comunicação móvel, GPS e comunicação por satélite (SANTOS, 2016).

As cerâmicas são materiais com propriedades dielétricas que podem ser caracterizadas por sua capacidade de armazenar carga elétrica, possibilitando assim sua aplicação na indústria eletrônica em diversos segmentos tal como nas telecomunicações, indústria da energia e de componentes eletrônicos (SANTOS, 2016).

Substratos cerâmicos de dióxido de titânio (TiO_2) podem ser classificados como uma alternativa para aplicação em dispositivos eletrônicos por suas propriedades como não toxicidade, insolubilidade em água, fotoestabilidade, estabilidade química, ativação por luz solar, baixo custo, entre outras (FREITAS, 2020). Tais propriedades possibilitaram sua utilização em diversas áreas tecnológicas, dentre as quais: pigmentos, protetor anticorrosivos, cosméticos, sistemas autolimpantes, antibactericida, produção de hidrogênio, material fotovoltaico, adsorção seletiva de íons e tratamento de efluentes. Este material exibe altas constantes dielétricas se comparadas a substratos comerciais, baixas perdas dielétricas e o não envelhecimento da capacitância com o tempo (SALMAZO, 2006).

A obtenção de um substrato dielétrico com características aprimoradas, tais como alta permissividade elétrica e baixa tangente de perdas, pode apresentar resultados satisfatório para a redução do tamanho de dispositivos eletrônicos.

Dentro desse contexto, a presente proposta de dissertação justificava-se pela busca de substratos cerâmicos com maiores valores de permissividade elétrica, os quais podem ser obtidos através do processo de dopagem do material cerâmico.

Nesta presente proposta, escolheu-se o material cerâmico dióxido de titânio (TiO_2) para ser co-dopado com Nb_{+5} (Nb_2O_3) e La_{+3} (La_2O_3) a fim de se obter permissividade elétrica mais elevada e baixas tangentes de perdas visando uma possível redução do tamanho de dispositivos eletrônicos tais como antenas de microfita, varistores e capacitores. Para a obtenção de tais substratos cerâmicos foi utilizada uma técnica de produção simples, de baixo custo e bastante eficiente, a sinterização em estado sólido (FREITAS, 2020).

2. Objetivo

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem o objetivo geral de desenvolver e caracterizar substratos cerâmicos de dióxido de titânio (TiO_2) co-dopado com Nb_{+5} (Nb_2O_3) e La_{+3} (La_2O_3), obtendo-se alta permissividade elétrica e baixa tangente de perdas.

2.2 Objetivo Específico

- Obtenção de maiores permissividades elétrica através da dopagem de cerâmicas de TiO_2 com Nb e La;
- Verificar a influência das vacâncias de oxigênio na permissividade do TiO_2 ;
- Realizar caracterização morfológica e cristalográfica dos substratos cerâmicos;
- Investigar por meio da caracterização Raman a obtenção de indícios da co-dopagem no TiO_2 ;
- Efetuar caracterização eletromagnética para obter valores da permissividade elétrica e tangente de perda dos substratos cerâmicos.

3. Estado da Arte

O cenário atual tecnológico tem avançado com a descoberta de novos materiais e estudos detalhados de suas propriedades físicas e químicas para diversas aplicações. A utilização de materiais dielétricos como componente em equipamentos de telecomunicação tem crescido conforme a pesquisa sobre suas propriedades tenha sido estudada.

No sentido das aplicações tecnológicas, pesquisas tais como a de (WYPYCH et al., 2014) tiveram o objetivo de investigar o efeito do tratamento térmico na estrutura, morfologia e propriedades dielétricas de nanopartículas de TiO_2 obtidas por sol-gel e método precipitação. O estudo em particular, demonstrou que os parâmetros dielétricos dependiam estritamente de uma taxa de transformação da anatase-rutilo, morfologia e densidade relativa das amostras (WYPYCH et al., 2014)

YU et al. (2017) estudaram a dispersão da permissividade e perda dielétrica do dióxido de titânio voltado ao seu uso como substrato de alto desempenho em terahertz (THz). As amostras trabalhadas foram obtidas por método SPS (*Spark plasma sintering*) e sinterização convencional (SC) a diferentes temperaturas (de 1050 a 1300 °C). A técnica de SPS possibilitou a obtenção de alta permissividade e baixa tangente de perda na faixa de 0,20 a 0,80 THz. Estas propriedades foram atreladas a uma baixa quantidade de porosidade aprisionada na cerâmica, alta densidade relativa e baixa concentração de vacâncias de oxigênio, parâmetros tais que governam as propriedades dielétricas (YU et al., 2017).

FREITAS, et al., (2020) estudaram os parâmetros mais adequados para a produção de cerâmicas de TiO_2 , por reação em estado sólido, com propriedades dielétricas adequadas para aplicação em antenas de microfita. As amostras foram sinterizadas a diferentes temperaturas de 1150 a 1300° C por 4 h e 1230 a 1350° C por 12 h. Foi observado que o tamanho médio dos poros diminuiu enquanto o tamanho médio dos grãos aumentou com a temperatura. Um modelo desenvolvido pelos autores, demonstrou que o aumento da permissividade dielétrica da cerâmica em questão é linearmente proporcional à diminuição de sua porosidade (FREITAS et al., 2020).

YAN; RHODES (1981) foram um dos primeiros pesquisadores a apresentar o dióxido de titânio como uma cerâmica eletrônica com propriedades varistoras, ou seja, com resistência elétrica inversamente proporcional ao valor de tensão aplicada em

seus terminais. Os varistores foram preparados por processamento em pó e sinterizados a 1400° C. Para a produção de tal, foram adicionados dopantes ao TiO₂ tais como: Ta, Nb, Ba, Sr ou Ca. Do estudo realizado, o dióxido de titânio dopado com óxidos de Nb e Ba, operaram em uma faixa de tensão relativamente baixa variando de 1 a 20 V e o índice de não linearidade variou de 3 a 7 (YAN; RHODES, 1981).

PENG et al. (2020), foram pioneiros na sintetização do TiO₂ dopada com zinco, magnésio e tungstênio com permissividade colossal, via técnica de óxido misto. As melhores propriedades dielétricas foram alcançadas na amostra de (Zn_{0.5}W_{0.5})_{0.005}Ti_{0.995}O₂, que foi sinterizada a 1350 °C por 10 h ($\epsilon_r 10^4$, $\tan \delta < 0.1$). De acordo com os resultados, foi observado dependência da alta permissividade em relação a temperatura, quanto mais baixa a temperatura de sinterização menores são os valores de permissividade encontrada. A indícios também que a permissividade elétrica diminui em relação a frequência de medição, enquanto a perda dielétrica mostra a tendência oposta (PENG et al., 2020).

4. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é realizado um levantamento bibliográfico sobre os materiais a serem desenvolvidos e/ou aprimorados e os diversos métodos de caracterização utilizados na presente proposta.

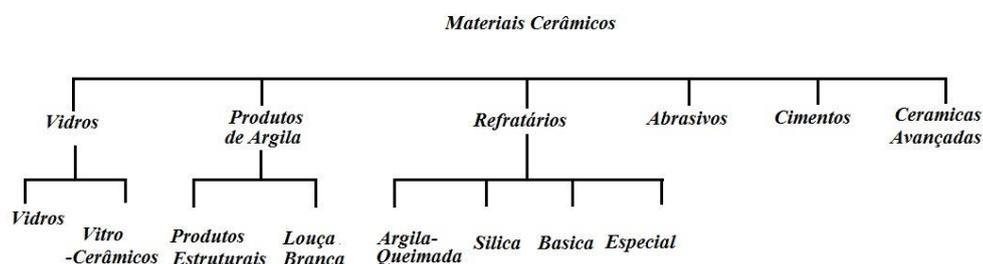
4.1 Cerâmicas e suas aplicações

As cerâmicas são materiais que podem ser definidos como um componente sólido inorgânico que é formado com a aplicação de calor e às vezes calor e pressão. A estrutura destes materiais, seja ela atômica, cristalina ou microestrutura é de suma importância para entender suas aplicações e propriedades.

Os materiais cerâmicos possuem ligações interatômicas do tipo iônica ou covalente e em sua estrutura cristalina possuem íons eletricamente carregados (cátions/ânions), os quais são contrabalançados para garantir a eletroneutralidade do material cerâmico. Devido à sua estrutura atômica e cristalina os materiais cerâmicos apresentam propriedades tais como altos pontos de fusão e ebulição, característica de isolante térmico e elétrico bem como alta dureza e fragilidade.

Por existir em grande variedade os materiais cerâmicos podem ser analisados a partir de um esquema de classificação, de acordo, com sua aplicação que inclui os seguintes grupos: vidros, produtos estruturais de argila, louças brancas, refratários, abrasivos, cimentos e as recentemente desenvolvidas cerâmicas avançadas (ver Figura 1) (ALVES, 2013).

Figura 1- Classificação dos materiais cerâmicos com base na sua aplicação.



Fonte: (ALVES, 2013)

Por sua importante aplicação na evolução da sociedade, a cerâmica fez parte da produção de diversas peças fundamentais para laser, armas, motores e setores de construção civil. Porém, com a evolução da pesquisa e entendimento das inter-relações entre as propriedades, estrutura e processamento, os materiais cerâmicos

passaram a ser aplicados em uma infinidade de aplicações tal como nas cerâmicas elétricas, magnéticas, piezelétricas, biocompatíveis, etc. (GUERRA, 2005).

A demanda para a aplicação da cerâmica como parte de componentes eletrônicos é vasta e isso pode ser justificada por suas propriedades como a permissividade dielétrica e a tangente de perda. Isso permite a sua aplicação na indústria microeletrônica como substrato dielétrico, de acordo com suas características como: alta confiabilidade, alto potencial de integração, boas propriedades dielétricas e excelente condutividade térmica (STIEGELSCHMITT et al., 2004).

O termo “eletrocerâmica” é utilizado para determinar materiais cerâmicos que são aplicados no setor de tecnologia e que podem atuar como isoladores, materiais ferroelétricos, eletrodos, sensores e atuadores (SALMAZO, 2006). Os materiais cerâmicos dielétricos que são atribuídos da característica de não condutores elétricos, são materiais especiais na evolução tecnológica, e seu avanço tem em vista sua aplicação como elementos capacitivos em circuitos de eletrodos, como isolante elétricos, armazenadores de energia, como substrato dielétrico na construção de antenas de microfita entre outras aplicações (SILVEIRA, 2016).

O TiO_2 tem despertado grande interesse por apresentar propriedades e características que o incluem em aplicações como varistores de baixa voltagem, sensores à gases e umidade, em dispositivos óticos, em células solares e catalisadores. A utilização de alguns dopantes ao TiO_2 tem a finalidade de controlar as propriedades elétricas, sensoras e a sinterabilidade. Este controle é importante para obtenção de materiais com alto desempenho, seja como cerâmica varistora, resistora, capacitadora ou sensora (SOUSA et al., 2001).

4.2 Semicondução Extrínseca

Os materiais que possuem ligações iônicas e covalentes geralmente são maus condutores elétricos. Isso se deve ao fato desses materiais não possuírem elétrons livres na sua estrutura cristalina. Para esses materiais, existe uma pequena probabilidade de um elétron receber energia suficiente para movimenta-lo de sua posição estável. É possível que a altas temperaturas os elétrons adquiram energia adicional, contudo, mesmo partindo dessa ideia, a probabilidade de que essa energia

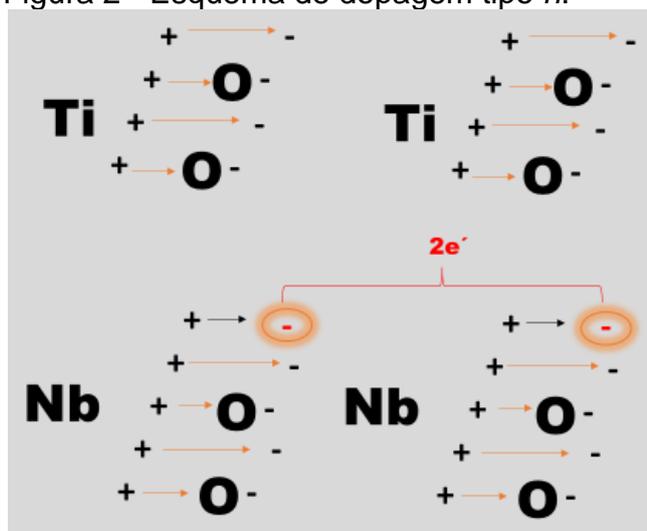
adicional contribua para movimentos eletrônicos ainda é pequena (WILLIAM D. CALLISTER, 2012).

É válido destacar que a energia requerida para movimentação dos elétrons não é a mesma para todos os sólidos covalentes. Alguns materiais como o silício e o germânio tem a mesma estrutura do diamante (isolante) mas a energia necessária para elevar o elétron da banda de condução para a banda de valência, a temperatura ambiente, é menor, cerca de 1-2 eV. Estes materiais são chamados de semicondutores (WILLIAM D. CALLISTER, 2012) (VLACK, 1970).

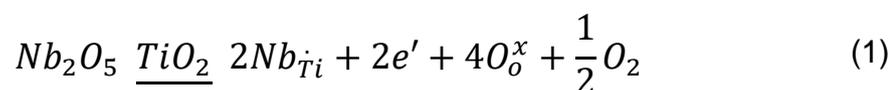
Os semicondutores são materiais que possuem uma resistividade que varia entre a resistividade dos condutores e dos isolantes. Para tornar útil o uso de um semicondutor em um circuito eletrônico, sua resistividade não deve diferenciar de 1 ohm.cm (VLACK, 1970). Essa resistividade nos materiais semicondutores pode ser controlada com a adição de imperfeições eletrônicas ou dopantes (WILLIAM D. CALLISTER, 2012) (VLACK, 1970).

Os semicondutores intrínsecos são aqueles materiais onde sua propriedade elétrica é baseado na estrutura eletrônica do material puro. Os semicondutores são chamados de semicondutores extrínsecos quando suas propriedades elétricas são determinadas por átomos de impureza (WILLIAM D. CALLISTER, 2012). A semicondução extrínseca é uma propriedade elétrica que é estabelecido a partir das impurezas que em determinadas concentrações podem adicionar elétrons ou buracos a mais. Esse processo pode ser do tipo *n* ou do tipo *p* (WILLIAM D. CALLISTER, 2012).

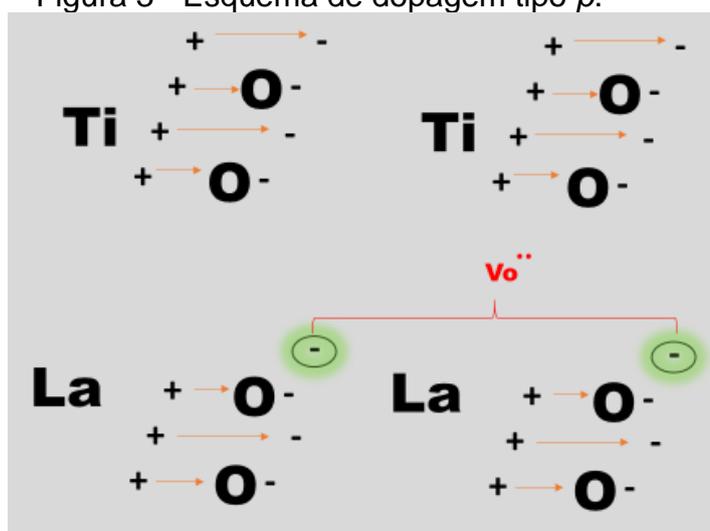
A semicondução extrínseca do tipo *n* pode ser exemplificada na Figura 2 em que a estrutura cristalina do TiO_2 , onde o Ti (+4) é contrabalançado por 2 átomos de oxigênio (O^{2-}). No momento em que ocorre a dopagem com um átomo de Nb (+5), surge uma carga negativa para manter a eletroneutralidade de sistema, tornando assim, a cerâmica dopada tipo *n* (WILLIAM D. CALLISTER, 2012). A seguir está descrita a possível reação que ocorre durante um processo de sinterização em uma atmosfera deficiente de oxigênio para o sistema TiO_2 com Nb_2O_5 .

Figura 2 - Esquema de dopagem tipo *n*.

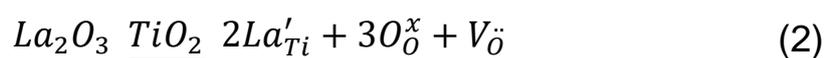
Fonte: Próprio autor.



A condução extrínseca do tipo *p* surge ao invés de elétrons (WILLIAM D. CALLISTER, 2012). A Figura 3 exemplifica uma dopagem do tipo *p* na estrutura cristalina do TiO_2 . A substituição do Ti (+4) pelo lantânio La (+3), elétrons dos átomos de oxigênio ficam desbalanceados. Para a manutenção da eletroneutralidade, surge uma vacância de oxigênio. A seguir é descrita a equação que rege esta substituição em uma atmosfera pobre em oxigênio.

Figura 3 - Esquema de dopagem tipo *p*.

Fonte: Próprio autor.



4.3 Permissividade Elétrica e Tangente de Perda

A permissividade elétrica (ϵ) pode ser definida como a habilidade do material de se polarizar em resposta a um campo elétrico aplicado e, cancelar parcialmente o campo elétrico dentro do material (FREITAS, 2020).

Essa propriedade é caracterizada pelo deslocamento reversível das nuvens eletrônicas no átomo ou moléculas de um material isolante, sendo que os dipolos criam um campo que se sobrepõe ao campo externo aplicado (FREITAS, 2020).

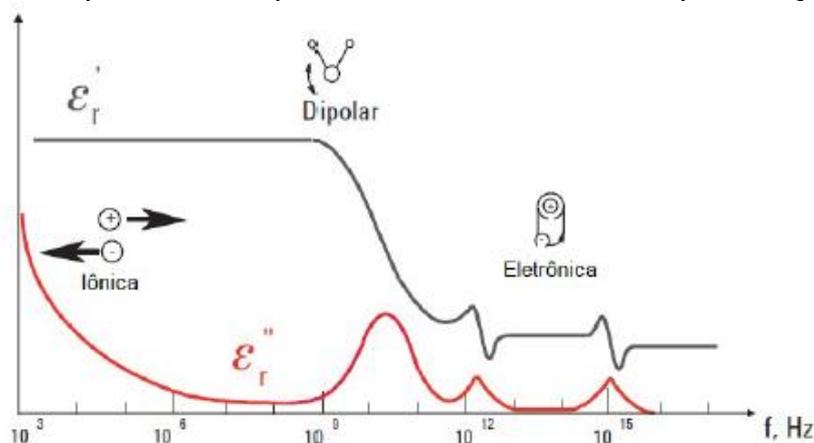
A permissividade elétrica é dividida em duas partes:

- Parte real (ϵ') que pode indicar o quanto de energia externa foi armazenada em um material ($\epsilon' > 1$ para a maioria dos sólidos e líquidos);
- Parte imaginária (ϵ'') que representa o quanto de energia foi dissipada, o que frequentemente assume valor maior que zero e muito menor que (ϵ').

É possível que um material possua várias condições de polarização, que podem contribuir com a permissividade elétrica e tangente de perdas. A polarização pode ser da ordem eletrônica, iônica ou a dipolar (FREITAS, 2020).

Cada tipo de polarização tem como característica uma frequência de corte. A polarização do tipo iônica e dipolar ocorrem a baixa frequência, à medida que a frequência aumenta, esses mecanismos se tornam lentos até serem interrompidos, deixando mecanismos de polarização que ocorrem a alta frequência mais rápidos, contribuindo para a permissividade elétrica (FREITAS, 2020). Cada material vai possuir uma frequência de corte para cada tipo de polarização (Figura 4) (FREITAS, 2020).

Figura 4 - Resposta em frequência dos mecanismos de polarização.



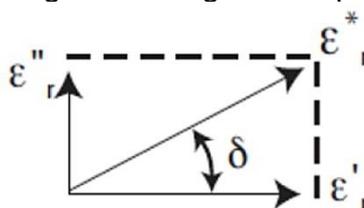
Fonte: (FREITAS, 2020).

Proposto por Peter Josephus Wilhelmus Debye em 1929 (FREITAS, 2020; GENTILINI, 2012), o primeiro modelo para descrever a polarização de materiais dielétricos esclarece o comportamento das respostas dielétricas de algumas substâncias, porém, o modelo não é capaz de descrever o comportamento da resposta dielétrica associado a maioria das substâncias sólidas, como materiais poliméricos e cerâmicas. Para isso, modelos generalizados de Debye, como de Cole-Cole e Havriliak e Negami são utilizados para compreender a polarização de demais materiais (FREITAS, 2020).

A permissividade elétrica colossal (PC), é definida pelo seu alto valor de permissividade, a partir de ($\epsilon_r \sim 10^4$) (YU; LI; FEI, 2020). A obtenção dessa propriedade tem sido grande alvo de pesquisa, já que sua origem ainda está em estudo. Acredita-se que a obtenção da PC, seja obtida a partir da co-dopagem, gerando defeitos extrínsecos do tipo átomos substitucionais e vacâncias de oxigênio (LI et al., 2019; YU; LI; FEI, 2020). Esse conjunto de defeitos tem grande influência na permissividade elétrica e na tangente de perda.

A parte real e imaginária da permissividade forma um ângulo de 90° e o vetor resultante da soma forma um ângulo δ com o eixo da parte real (ϵ_r'), como pode ser observado na Figura 5 (FREITAS, 2020).

Figura 5 - Ângulo da tangente de perda.



Fonte: (FREITAS, 2020).

A tangente deste ângulo é a tangente de perdas ou fator de dissipação (FD) representado na equação (FREITAS, 2020):

$$\tan\delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} = FD \quad (3)$$

4.4 Capacitância

Um capacitor pode ser definido como um dispositivo constituído por dois condutores que possuem cargas iguais e de sinais contrários. Este tipo de dispositivo tem a função de acumular carga e energia elétrica. Portanto, ao se analisar a carga

acumulada em uma das placas de um capacitor que é submetido a uma diferença de potencial ΔV , é dada por (LUIZ, 2009):

$$q = C\Delta V \quad (4)$$

A equação 4 mostra que a carga na superfície de um condutor isolado é proporcional ao potencial na superfície do condutor. Dessa forma a equação 4 mostra que quando um condutor constituinte do capacitor possui carga q e o outro possui carga $-q$, a carga acumulada em um dos condutores é diretamente proporcional à diferença de potencial entre os dois condutores (LUIZ, 2009).

A unidade de medida da capacitância é medida pelo Sistema Internacional como farad, sendo a voltagem que atravessa o capacitor medida em volt e a corrente em Ampère (SALMAZO, 2006).

Um capacitor plano de placas paralelas, conectado à uma bateria cuja ddp (diferença de potencial) seja V , neste caso, entre as placas existe vácuo, a capacitância do capacitor será dada pela equação 5 (LUIZ, 2009):

$$C = q^\circ / V = \varepsilon^\circ A/d \quad (5)$$

- ε° : permissividade do vácuo;
- A : área das placas;
- d : distância entre as placas.

Quando introduzido um material dielétrico entre as placas do capacitor, a capacitância do capacitor aumenta e assume o valor da Equação 6. Portanto, quanto maior a permissividade elétrica do material, maior será a capacidade de o sistema armazenar carga (LUIZ, 2009).

$$C = q / V = \varepsilon A/d \quad (6)$$

- ε permissividade elétrica do substrato cerâmico;

Se considerarmos K como a razão entre a permissividade do meio ε e a permissividade do vácuo ε° , será possível obter a constante dielétrica do material (LUIZ, 2009).

Ao analisar a equação 7, sabendo que a permissividade elétrica do meio material ε é sempre maior do que a permissividade elétrica do vácuo ε° , sendo que K é sempre maior do que um para um meio material e igual a um para o vácuo. Portanto, é válido definir que não existe dielétrico ou isolante ideal. Existe um valor crítico para

a diferença de potencial, onde o material deixa de ser isolante, e ocorre uma ruptura do isolamento. Acima do ddp crítico, o sistema deixa de funcionar como um capacitor. Essa ddp crítica é dividida pela distância entre as placas, fornecendo a rigidez dielétrica do material (SALMAZO, 2006).

$$C = q/q^{\circ} = \varepsilon / \varepsilon^{\circ} = K \quad (7)$$

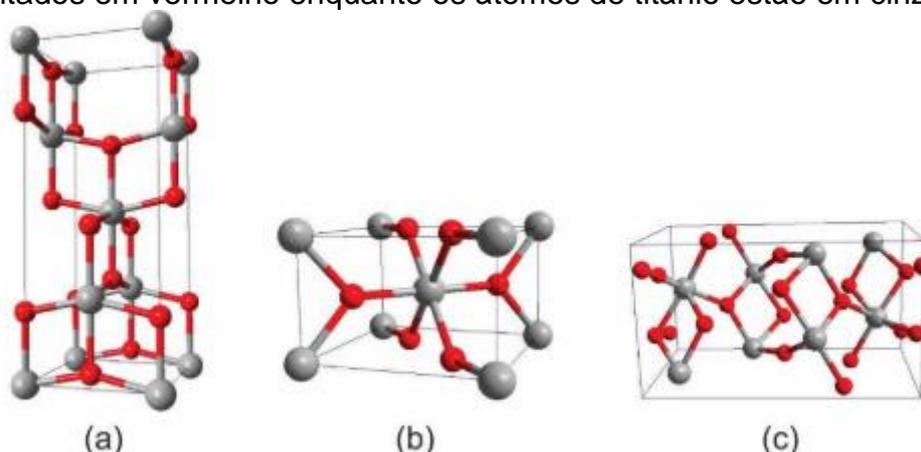
4.5 Dióxido de Titânio

Dentre variados materiais cerâmicos o dióxido de titânio (TiO_2), também chamado de titânia, se destaca não somente por ser um material dielétrico, mas por ser também um material fotocatalisador. Sua aplicação é vasta, podendo ser empregado em pigmentos, sensores de gás, tratamento de ar ou água poluídos, células fotovoltaicas para produção de hidrogênio e energia, fabricação de antenas, varistores, dispositivos biomédicos, etc (SANTOS et al., 2012).

Algumas características desse material tais como a boa resistência mecânica e baixa toxicidade em seres humanos são benefícios que possibilitam a utilização desse material na ampla gama de aplicações já citadas (NERIS, 2014).

As formas cristalinas do dióxido de titânio são o rutilo (tetragonal), a anatase (tetragonal) e a broquita (ortorrômbico) (Figura 6) (FERREIRA, 2020). Entre as formas termodinâmicas mais estáveis, o rutilo destaca-se pela estabilidade em altas temperaturas e é normalmente encontrado na natureza. Para a obtenção de outras formas é necessário temperaturas mais baixas de processamento e algumas condições detalhadas de pressão (FERREIRA, 2020).

Figura 6 - Imagens em perspectiva tridimensional das células unitárias do TiO_2 nas fases (a) anatásio, (b) rutilo e (c) bruquita. Os átomos de oxigênio estão representados em vermelho enquanto os átomos de titânio estão em cinza.



Fonte: (FERREIRA, 2020).

Em relação à estrutura do TiO_2 , esta é formada por íons de Ti^{4+} no centro de um octaedro formado por seis íons O^{2-} . Um dos parâmetro para diferenciar as diferentes fases é, a orientação espacial dos octaedros, os comprimentos e os ângulos das ligações entre o titânio e o oxigênio, e os diversos arranjos (MOELLMANN et al., 2012). A Tabela 1 diferencia os parâmetros de rede das diferentes fases de TiO_2 e apresenta suas respectivas densidades teóricas.

Tabela 1 - Dados cristalográficos das fases rutilo, anatase e bruquita.

Estrutura cristalina	Simetria	Parâmetro de rede			Densidade (g/cm^3)
		A	B	C	
Rutilo	Tetragonal	4,5937	4,5937	2,9581	4,240
Anatase	Tetragonal	3,7842	3,7842	9,5146	3,830
Bruquita	Ortorrômbica	9,16	5,43	5,13	4,120

Fonte: (NERIS, 2014)

Alguns parâmetros são importantes para estabelecer a cerâmica TiO_2 como um material adequado para a utilização em equipamentos eletrônicos. Densidade relativa, constante dielétrica (ϵ) e a tangente de perda (δ), são alguns dos parâmetros que são estabelecidos de acordo com alguns fatores como temperatura de recozimento, síntese, preparo da amostra de TiO_2 e os dopantes utilizados podem interferir expressivamente nas propriedades finais do corpo.

4.6 Síntese de cerâmicas a base de TiO_2

É possível identificar em diversas bibliografias os variados métodos para síntese do dióxido de titânio. Para conseguir resultados satisfatórios em cada síntese é fundamental o controle da microestrutura, fase cristalina, distribuição de tamanho de partícula e homogeneidade dos pós precursores da cerâmica (YOSHITO, 2011). Existem várias técnicas de sinterização que variam de acordo com a necessidade e viabilidade do seu uso, algumas se destacam-se como o processo hidrotérmico, a combustão, processo sol-gel e a reação em estado sólido.

4.6.1 Técnicas de confecção de cerâmicas de TiO_2

I. Método de síntese pela técnica de combustão: a síntese por combustão é muito utilizada como método de preparação de nanomateriais por possuir baixo custo de produção. Este método exhibe parâmetros que pode variar no processo de

síntese como, a forma de aquecimento, o tipo de combustível utilizado (ex: glicina, carbohidrazina, ácido cítrico entre outros) e a relação combustível-oxidante. Após determinado a quantidade de combustível, é realizado a mistura entre o constituinte com combustível ou agente de complexação em um meio aquoso, onde a fase final é à aplicação de uma reação exotérmica entre o combustível e o oxidante (SILVA et al., 2012). Este método é uma alternativa para a produção de óxidos cerâmicos complexos, tais como aluminatos, ferritas e cromitos. As vantagens da síntese pela técnica de combustão são: o maior controle sobre homogeneidade e estequiometria dos produtos, a possibilidade de incorporação de elementos na matriz de óxidos e facilidade e rapidez do processo, já que não é necessário o uso de equipamentos sofisticados (YOSHITO, 2011). A desvantagem deste processo é que a reação não é isotérmica, portanto, quanto maior a quantidade de gases, mais calor é dissipado, como resultado não ocorre a sinterização dos óxidos, visto que a temperatura não é tão alta. Em processos que a temperatura é necessariamente alta os pós perdem as características de pós manométricos (YOSHITO, 2011).

II. Método de síntese pela técnica de sol-gel: a síntese por sol-gel é caracterizada pela transição do sistema sol para um sistema gel. Basicamente as reações de hidrólise e condensação do material precursor permitem a elaboração de partículas de tamanho coloidal (sol) (dimensão entre 1 a 100 nm) estável em fluido, e conseqüentemente a formação da rede tridimensional (gel) (DISLICH, 1986). Este método é usualmente utilizado na fabricação de materiais do tipo óxido de metal. A desvantagem é o custo mais elevado dos materiais de partida como os alcóxidos, que sem dúvida, são muito mais caros do que os óxidos (DISLICH, 1986). Outra desvantagem deste método pode ser o tempo de processamento desde o início até o produto final. Algumas vantagens são: temperatura de preparação drasticamente reduzida, ação na estrutura sem mudança química e livre de rachaduras e bolhas como resultado da hipercrítica secagem (DISLICH, 1986).

III. Método de síntese pela técnica em reator hidrotermal convencional: a síntese hidrotérmica é utilizada para materiais cristalinos, como zeólitas e outros minerais contendo silicato. Esse método utiliza uma autoclave para efetuar as reações químicas. Parte importante deste processo é a concentração dos reagentes, o tempo da reação, a temperatura e a pressão. Uma das grandes vantagens deste método é a possibilidade de variar os parâmetros de síntese como a temperatura de tratamento, a concentração de solventes e a aplicação ou remoção de aditivos (JUNIOR, 2010).

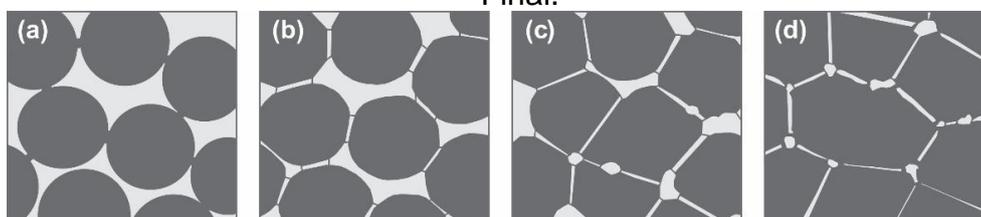
Porém, as diferentes condições de temperatura e pressão pode interferir na viscosidade, densidade e na constante dielétrica e na mobilidade de moléculas ou íons contidos na solução estudada (JUNIOR, 2010).

IV. Método de síntese pela técnica de reação de estado sólido: este método de estado sólido para materiais multicomponentes é caracterizado pela reação entre óxidos e/ou carbonatos, moagem, mistura e tratamento térmico em altas temperaturas que se aproximam do ponto de fusão (CARMO, 2011). Este método necessita que as partículas estejam em contato, e que a distribuição dos reagentes possa acontecer de forma homogênea. Porém, este método possui desvantagens como a formação de fases indesejadas, que ocorre como resultado do desvio estequiométrico associado à altas temperaturas e possível contaminação adquirida durante o processo de mistura e moagem. As vantagens deste método estão no baixo custo de materiais de partida, facilidade para o preparo e a possibilidades de preparo de grandes quantidades, se comparado com os métodos que utilizam de rotas químicas (CARMO, 2011).

4.7 Sinterização

A técnica de sinterização é uma etapa que é aplicada em quase toda produção de cerâmicas. Após uma operação de prensagem ou conformação a cerâmica passa por um processo a alta temperatura, onde a peça sofre uma retração e como resultado uma redução da porosidade e uma melhor integridade mecânica. Esse processo é denominado de sinterização e apresenta alguns estágios ilustrados na Figura 7 (LAGE, 2021).

Figura 7 - Etapas da sinterização (a) duas partículas em processo de sinterização, (b) Estágio Inicial: formação do pescoço, (c) Estágio Intermediário e (d) Estágio Final.



Fonte: (LAGE, 2021).

O processo de sinterização, apresenta três estágios, a saber:

- Estágio inicial: as partículas em contato ocasionam a formação do pescoço ao longo das arestas do grão. E a cada espaço entre as partículas se torna

um poro. Nesse estágio as partículas mantem a identidade e a estrutura de poros são abertas e interconectadas (SANTANA, 2016).

- Estágio intermediário: essa fase é caracterizada pela densificação do material que chega a cerca de 70 a 90% da densidade teórica, e as partículas começam a perder a identidade gradativamente. A porosidade presente cai e a rede de poros entra em colapso se tornando instável (SANTANA, 2016).

- Estágio final: a partir desse ponto a porosidade reduz para menos que 8%, acontece um crescimento de grãos, e a estrutura dos poros são fechadas. Um defeito que pode acontecer nesse estágio é o aprisionamento de gás dentro dos poros, os quais não podem ser mais eliminados (SANTANA, 2016).

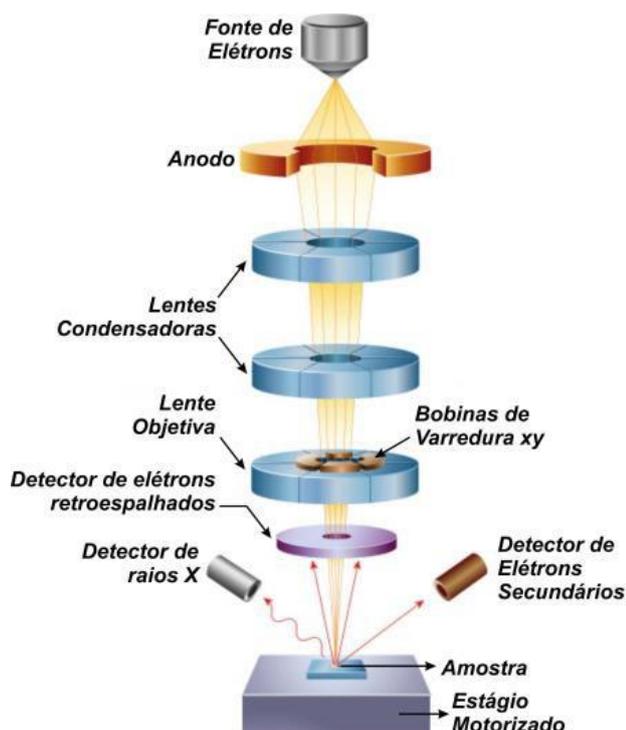
5. Técnicas de caracterização de materiais

5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Informações sobre a morfologia, microestrutura e composição química podem ser obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS - *Energy Dispersive Spectroscopy*).

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 8) é realizada a partir de um feixe de elétrons que possui pequeno diâmetro que irá investigar a superfície da amostra e por meio da transmissão do sinal do detector a uma tela catódica será possível levantar uma imagem da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. A interação dessa técnica resulta em uma sucessão de emissão de radiação, exemplificadas como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas informações podem ser caracterizadas sobre a amostra como topografia da superfície, composição, arranjo cristalográfico, tamanho de grãos e porcentagens das fases presentes (SANTANA, 2016).

Figura 8 - Esquema simplificado dos constituintes de um MEV.



Fonte: (FERREIRA, 2020).

De acordo com a Figura 8, o canhão de elétrons emite elétrons que incidem na amostra em uma faixa de 1-40keV. O feixe de elétrons que parte do canhão, geralmente, possui um diâmetro que excede o necessário, dessa forma, impossibilita a formação de uma imagem nítida em alta aplicação. Para solucionar essa problemática, as lentes condensadoras são as responsáveis por reduzir o diâmetro do feixe de elétrons, fazendo com que o feixe de elétrons seja focado com diâmetro adequado sobre a amostra (BATISTA, 2019).

Para se obter resultados em uma imagem, a interação entre a amostra analisada e o feixe deve ser medida continuamente na superfície da amostra. A utilização de bobinas de varredura cria um sistema de deflexão para varrer o feixe e, em seguida, deslocar a posição para uma próxima varredura, resultado disso, é a varredura retangular tanto na amostra quanto na tela de visualização da imagem (BATISTA, 2019).

Para a formação de imagens, elétrons como retroespalhados (ERE) e os secundários (ES) são primordiais para este efeito. ERE são elétrons que sofreram vários eventos de espalhamento elásticos que interferiram na trajetória dos elétrons de feixe dentro da amostra, sem variar a energia cinética dos mesmos. ES são elétrons que possuem ligações fracas com os elétrons da camada externa dos átomos da amostra. Este é criado para percorrer por meio do sólido, e alguns elétrons atravessam e ultrapassam a superfície. Os elétrons emitidos da amostra que possuem energia inferior a 50eV são considerados como ES (BATISTA, 2019).

A Microanálise de Raios X por Energia Dispersiva (EDS, do inglês Energy Dispersive Spectroscopy, ou EDX) é responsável por fornecer uma microanálise qualitativa e, a depender dos elementos químicos presentes na amostra, uma análise semi-quantitativa. Com o EDS acoplado ao MEV, os elétrons que são emitidos pelo canhão sofrem espalhamentos eletrônicos na superfície da amostra, refletindo fótons de raios X específicos dos elementos do material. Resultado disso são espectros que relacionam a energia com a intensidade dos fótons detectados, apresentando assim uma análise quantitativa ou semi-quantitativa da amostra (BATISTA, 2019).

5.2 Difratomia de raios X

A técnica de caracterização por difração de raios X pode ser utilizada com diversas finalidades tais como fazer análise microestrutural, estudar a presença de

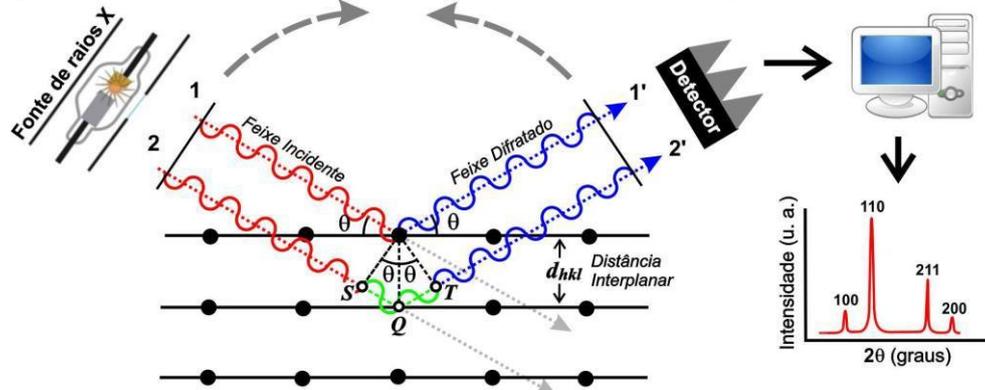
diferentes fases cristalinas, determinar a quantidade relativa entre fases, estudar tensões internas no material, determinar tamanho de cristalitos, dentre outras.

Os raios X compreendem a região do espectro eletromagnético cujo comprimento de onda se encontra no intervalo de 0,1 a 1000 nm. Os fótons desse intervalo, quando interagem com os materiais, fornecem informações estruturais acerca do mesmo. A partir do momento que é refletido um feixe de raios X de alta intensidade na amostra é difratado pelos planos cristalinos. O ângulo de difração dependerá do comprimento de onda dos raio X e da distância entre os planos cristalográficos (SANTANA, 2016) de acordo com a lei de Bragg.

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (8)$$

De acordo com a equação 8, n é referente à ordem de difração (número inteiro), λ o comprimento de onda dos raios x incidentes, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência dos raios X medidos entre o feixe incidente e os planos cristalinos (SANTANA, 2016).

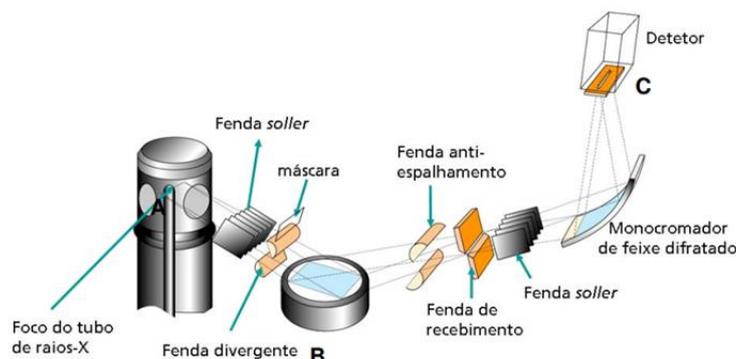
Figura 9 - Difração de Raios-X incidindo sobre Arranjo periódico de átomos.



Fonte: (FERREIRA, 2020).

Ao aplicar elétrons de energia suficiente (maior que a energia de ligação) sobre um alvo, pode ocorrer que elétrons da camada mais interna (K), desse átomo, sejam removidos, resultando por algum instante um átomo ionizado. Dessa maneira possíveis elétrons de diferentes níveis do átomo, podem (dependendo da probabilidade de transição) ocupar esta vaga eletrônica na camada K (GOBBO, 2009).

Figura 10 - Representação esquemática do funcionamento do equipamento, mostrando a trajetória do feixe de raios-x desde a saída do tubo até o detector.



Fonte: (GOBBO, 2009).

A partir deste processo há a emissão de um fóton com a diferença de energia entre os níveis. Este fóton é batizado com um nome de acordo com diferença de energia (isto é, entre os níveis em que ocorre a transição) (GOBBO, 2009).

O esquema apresentado na Figura 10 representa o funcionamento de um equipamento de difração de raios X, que permite exemplificar o processo comentado anteriormente. A partir do ponto A, um feixe de raios X gerado pela fonte parte do tubo pela janela de berílio em forma de uma linha, passando pela fenda soller de placas paralelas, que tem a função de diminuir a divergência axial de um feixe de raios X, em seguida o feixe de raios X passa pela fenda divergente, que é responsável por limitar a divergência lateral do feixe. Dessa maneira, a amostra receberá o máximo da irradiação e em seguida o feixe passará pela máscara, que são que são responsáveis por controlar a área de raios X que incide sobre a amostra no ponto B. Após o feixe difratado, o mesmo passa por fendas anti-espalhamento, de recebimento e soller, refletindo no detector no ponto C, após passar por um monocromador. Basicamente a função do detector de raios X é converter os fótons de raios X em pulsos de voltagem, que posteriormente são contados e/ou integrados pelo detector (GOBBO, 2009).

5.3 Espectroscopia de espalhamento Raman

Essa técnica de análise óptica de alta resolução é responsável por possibilitar a coleta de informações químicas e estruturais de uma grande faixa de materiais (orgânicos e inorgânicos). A partir do pressuposto de que, os modos de vibração do material, dependem unicamente da natureza dos átomos e as ligações do cristal, é

possível identificar e caracterizar tanto a estrutura quanto obter dados acerca da natureza dos elementos que compõe o material em estudo (LAGE, 2021).

Descoberto por Chandrasekhara Venkata Raman em 1928, Raman percebeu que o comprimento de onda visível de uma fração da radiação espalhada por certas moléculas difere do feixe incidente e, os deslocamentos em comprimento de onda dependem das estruturas químicas das moléculas responsáveis pelo espalhamento (LAGE, 2021).

A técnica de análise de Raman é compreendida na incidência de uma luz monocromática de frequência ν_0 , sobre uma determinada amostra e, portanto, examinar a luz que é espalhada através de um espectrômetro apropriado (LAGE, 2021).

Quando o feixe de luz incide sobre a matéria, com uma energia $h\nu_0$ (h é a constante de Planck) que possui valor maior que a diferença de energia entre os níveis de energia vibracionais do sólido, a maior parte da luz espalhada apresenta a mesma frequência da luz incidente e uma fração pequena apresenta mudança em sua frequência, como resultado da interação da luz com a matéria (LAGE, 2021).

Para esse tipo de técnica, a análise é realizada sobre o material sem nenhum tipo de preparo especial e não provoca nenhuma alteração da superfície da amostra. Se por meio de uma análise o resultado da interação fóton e a matéria for um fóton espalhado com a frequência de mesma amplitude do fóton incidente, portanto, se refere a um espalhamento elástico (LAGE, 2021).

Se por meio da interação entre o fóton e o material é um fóton espalhado com uma frequência distinta do fóton incidente, denomina-se como espalhamento inelástico, pois existe transferência de energia entre o material e o fóton, possibilitando obter informações sobre a estrutura e composição da amostra, portanto o fenômeno denomina-se, espalhamento Raman (LAGE, 2021).

Esse processo pode ser exemplificado da seguinte maneira: a luz que é aplicada sobre o material, leva o material, transitoriamente a um nível de energia vibracional superior, um estado de energia virtual (LAGE, 2021).

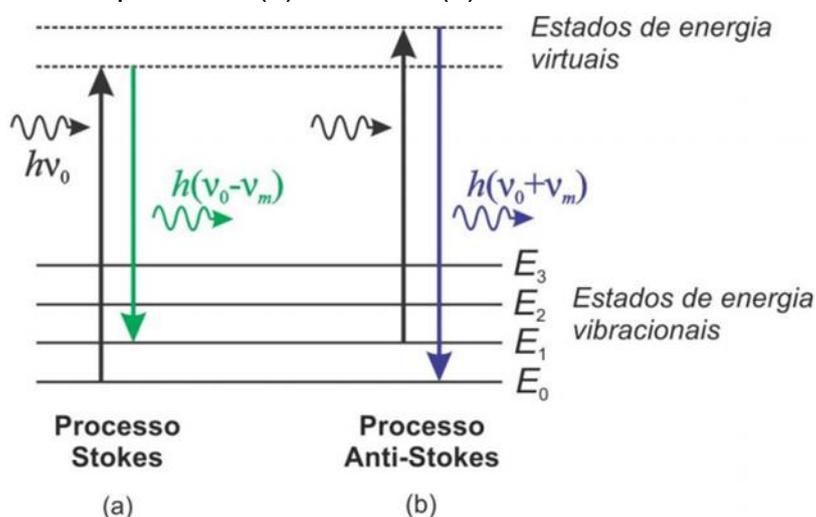
Posteriormente, o material reemite um fóton, que transita para um nível de energia menos energético. A frequência do fóton está diretamente relacionada com níveis de energia no processo. Portanto as seguintes análises são levantadas:

- I. Ao verificar um fóton espalhado com frequência menor que a frequência do fóton incidente, tem-se uma transferência de energia

do fóton do material, assim no estado fundamental (E_0), o material absorve o fóton incidente, evoluindo para um estado virtual. Em uma última fase, transita novamente para um estado de energia maior que o estado fundamental (E_1), emitindo um fóton com frequência ($\nu_0 - \nu_m$), ν_m é a frequência do estado final (E_1). Este processo é denominado de Stokes (LAGE, 2021).

- II. Analisando um fóton espalhado que tem uma frequência maior que a frequência do fóton incidente, portanto, obtém-se uma transferência de energia incidente para o fóton. Nessa etapa o material é encontrado inicialmente em um estado excitado (E_1), absorvendo um fóton incidente, percorre para um estado vibracional virtual e retornando para o estado fundamental (E_0). Neste período o fóton espalhado tem frequência ($\nu_0 + \nu_m$). Este processo é denominado de Anti-Stokes (LAGE, 2021).

Figura 11 - Representação esquemática do diagrama energético em que as linhas horizontais representam distintos estados vibracionais com as transições associadas ao processo (a) Stokes e (b) Anti-Stokes.



Fonte: (LAGE, 2021).

Os valores de ν_m são característicos para cada tipo de material, e estão relacionados com o modo de vibração do material analisado. É possível comparar a diferença de energia dos fótons que incidem e são espalhados, como sendo iguais a diferença entre os níveis de energia vibracionais do cristal. Essa série de valores é característica da estrutura e natureza das ligações químicas, sendo assim, possível sua identificação e caracterização (LAGE, 2021).

5.4 Caracterização da permissividade elétrica

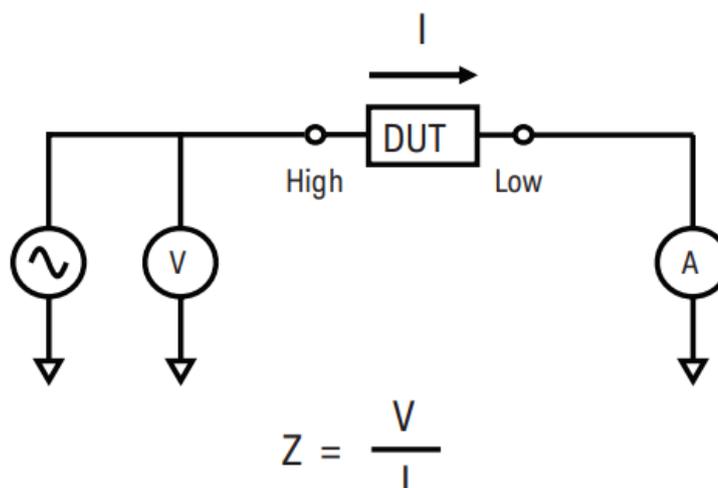
Este tipo de caracterização é utilizado para a obtenção de resultados de permissividade dielétrica e a tangente de perdas. Para isso, equipamentos específicos são utilizados tais como os analisadores de impedância e os analisadores de rede vetorial VNA (*Vector Network Analyser*).

A abordagem de funcionamento dos equipamentos é a mesma, o que pode diferenciar nos resultados finais, é a faixa de frequência em que os equipamentos são capazes de medir as características eletromagnéticas. A faixa de frequência que o analisador de impedância trabalha, até a ordem de algumas centenas de MHz, enquanto o VNA's tem capacidade de medição na faixa dos GHz (FREITAS, 2020).

O equipamento apresentado na Figura 12, refere-se a um analisador de impedância que basicamente analisa a relação entre os sinais de saída e entrada fazendo uma varredura em frequência (teoria de análise de circuitos).

A impedância pode ser medida com um circuito de medição que consiste em uma fonte de sinal, um voltímetro e um amperímetro. O voltímetro e o amperímetro medem os vetores (magnitude e ângulo de fase) da tensão e corrente do sinal (MYKEYSIGHT, 2014).

Figura 12 – Modelo simples para medição de impedância.



Fonte: (MYKEYSIGHT, 2014).

6. Materiais e Métodos

Neste capítulo são descritos os procedimentos experimentais realizados e a metodologia utilizada, englobando a seleção dos materiais, sua preparação, processamento e caracterização.

6.1 Preparação dos pós

Para realização dessa pesquisa foi utilizado 4 diferentes tipos de pó, Dióxido de Titânio (TiO_2) fase rutilo 99,5% de pureza - Alfa Aesar, Óxido de Nióbio (Nb_2O_5) 99,99 % de pureza – Sigma Aldrich e Óxido de Lantânio (La_2O_3) 99,9% de pureza - VETEC.

Para produção das amostras foi utilizado diferentes porcentagens de dopagens no dióxido de titânio (TiO_2), como é estabelecido na Tabela 2.

Tabela 2 - Quantidade de material utilizado e fórmula da composição das amostras.

Material	Fórmula	TiO_2 (g)	Nb_2O_5 (g)	La_2O_3 (g)	Total (g)
100% TiO_2	TiO_2	0,5373	-	-	0,5373
95% TiO_2 e 5% (Nb e La)	$(\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2)$	0,4896	0,0214	0,0262	0,5373

Fonte: Próprio Autor.

Toda quantidade de pó necessária foi estabelecida por meio de cálculos estequiométricos, para uma amostra de 10 mm por 1,6 mm de altura. Dessa forma, o peso de 01 amostra foi determinado em 0,5373 (g) para todas as amostras. Para essa pesquisa foram produzidas 16 amostras para cada tipo de porcentagem, e em uma segunda etapa, o processo de conformação do corpo verde se dá pela prensagem.

6.2 Preparação do corpo verde

A preparação do substrato cerâmico inicia com a pesagem em uma balança de precisão, para estabelecer a quantidade necessária de pó. Em seguida foi realizado uma mistura manual por 2 horas, e depois foi adicionado PVA (álcool poli-vinílico) para melhor compactação do corpo verde e redução da laminação na retirada da amostra da matriz. Para a presente pesquisa optou-se por 6.5% em massa de álcool poli-vinílico PVA diluído em água (80g/kg) (FREITAS, 2020). Posteriormente, foi realizado uma mistura manual por mais 2 horas. Em seguida, a mistura foi levada a um

misturador por mais 12 horas em um frasco com esferas de alumina para garantir uma homogeneização uniforme dos pós.

A prensagem foi realizada em parceria com a UFMG nas instalações do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN. Para isso, foi calculado a carga que será aplicado para garantir a resistência mecânica do corpo verde. Portanto, será utilizado uma carga de 1,12 toneladas que equivale a uma pressão de 139 Mpa, m é a massa, g a aceleração gravitacional e r o raio da superfície.

$$P = \frac{F}{A} = \frac{mg}{\pi r^2} \cong 139,75 \text{ MPa} \quad (9)$$

6.3 Sinterização

Posteriormente à etapa de confecção do corpo verde, a fase de sinterização foi realizada no laboratório de Eletroquímica e difusão – LED/UFOP, utilizando o forno elétrico resistivo que possui capacidade de atingir a temperatura máxima de 1400°C.

Os corpos verdes produzidos foram sinterizados a uma temperatura de 1350°C, por 12 horas em atmosfera ambiente, rica em oxigênio, com os patamares indicados na Figura 14. Estudos preliminares de (FREITAS, 2020) mostraram que a temperatura de 1350°C e o tempo de 12h possibilitaram a obtenção de amostras de TiO₂ com maior densidade e valores de permissividade elétrica maiores.

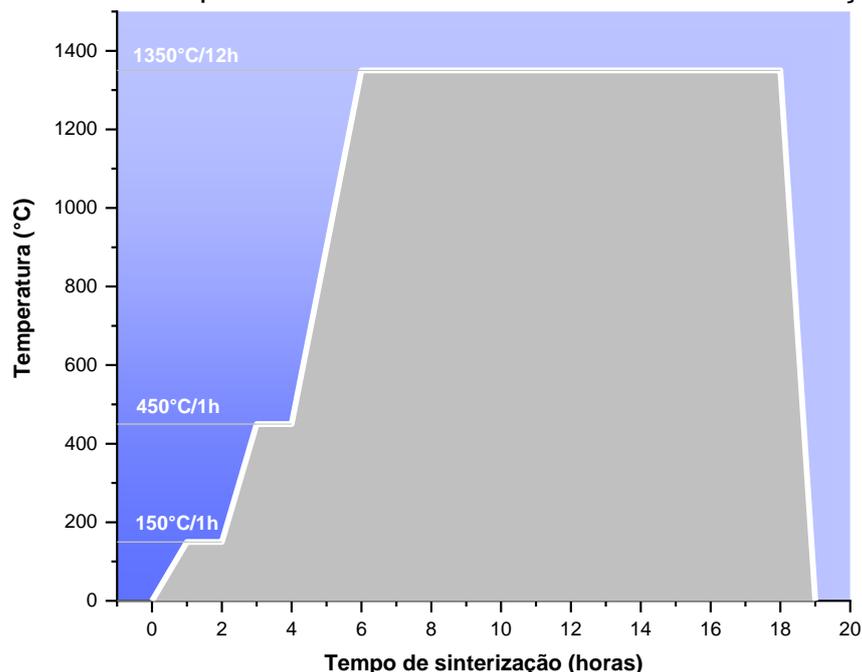
Figura 13 - Forno elétrico resistivo utilizado – Laboratório de Eletroquímica e Difusão –LED/UFOP.



Fonte: (FREITAS, 2020)

As amostras iniciaram o processo de sinterização em 150°C, por 1 hora, para retirar a umidade, em seguida a temperatura se estendeu até 450°C por 1 hora, para que o PVA presente nas amostras fosse eliminado, em 1350°C foi realizado a sinterização por 12 horas. A taxa de aquecimento/esfriamento de 5°C/min foi utilizado em todo o processo de sinterização.

Figura 14 - Curva de aquecimento/resfriamento utilizada na sinterização.



Fonte: Próprio autor.

Amostras também foram sinterizadas em atmosfera de N_2 para verificar a influência da atmosfera de sinterização nas propriedades da cerâmica de TiO_2 . Para a sinterização das amostras sinterizadas em N_2 , foi utilizado forno tubular seguindo os mesmos patamares de temperatura e tempo utilizado na sinterização em ar. Para essa sinterização as amostras foram inseridas no forno, e com ajuda de uma bomba de vácuo foi retirado o ar de dentro do tubo do forno. Em seguida, a válvula de nitrogênio foi aberta a uma vazão de 1L/min durante a sinterização de 12 horas.

Figura 15 - Forno tubular conectado a cilindro de nitrogênio - Laboratório de Eletroquímica e Difusão –LED/UFOP.



Fonte: Próprio autor.

6.4 Microscopia eletrônica por varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A microestrutura, tamanho e distribuição dos grãos e porosidades foram avaliados por MEV. As amostras cerâmicas foram preparadas de acordo com os seguintes procedimentos: as amostras foram lixadas com lixa de Carbetto de Silício (SiC) inicialmente com a granulação de 1000, depois com granulação de 1200 e finalmente até granulação de 2000. As amostras foram então polidas durante 5 minutos com pasta de diamante de 3 μm , seguidas de 1 μm .

Para a revelação dos contornos de grão das amostras foi utilizado ataque térmico na superfície das amostras expondo-as a uma temperatura de 1200°C por 30 minutos.

Posteriormente as amostras foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise foi realizada em um instrumento TESCAN modelo VEGA 3 com fonte de elétrons de filamento de tungstênio, combinando imagens SEM (*Scanning electron microscopy*) e análise de composição elementar no EDS (*Energy dispersive x-ray Spectrometer*).

As imagens foram obtidas no NanoLab localizado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP e a fotografia do equipamento é mostrada na Figura 16. Um revestimento de ouro é usado para garantir condutividade ao substrato cerâmico. As mesmas amostras foram avaliadas quimicamente por EDS, o qual está acoplado ao MEV, a fim de se obter informações da composição química e avaliar possíveis formações de fases secundárias.

Figura 16 - Equipamento MEV utilizado no NanoLab - UFOP.



Fonte: Próprio autor.

6.5 Tratamento de imagens obtidas ao MEV por software

Para o tratamento das imagens utilizou-se o ImageJ. O ImageJ é um software, com acesso aberto e domínio público, desenvolvido pelo National Institute of Health, NIH, Estados Unidos (FREITAS, 2020).

Em sistemas cerâmicos o processamento digital de imagens permite a obtenção de informações como tamanho de grão, porosidade, quantidade e disposição de fases podem ser obtidas para se determinar, por exemplo, a temperatura ideal de sinterização, presença de fases deletérias a propriedades de interesse, defeitos inseridos durante o processamento, entre outros, quantificando as correlações entre microestrutura, processamento e propriedades (MARCOMINI; DE SOUZA, 2011).

6.6 Difração de raios X e Espectroscopia de espalhamento Raman

Para a técnica de difração de raios x, foi utilizado um difratômetro D2 Phaser (Bruker) com tubo de raios X de cobre operado a 30,0 kV e 10,0 mA e Ni-filtro, com varredura de $0,018^\circ$ 2θ por passo, de 8 a 70° a 1,0 s/passos, no laboratório Nanolab-Redemat - UFOP. A difração foi realizada com o objetivo de confirmar a cristalinidade das amostras, identificar as fases principais e possíveis fases secundárias.

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos no Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG. Foi utilizado um instrumento LabRAM Horiba, Detector Sincerity OE, Objetiva de 50x e laser de 633nm. A espectroscopia de espalhamento Raman foi utilizada para identificar indícios da co-dopagem do Nb e La no TiO_2 .

6.7 Caracterização da permissividade elétrica

A permissividade e a perda dielétrica das amostras foram medidas nas frequências de 0,1–20 MHz, em temperatura ambiente, utilizando um analisador de impedância Hioki IM7581-01 (Interworld Highway LLC, Long Branch, NJ, EUA), do Laboratório de Controle e Automação Multiusuário (LabCAM/DECAT/Escola de Minas/UFOP), mostrado na Figura 17.

Figura 17 - Analisador de impedância - LabCAM/UFOP.



Fonte: Próprio autor.

As pastilhas (discos) de substratos cerâmicos foram metalizadas na parte superior e inferior através de uma folha auto-adesiva de cobre. A conexão feita via conectores SMA (*SubMiniature version A*), que são o padrão utilizado pelas pontas de prova do analisador de impedância. As amostras foram secas e mantidas em dessecador até o momento de realizar as medidas de impedância, para evitar influência da umidade. Para validar os resultados é realizado uma comparação com os dados obtidos por FREITAS, 2020 que segue a mesma linha de pesquisa e compõe a dupla de orientadores dessa pesquisa.

7. Resultados e Discussão

7.1 Densidade

O padrão de difração da amostra de TiO₂ produzida sem dopagem reporta à uma estrutura na fase rutilo (ver difratograma na Figura 34). Os parâmetros de rede para esta estrutura cristalina tetragonal são: $a = b = 0,459$ nm e $c = 0,296$ nm. A partir da estrutura cristalina e parâmetros de rede foi possível calcular a densidade teórica, utilizando-se a fórmula:

$$\rho_T = \frac{n A}{V_C N_A} \quad (10)$$

n é o número de unidades de TiO₂ por célula unitária, A é o peso atômico (79,865 g/mol para o TiO₂), V_C é o volume da célula, N_A é a constante de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ átomos/mol). Assim chegamos a uma densidade teórica de 4,28 g/cm³.

A densidade das amostras sinterizadas (ρ) foram calculadas a partir da razão entre massa (m) e o volume (V) real das mesmas. Todas as dimensões foram adquiridas com o uso de um paquímetro.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (11)$$

Assim, podemos definir a densidade relativa (ρ_{rel}) como a razão entre a densidade média das amostras (ρ) e a densidade teórica (ρ_T).

$$\rho_{rel} = \frac{\rho}{\rho_T} \quad (12)$$

A Tabela 3 apresenta a densidade medida e a densidade relativa de todas amostras produzidas no presente trabalho. As amostras sinterizadas ao ar atingiram uma densidade relativa de cerca de 0,78.

Tabela 3 - Densidade antes e depois da sinterização em atmosfera de ar e nitrogênio.

Amostras antes da sinterização	TiO2 Puro	TiO2 5% Nb La (AR)	TiO2 5% Nb La (N)
ρ (g/cm ³)	2,01	1,92	2,13
ρ_{rel}	0,47	0,45	0,49
Amostras depois da sinterização	TiO2 Puro	TiO2 5% Nb La (AR)	TiO2 5% Nb La (N)
ρ (g/cm ³)	3,35	3,17	2,59
ρ_{rel}	0,78	0,74	0,60

Fonte: Próprio autor.

Ao comparar as amostras co-dopadas sinterizadas em ar e em nitrogênio é possível verificar que na atmosfera de nitrogênio a densidade foi menor. Imagens ao MEV (seção 7.2) mostram uma grande incidência de poros que não foram eliminados nas etapas de sinterização.

Existem alguns artigos na literatura, tal como de (ZHOU et al., 2008) e (SHIGENO; KOJIMA; FUJIMORI, 2016) que mostram que a densidade de amostras sinterizadas em N_2 e ar são muito próximas, porém a densidade de amostras sinterizadas em N_2 é levemente menor. De acordo com os autores a pressão parcial de oxigênio diminui em sinterização de N_2 , o que promove um aumento das vacâncias de oxigênio. Este aumento da quantidade de vacâncias seria responsável pela pequena diferença de densidade.

Entretanto, a diferença expressiva apresentada por nossas amostras está ligada à degradação não controlada do PVA (utilizado como aditivo durante a prensagem). Em atmosfera de oxigênio o PVA degrada a $450\text{ }^\circ\text{C}$, cuja temperatura foi utilizada como patamar para retirada do PVA. Entretanto, na ausência de oxigênio a degradação do PVA ocorre somente a $700\text{ }^\circ\text{C}$ (DANIELA M. FERNANDES, ANA ADELINA W. HECHENLEITNER, 2009).

Neste sentido houve falha no processo de sinterização e o PVA não foi removido de forma controlada quando as amostras foram sinterizadas em atmosfera de nitrogênio. Em razão disto, a densificação do TiO_2 5% Nb La em N_2 ficou incompleta, apresentando pequenos grãos e porcentagens altas de porosidade.

7.2 Análise das imagens obtidas pelo MEV

Para a determinação da morfologia e distribuição de grãos utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). As imagens foram realizadas sobre a superfície das amostras polidas e com o contorno de grãos revelado por ataque térmico.

As imagens das amostras obtidas ao MEV foram tratadas utilizando softwares como ImageJ e Origin. O ImageJ foi utilizado para fins de obter o tamanho médio dos grãos e poros. O *software* Origin foi utilizado para calcular a distribuição de tamanho médio dos grãos e poros e assim, gerar os histogramas.

De acordo com os resultados, amostras de TiO₂ puro apresentam maior tamanho de grão, enquanto que nas amostras dopadas o tamanho de grão diminui devido à ação do dopante (sinterizada ao ar) e ação dopante e efeito da remoção não controlada do PVA (sinterizada em N₂).

Tabela 4 - Tamanho médio de grãos e poros, com seu erro padrão da (*standard error of the mean -SEM*).

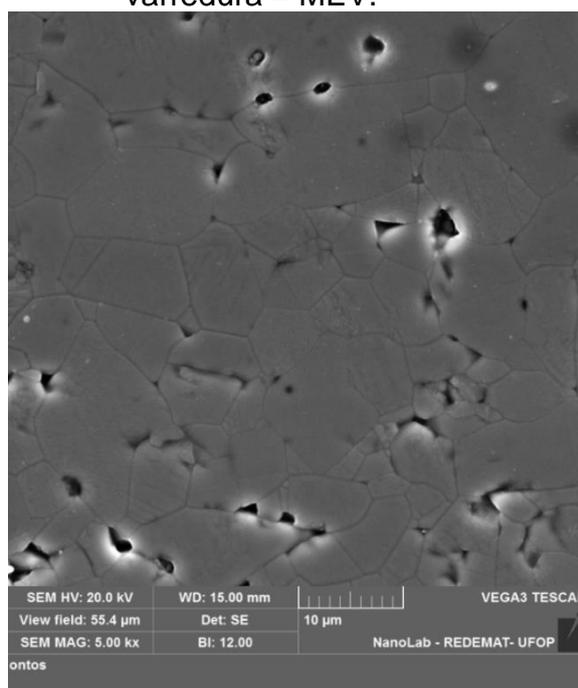
Amostra		TiO ₂ Puro	TiO ₂ 5% Nb La (Ar)	TiO ₂ 5% Nb La (N ₂)
Tamanho dos grãos	Média (µm)	6,753	4,046	2,441
	SEM	0,489	0,160	0,072
Tamanho dos poros	Média (µm)	1,331	1,554	2,832
	SEM	0,123	0,119	0,223

Fonte: Próprio Autor.

Já era esperado que em uma sinterização a 1350°C (73% da temperatura de fusão do TiO₂) durante 12 horas obtendo resultados como foi encontrado por (FREITAS, 2020). A Figura 18 mostra a imagem típica de uma amostra de TiO₂ puro da qual extraiu-se tamanho de grão médio de 6,75 µm e tamanho de poros médio da ordem de 1,33 µm (verificar histogramas apresentados na

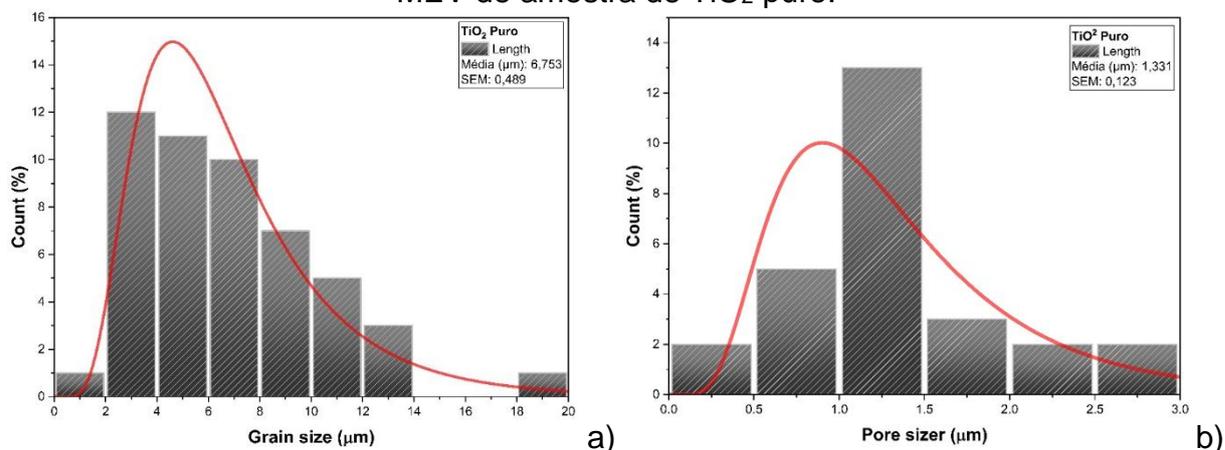
Figura 19 a) e b)) . Verifica-se que a sinterização atingiu sua completude, mas as condições gerais de processamento e sinterização não foram suficientes para eliminação completa, ou quase completa, da porosidade (FREITAS, 2020).

Figura 18 - Imagem TiO₂ puro obtida por meio da microscopia eletrônica de varredura – MEV.



Fonte: Próprio Autor.

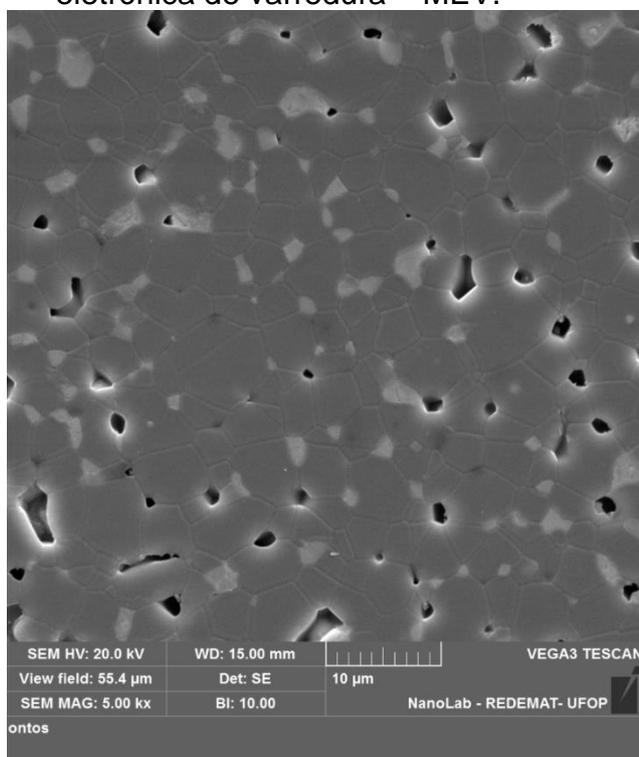
Figura 19 - Tamanho de grãos (a) e tamanho dos poros (b) obtidos de imagens ao MEV de amostra de TiO₂ puro.



Fonte: Próprio Autor.

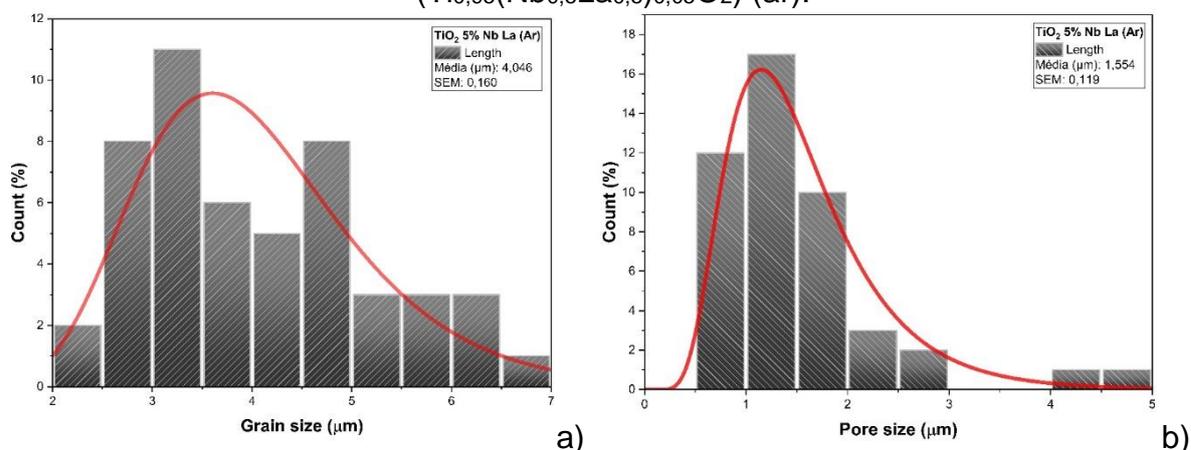
A dopagem do TiO₂ com 2,5% de Nb e 2,5% de La (Ti_{0,95}(Nb_{0,5}La_{0,5})_{0,05}O₂) fez com que o tamanho de grão médio reduzisse para 4 μm e surgisse fase secundária visualizada pela diferença de coloração na imagem da Figura 20 (regiões mais claras).

Figura 20 - Imagem (Ti_{0,95}(Nb_{0,5}La_{0,5})_{0,05}O₂) (ar) obtida por meio da microscopia eletrônica de varredura – MEV.



Fonte: Próprio Autor.

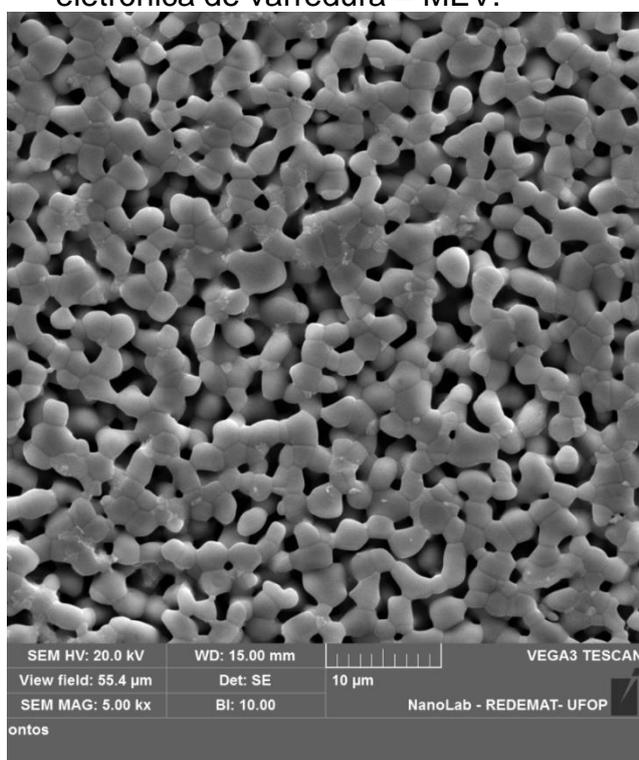
Figura 21 - Tamanho de grãos (a) e tamanho de poros (b) da amostra de $(\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2)$ (ar).



Fonte: Próprio Autor.

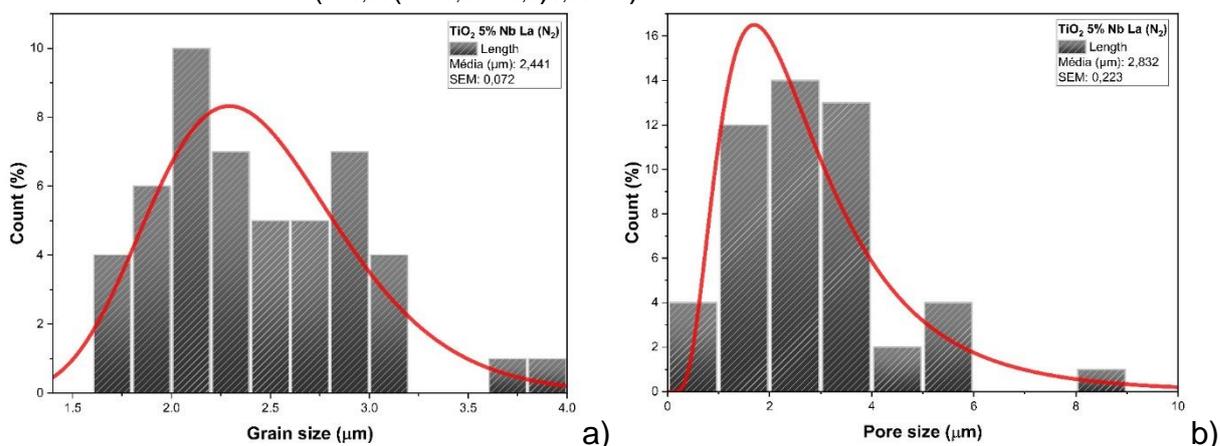
As amostras de $(\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2)$ sinterizado em N_2 por 12 horas, tiveram os menores tamanho de grãos como também o maior valor médio de tamanho de poros. Esta ocorrência se deve pela remoção descontrolada do PVA e não completude do processo de sinterização. Uma remoção adequada do PVA com patamar de 1h a 700°C poderia solucionar o problema. Entretanto, devido à pandemia de COVID-19 o desenvolvimento da pesquisa ficou comprometido.

Figura 22 - Imagem $(\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2)$ (N_2) obtida por meio da microscopia eletrônica de varredura – MEV.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 23 - Tamanho de grãos (a) e tamanho de poros (b) da amostra de $(\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2)$ sinterizado em N_2 .

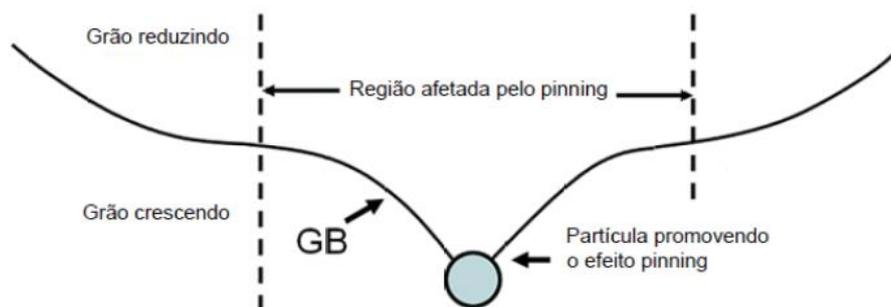


Fonte: Próprio Autor.

Analisando as imagens ao MEV de titânio puro (Figura 18) e titânio co-dopado sinterizado ao ar e N_2 (Figura 20 e Figura 22, respectivamente) observa-se que a dopagem promove uma redução do tamanho de grão. De acordo com a Figura 21 e Figura 22, é observado uma diminuição do tamanho de grãos devido a presença de dopantes. Os átomos de Nióbio e Lantânio atuam como inibidores do processo de crescimento dos grãos, gerando um efeito de fixação dos contornos (*pinning*), dificultando o crescimento dos grãos maiores sobre os menores (BUENO, 2019).

Em função dos átomos presentes na interface dos grãos, a energia dos contornos de grão é reduzida como resultado da redução de sua área. Para que o contorno seja capaz de superar o átomo é importante um aumento da área do contorno, sendo necessário uma energia adicional que se resulta como uma força de arrasto necessária para superar a partícula precipitada (BUENO, 2019). Esse fenômeno é conhecido como o efeito Zener *pinning* e é apresentado na Figura 24 (BUENO, 2019).

Figura 24 - Esquema do efeito Zener pinning promovido pela presença de uma partícula.

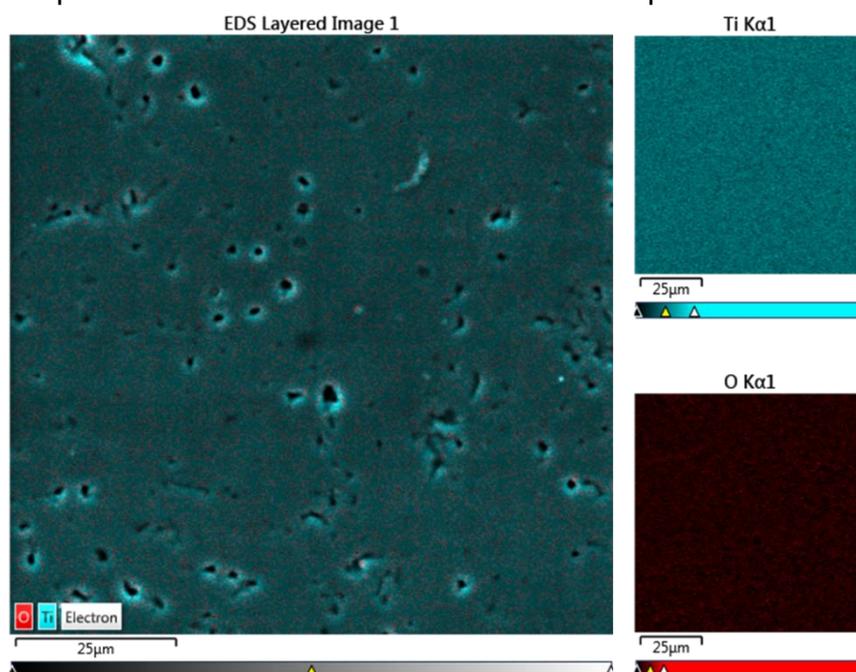


Fonte: (BUENO, 2019)

7.3 Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

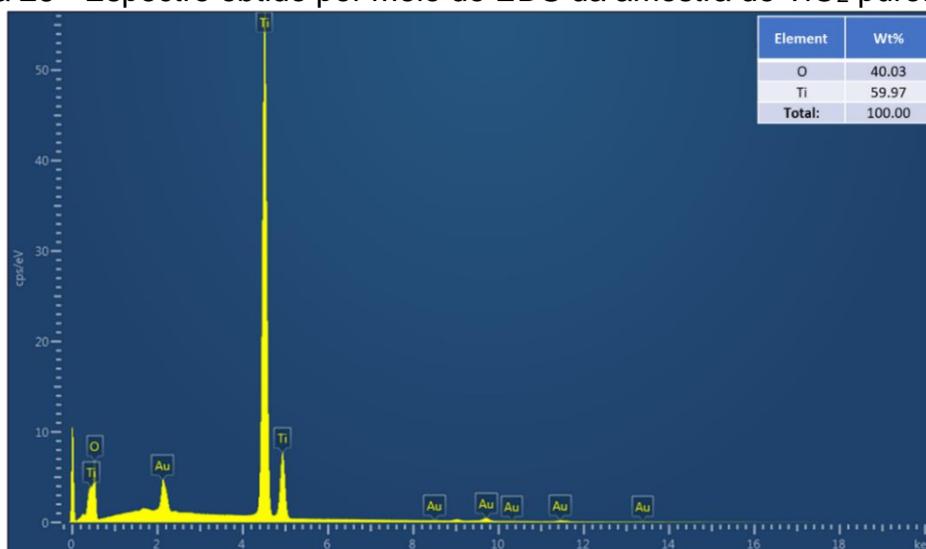
As composições químicas das amostras polidas e com contorno de grão revelado foram obtidas por meio do EDS acoplado ao MEV. Por meio dessa técnica foram realizadas análises pontuais nas amostras como também mapa elementar e espectros EDS para identificar os elementos que compõe a amostra. As Figura 25 e Figura 26 apresentam, respectivamente, mapa e análise pontual de amostra de titânio puro sinterizado. Observa-se somente a presença dos elementos químicos Ti e O.

Figura 25 - Mapeamento elementar da amostra de TiO_2 puro sinterizador em ar.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 26 - Espectro obtido por meio do EDS da amostra de TiO_2 puro.

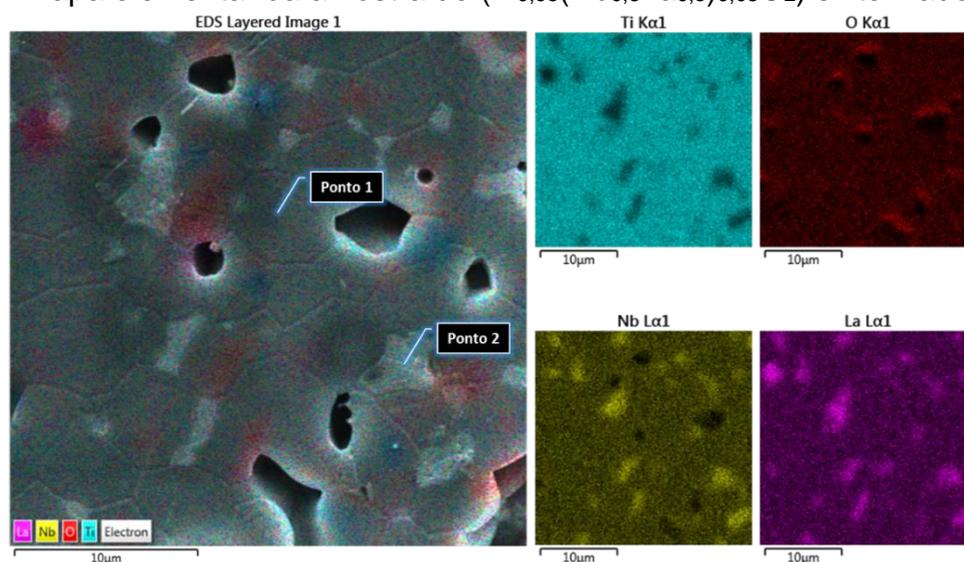


Fonte: Próprio Autor.

As Figura 27 a Figura 29 apresentam mapa e espectro de pontos analisados em amostra $(\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2)$ sinterizada ao ar. Por meio das imagens obtidas pelo MEV e pelos espectros pontuais é possível observar a presença de TiO_2 , Nb e La em toda amostra como é visto no mapa elementar (Figura 27).

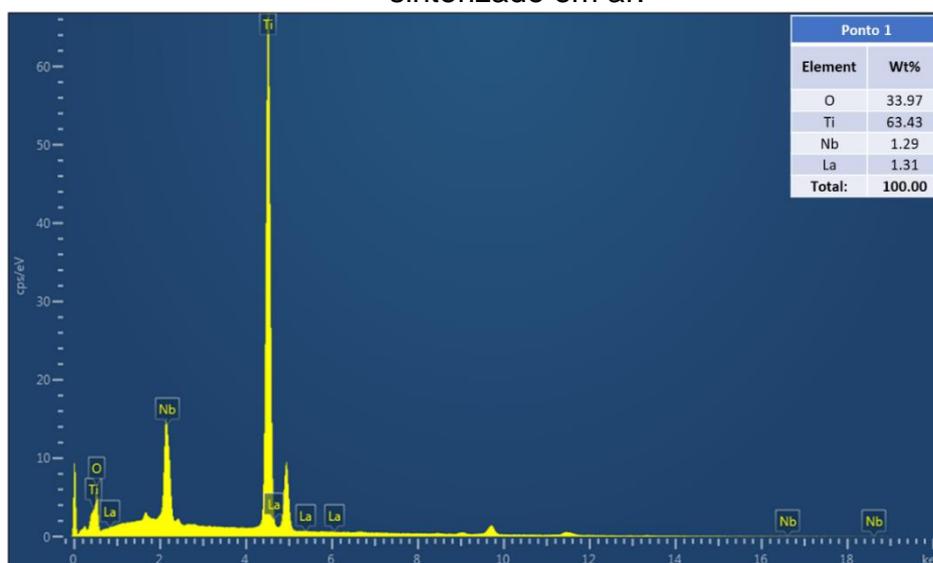
Nos mapas individualizados de cada elemento (ex, Ti, Nb, La, O) observa-se que a distribuição dos elementos não é uniforme, o que dá indícios da ocorrência de fase secundária. Adicionalmente as análises pontuais apresentadas nas Figuras 26 e 27 confirmam que a distribuição de porcentagem em peso atômico não é igual para diferentes pontos da amostra.

Figura 27 - Mapa elementar da amostra de $(\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2)$ sinterizado em ar.



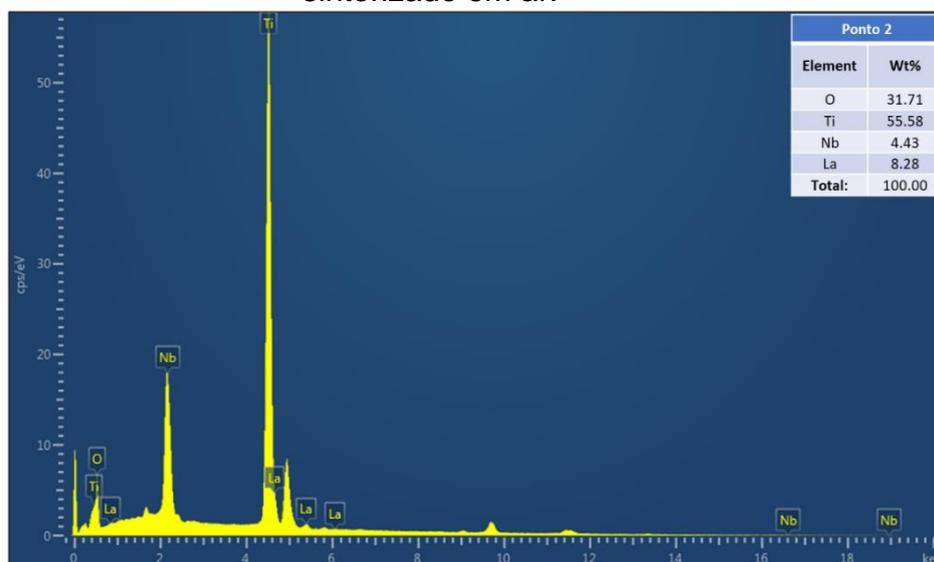
Fonte: Próprio Autor.

Figura 28 - Espectro EDS obtido no ponto 1 na amostra de $(\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2)$ sinterizado em ar.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 29 - Espectro EDS obtido no ponto 2 na amostra de $(\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2)$ sinterizado em ar.



Fonte: Próprio Autor.

Aparentemente, o fato dessas amostras apresentarem formação de fase secundária, está ligado à regra de Hume-Rothery (C. BARRY CARTER; NORTON, 2007), que determina a formação de solução sólida. A regra pontua o seguinte:

1. Se o raio iônico de dois íons difere menos do que 15%, é favorável a formação de uma solução sólida substitucional. Caso a diferença seja maior que 15%, a substituição será limitada e possivelmente a rede só irá aceitar uma fração menor do que 1% dos átomos dopantes. É válido atentar que este é um dos fatores mais importantes para determinar a formação de uma solução sólida substitucional (C. BARRY CARTER; NORTON, 2007).

2. A solução substitucional pode acontecer com a diferença entre o íon adicionado e o íon hospedeiro, mas de forma limitada, e mudanças na estrutura é prevista para manter a eletroneutralidade da carga (C. BARRY CARTER; NORTON, 2007).

3. A eletronegatividade do íon adicionado também deve ser similar à do íon hospedeiro (WILLIAM D. CALLISTER, 2012).

4. Outro fator que pode interferir na formação da solução sólida, mas não restringir, é a estrutura dos compostos iniciais que deve ser as mesmas (C. BARRY CARTER; NORTON, 2007).

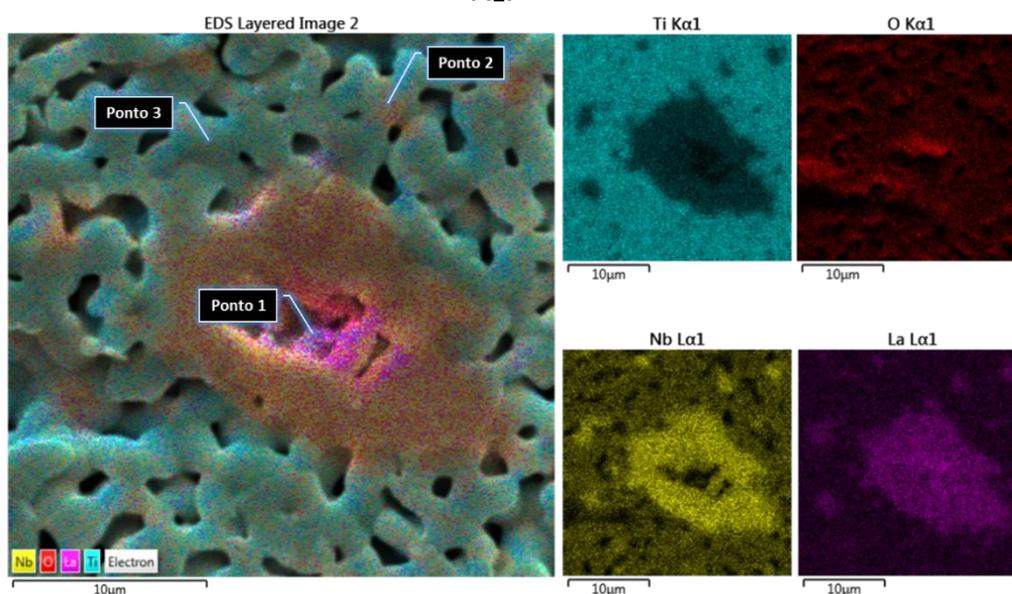
Para matérias como os óxidos, os itens tamanho relativo dos íons e as valências são os principais fatores para se obter a solução sólida substitucional (C. BARRY CARTER; NORTON, 2007).

Em nossas amostras, basicamente o titânio (raio iônico 60,5 Å) seria substituído por nióbio (raio iônico 64 Å) e lantânio (raio iônico 103,2 Å). Observa-se que o nióbio satisfaz a condição de raio e, por isso, deve ter melhor substituição na rede do dióxido de titânio. O lantânio excede os 15% de raio iônico, o que dificulta a substituição deste elemento na rede cristalina do dióxido de titânio. Este elemento então tende a formar fases secundárias.

O mesmo pode ser observado no $(\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2)$ sinterizado em N_2 , na Figura 30. Porém, além da formação da segunda fase, existe uma grande interferência da atmosfera de N_2 na sinterização das amostras, que provocou a degradação do PVA ao mesmo tempo que acontecia a sinterização da amostra, como já foi discutido antes.

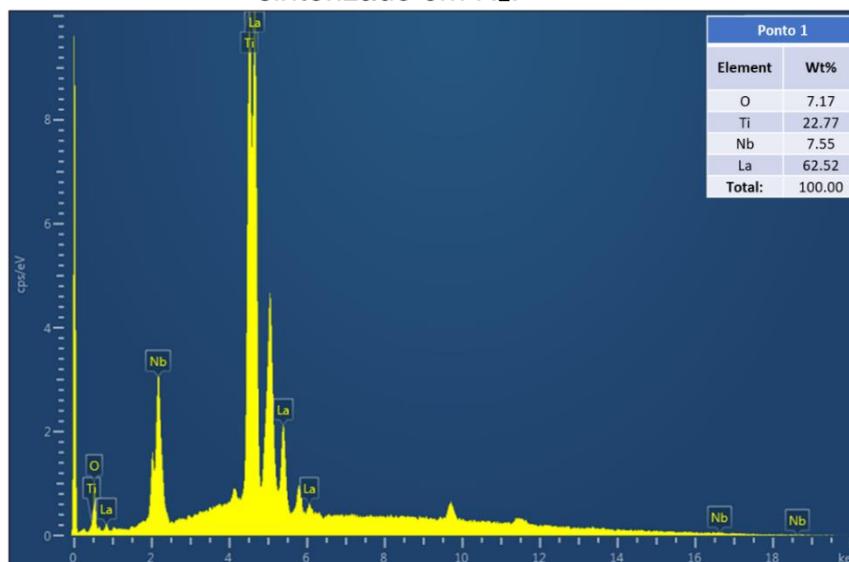
O fato de o PVA ter degradado junto com a sinterização prejudicou além da sinterização como também na dopagem do material. Como é visto na Figura 22, a amostra de $(\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2)$ (N_2) em seu resultado final, apresenta muitos poros ocasionados pela interferência do PVA, o que acarretou na dispersão dos grãos dificultando que os átomos de nióbio ou lantânio possa dopar a rede cristalina do titânio.

Figura 30 - Mapa elemental da amostra de $(\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2)$ sinterizado em N_2 .



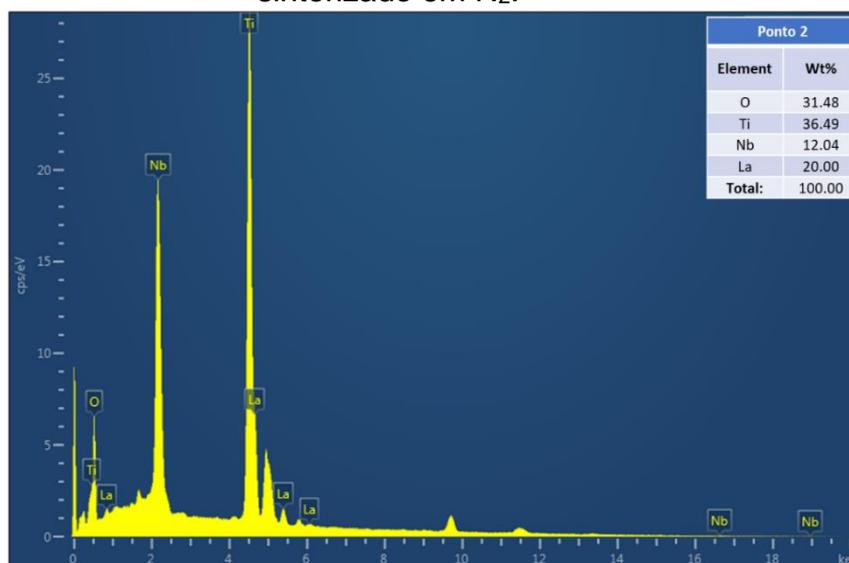
Fonte: Próprio Autor.

Figura 31 - Espectro EDS obtido no ponto 1 na amostra de $(\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2)$ sinterizado em N_2 .



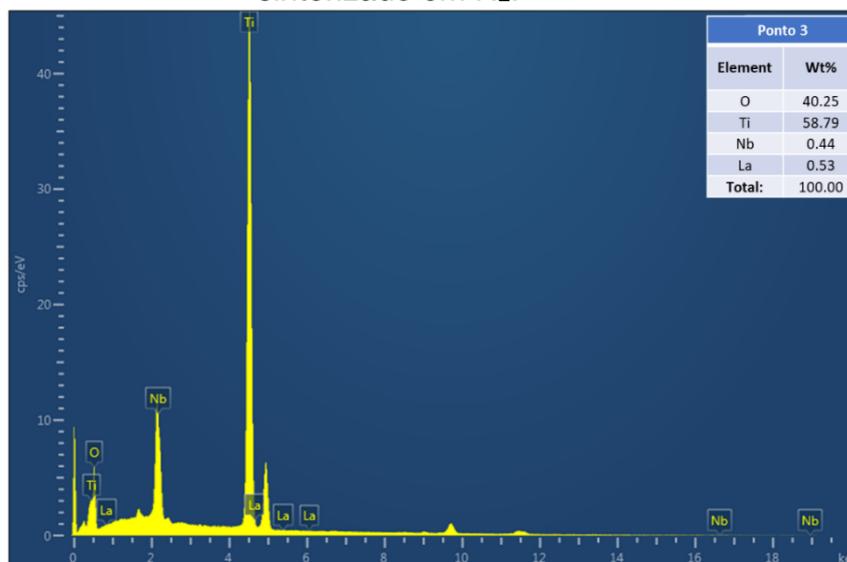
Fonte: Próprio Autor.

Figura 32 - Espectro EDS obtido no ponto 2 na amostra de $(\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2)$ sinterizado em N_2 .



Fonte: Próprio Autor.

Figura 33 - Espectro EDS obtido no ponto 3 na amostra de $(\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2)$ sinterizado em N_2 .



Fonte: Próprio Autor.

Alternativas para minimizar esse tipo de problema seria substituir o óxido de lantânio (La_2O_3) por outro óxido de estado de valência +3 com raio iônico próximo ao raio iônico do titânio, facilitando a entrada do átomo na rede cristalina do dióxido de titânio e evitando a formação de uma fase secundária. Outra proposta que alguns autores tem feito é utilizar a moagem de alta energia para tentar introduzir átomos volumosos em estruturas cristalinas com átomos menores (NAYAK et al., 2020).

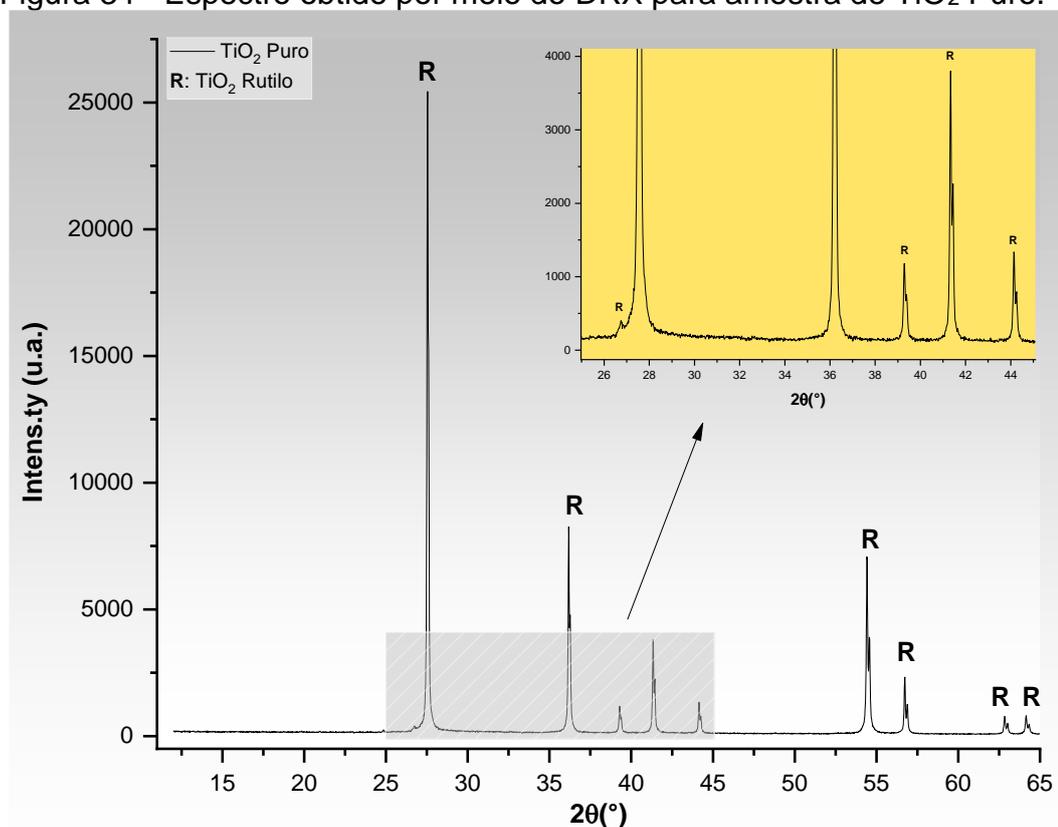
Além disso, para redução da porosidade e uma melhor densificação das amostras sinterizadas em N_2 , o ideal seria realizar um patamar de queima do material em 800°C por 60 minutos para degradação do PVA antes de atingir altas temperaturas próximas da temperatura de fusão, onde acontece a sinterização do material (DANIELA M. FERNANDES, ANA ADELINA W. HECHENLEITNER, 2009). Dessa forma, é provável obter melhores resultados morfológicos como também potencializaria os resultados elétricos.

7.4 Análise por difração de raios X

Medidas difração de raios X foram realizadas nas amostras sinterizadas e analisadas por meio do *software* Match! para identificar suas respectivas fases. Os difratogramas apresentam picos finos e intensos, o que significa que este material possui alto grau de cristalinidade.

De acordo com o espectro obtido na Figura 34 todos os picos apresentados são de apenas uma fase do TiO_2 rutilo, identificado pela ficha catalográfica 96-410-2356, pois a fase rutilo é dominante acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$ (FERREIRA, 2020).

Figura 34 - Espectro obtido por meio do DRX para amostra de TiO_2 Puro.



Fonte: Próprio Autor.

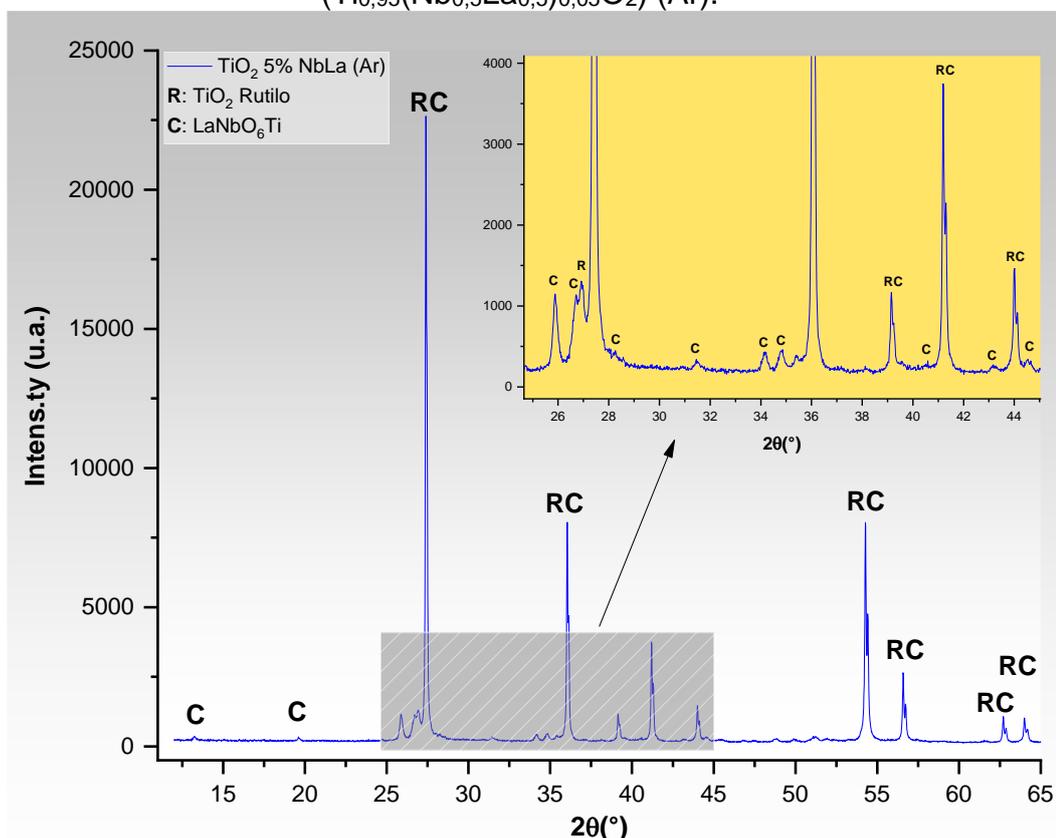
Para o espectro da Figura 35 obtido das amostras de $(\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2)$ sinterizadas em atmosfera de Ar, é possível observar além dos picos da fase principal de TiO_2 Rutilo, a formação de picos referentes a uma segunda fase de LaNbO_6Ti (ficha catalográfica 96-901-5574) que aparecem principalmente na faixa de 25 até 45° . Este resultado confirma a observação ao MEV de fase secundária.

A formação de fases secundárias geralmente se origina da segregação de dopantes ou impurezas. De acordo com o trabalho de (YAN et al., 2009) que estuda a fase secundária formada a partir da co-dopagem de $(\text{Nb}^{+5}$ e $\text{La}^{+3})$ no TiO_2 , a maioria dos íons Nb^{+5} é dissolvida na rede do TiO_2 e o restante do cátion Nb^{+5} segregado no contorno de grão das cerâmicas de TiO_2 .

No entanto, o cátion La^{+3} segrega no contorno de grão (YAN et al., 2009). Quando as concentrações de Nb^{+5} e La^{+3} no contorno de grão atingem o limite de solubilidade, ocorre a reação química $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{La}_2\text{O}_3 = 2\text{LaNbO}_4$ e então a segunda

fase LaNbO_4 é formada (YAN et al., 2009). Com o aumento da temperatura de sinterização próximas de 1400°C , produtos de reação são esperados entre LaNbO_4 e rutilo TiO_2 resultando na segunda fase LaNbTiO_6 (YAN et al., 2009).

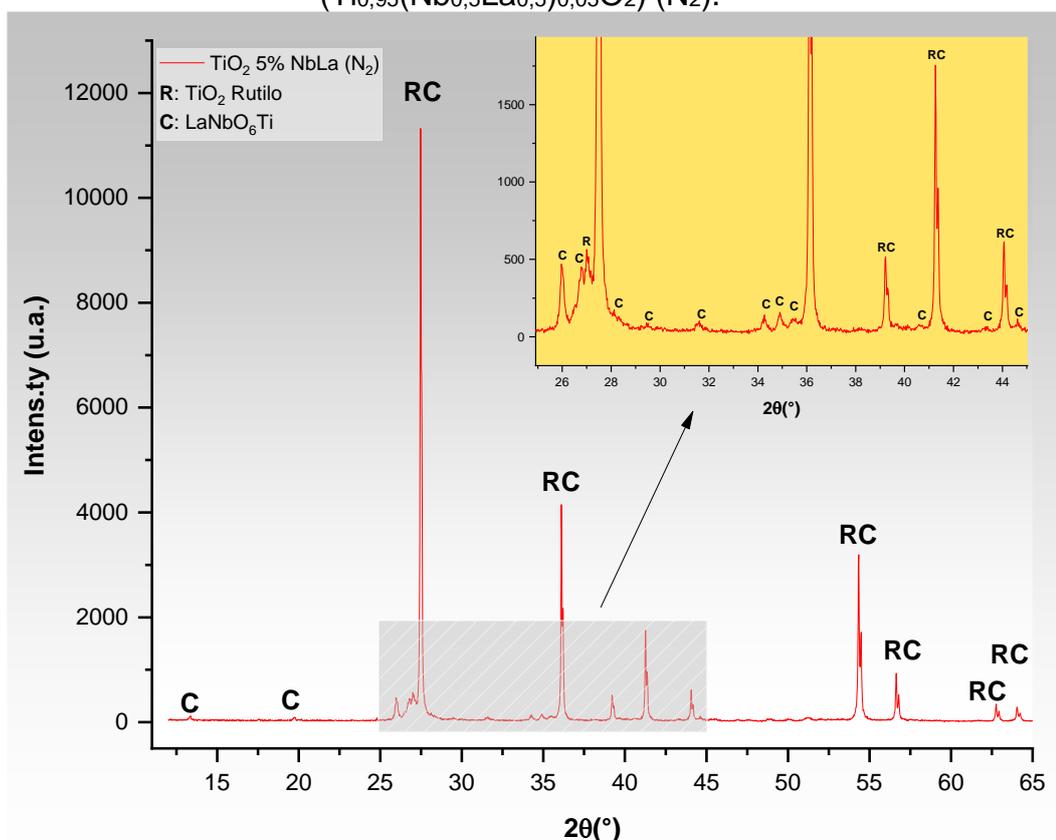
Figura 35 - Espectro obtido por meio do DRX para a amostra de $(\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2)$ (Ar).



Fonte: Próprio Autor.

A formação da fase secundária está ligada a regra de Hume-Rothery, como já discutido. Ao comparar os valores do raio iônico do Lantânio e Nióbio é possível inferir que o nióbio pode ter dopado em maior quantidade a rede cristalina do TiO_2 do que o Lantânio. A formação de fases secundárias também é observada em amostras sinterizadas em nitrogênio.

Figura 36 - Espectro obtido por meio do DRX para amostra de $(\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2)$ (N_2).



Fonte: Próprio Autor.

7.5 Espectroscopia Raman

As amostras foram analisadas por meio da espectroscopia Raman, e os dados tratados para formulação dos espectros Raman apresentados. Na Figura 37, os espectros raman apresentam ser característicos do TiO_2 rutilo segundo estudo de KHATUN et al., 2017).

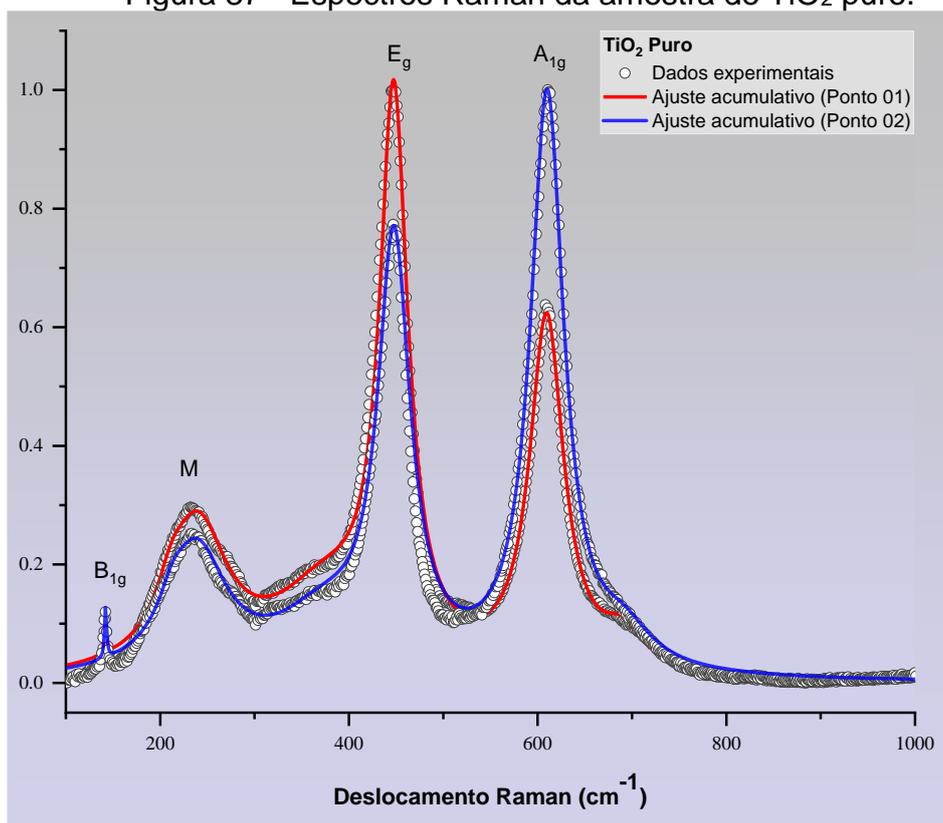
O TiO_2 rutilo tem duas unidades de fórmula que consistem em seis átomos por célula unitária (dois de Ti e quatro de O). O rutilo possui 15 modos ópticos ($1A_{1g}+1A_{2g}+1A_{2u}+1B_{1g}+1B_{2g}+2B_{1u}+1E_g+3E_u$), entretanto existem quatro modos ativos Raman (A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} e E_g) (PORTO; FLEURY; DAMEN, 1967). Para o TiO_2 rutilo, os modos ativos em Raman correspondem ao movimento do ânion (oxigênio) em relação ao cátion central (Ti) paralelo ao eixo c (E_g) ou perpendicular ao eixo c (B_{1g} e A_{1g}) (KHATUN et al., 2017).

De acordo com os dados experimentais, é possível observar três modos ativos Raman (A_{1g} , B_{1g} e E_g), espectro Ponto 1, 142 cm^{-1} (B_{1g}), 239 cm^{-1} (M), 447 cm^{-1}

(Eg), 609 cm⁻¹ (A1g) e o espectro Ponto 2, 142 cm⁻¹ (B1g), 238 cm⁻¹ (M), 447 (cm⁻¹ Eg), 609 cm⁻¹ (A1g) (Figura 37). O modo B_{2g} não foi encontrado nos resultados, é possível que isso seja resultado do modo de preparo das amostras, onde as mesmas tenham sido sinterizadas a temperaturas próximas da temperatura de fusão, diferente do que foi encontrado por (PORTO; FLEURY; DAMEN, 1967) que trabalhou com o TiO₂ rutilo em temperaturas mais baixas.

O modo multifonon (M) observado em torno de 239 cm⁻¹ é mais proeminente em materiais a granel do que em nanopartículas. De acordo com (KHATUN et al., 2017) o tamanho de partícula superior a 200 nm, é grande o suficiente para exibir propriedades de volume, que justificam a ocorrência do modo (M) nas amostras presentes. Como o material analisado neste trabalho possui tamanho na ordem de μm, é justificado a presença de um modo (M) em seus espectros.

Figura 37 - Espectros Raman da amostra de TiO₂ puro.



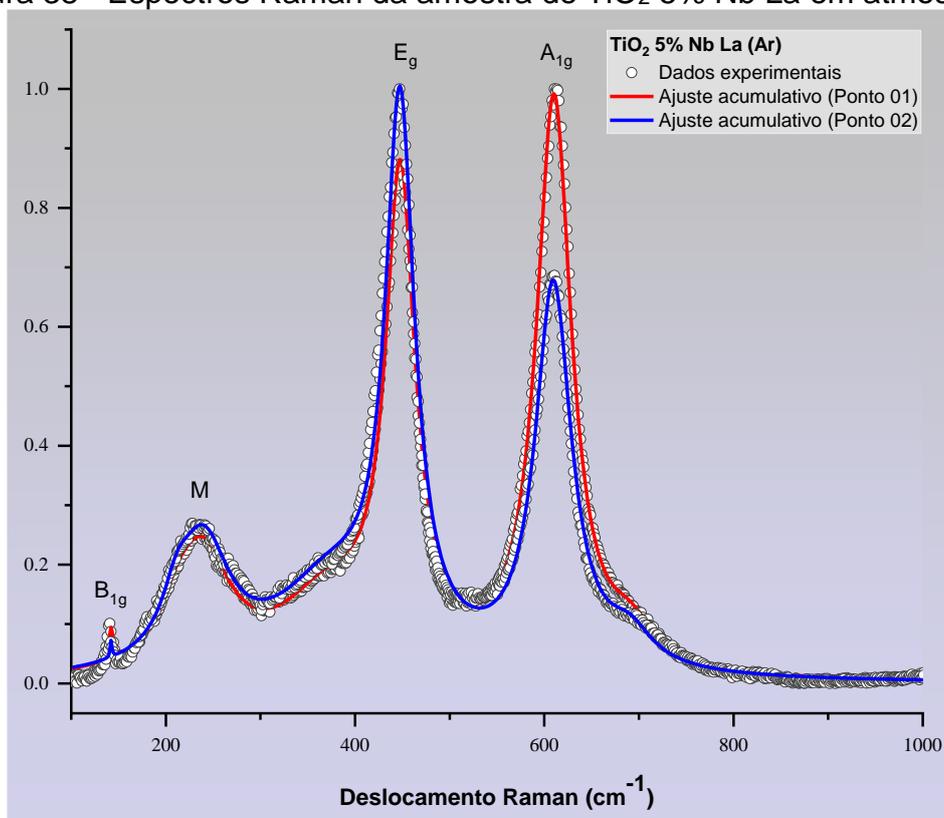
Fonte: Próprio Autor.

Embora vários autores tenham relatado o efeito Raman no TiO₂, não houve concordância entre eles quanto a frequência e simetrias dos fônons (PORTO; FLEURY; DAMEN, 1967). Outros três picos extra foi encontrado no ponto 01 (211, 374 e 690 cm⁻¹) e ponto 02 (212, 373 e 691 cm⁻¹) além dos quatro picos já discutidos acima de cada espectro (KHATUN et al., 2017).

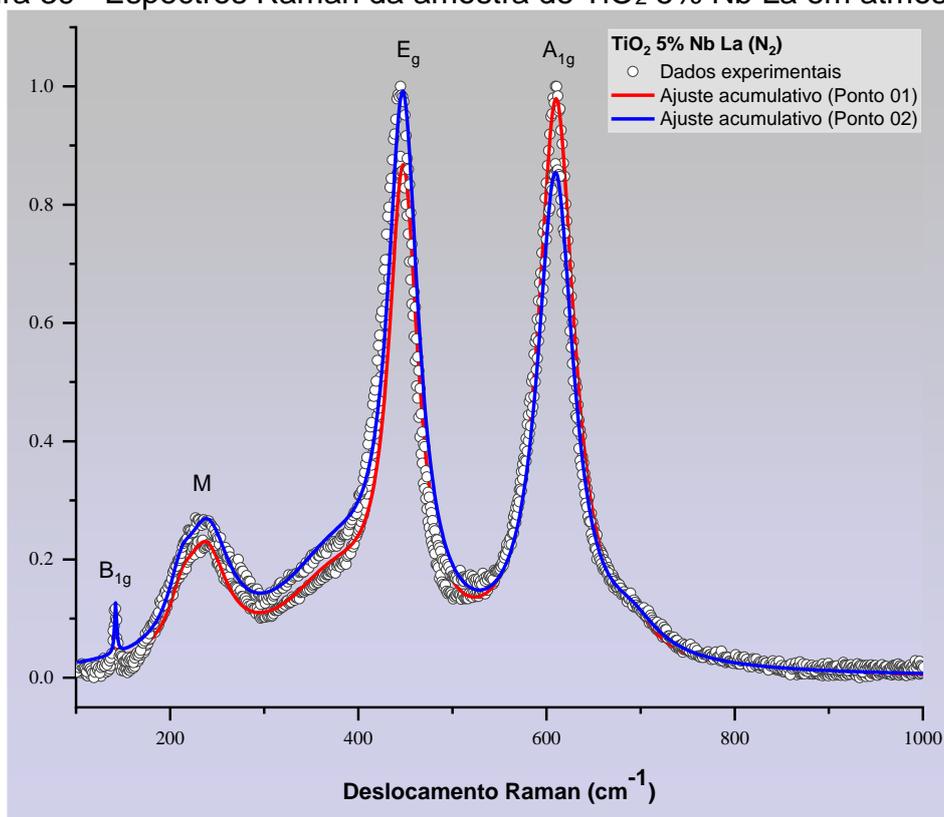
Os modos infravermelhos ocorrem em 183(Eu) e 388 cm^{-1} (Eu) para TiO_2 puro, que estão próximos dos modos encontrados na faixa de 211 a 374 cm^{-1} e os modos encontrados na faixa de 690 cm^{-1} pode ser atribuído por um processo de segunda ordem (KHATUN et al., 2017).

A figura 38, apresenta os espectros Raman da amostra de $(\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2)$ em atmosfera de ar, e a figura 39 os espectros da amostra de $(\text{Ti}_{0,95}(\text{Nb}_{0,5}\text{La}_{0,5})_{0,05}\text{O}_2)$ em atmosfera de N_2 . É possível observar os principais modos de vibração do TiO_2 rutilo em todos os espectros.

Figura 38 - Espectros Raman da amostra de TiO_2 5% Nb La em atmosfera de ar.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 39 - Espectros Raman da amostra de TiO₂ 5% Nb La em atmosfera de N₂.

Fonte: Próprio Autor.

Não foi observado a formação de nenhum pico extra decorrente da co-dopagem. Portanto, para comparação dos espectros de TiO₂ co-dopado em ar e N₂ com os espectros de TiO₂ puro, foi analisado a largura a meia altura dos picos (FWHM) (ver Tabela 5 a Tabela 8).

Tabela 5 - Tabela de diferença do FWHM dos espectros no Ponto 01.

TiO ₂ puro		TiO ₂ 5% Nb La (Ar)		Diferença
Ponto 01				
Modos (cm-1)	FWHM	Modos (cm-1)	FWHM	Δ
239,55	78,26	239,55	67,99	-10,27
374,83	135,11	374,83	145,33	10,22
690,09	54,63	690,09	59,34	4,71

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 6 - Tabela de diferença do FWHM dos espectros no Ponto 02.

TiO ₂ puro		TiO ₂ 5% Nb La (Ar)		Diferença
Ponto 02				
Modos (cm-1)	FWHM	Modos (cm-1)	FWHM	Δ
238,34	77,47	238,35	72,22	- 5,25
373,23	125,00	373,23	128,50	3,50
691,34	73,71	691,34	62,50	- 11,21

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 7 - Tabela de diferença do FWHM dos espectros no Ponto 01.

TiO ₂ puro		TiO ₂ 5% Nb La (N ₂)		Diferença
Ponto 01				
Modos (cm ⁻¹)	FWHM	Modos (cm ⁻¹)	FWHM	Δ
239,55	78,26	239,55	59,27	- 18,99
374,83	135,11	374,83	144,70	9,59
690,09	54,63	690,09	72,45	17,82

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 8 - Tabela de diferença do FWHM dos espectros no Ponto 02.

TiO ₂ puro		TiO ₂ 5% Nb La (N ₂)		Diferença
Ponto 02				
Modos (cm ⁻¹)	FWHM	Modos (cm ⁻¹)	FWHM	Δ
238,34	77,47	238,34	55,39	- 22,08
373,23	125,00	373,23	133,44	8,44
691,34	73,71	691,34	47,46	- 26,25

Fonte: Próprio Autor.

Ao realizar a comparação dos espectros da amostra de TiO₂ puro com os espectros da amostra de TiO₂ co-dopada em atmosfera de ar e N₂ foi observado variação na largura a meia altura.

Segundo (KHATUN et al., 2017) em sua pesquisa sobre o estudo da transição de fase anatase para rutilo devido a dopagem de vanádio no TiO₂, foi observado um aumento na largura a meia altura dos picos, com o aumento da substituição de TiO₂ por vanádio. O que sugere um aumento de diferença no FWHM com a substituição de TiO₂ por vanádio (KHATUN et al., 2017). Isso sugere que parte dos elementos de nióbio e lantânio podem ter co-dopado o TiO₂, e dessa forma representando a desarmonia encontrada na coluna Δ das tabelas apresentadas acima.

De acordo com os dados acima, o modo em torno de 690 cm⁻¹ sofreu grande interferência quando co-dopado. É observado também que os valores Δ na banda em torno de 690 cm⁻¹ aumentou em relação a amostra sinterizada em ar. O modo 690 cm⁻¹ é observado por (GUO et al., 2006) pela primeira vez no TiO₂ puro sinterizado em altas temperaturas, e não existe muitos relatos sobre esse pico em literaturas, atribuindo assim esse pico sendo formado por um processo de segunda ordem.

Desta forma, a espectroscopia Raman apresenta fortes indícios de que o material foi dopado com La e Nb. Vale ressaltar que os picos tiveram grande variação de intensidade nas amostras, o que não permite afirmar a existência ou não de fases secundárias observadas nos difratogramas de raios X.

7.6 Caracterização da permissividade elétrica

Para realizar análise eletromagnética, foi utilizado um analisador de impedância. Este equipamento impõe ondas eletromagnéticas na amostra, em uma determinada frequência e analisa a onda que é refletida para obter parâmetros dielétricos, como a permissividade dielétrica relativa e a tangente de perda.

Para respectiva análise a amostra foi transformada em um capacitor de placas paralelas. O capacitor foi confeccionado com duas placas paralelas de folhas de cobre auto-adesiva.

Figura 40 - Amostra metalizada pela folha de cobre auto-adesiva e com o conector SMA (*SubMiniature version A*) soldado.



Fonte: Próprio Autor.

Após análise o equipamento disponibiliza dados como a frequência, capacitância e a tangente de perda. A partir desses dados é possível estabelecer os valores de permissividade relativa.

$$\varepsilon = \frac{C \cdot d}{A} \quad \rightarrow \quad \varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (13)$$

ε → permissividade do meio;

ε_0 → permissividade do vácuo;

ε_r → Permissividade relativa;

C → Capacitância;/

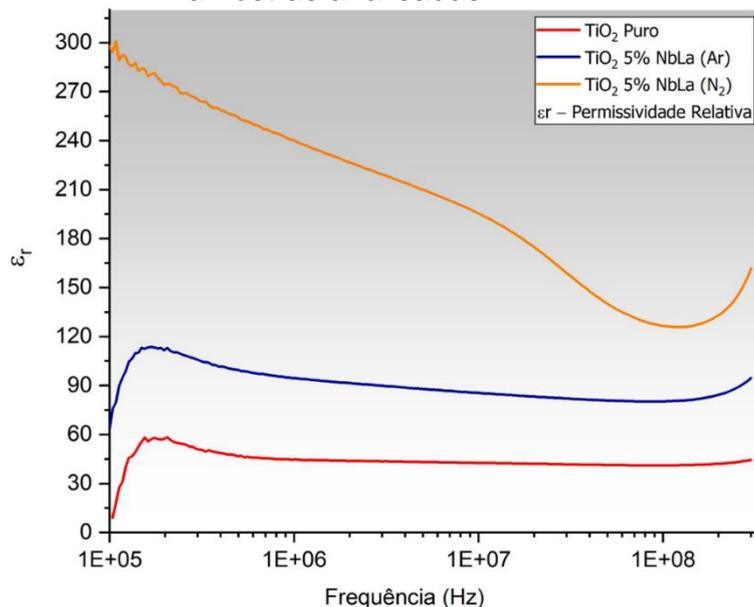
D → Distância entre as placas paralelas;

A → Área da superfície da amostra.

Após os cálculos é gerado um gráfico tal como apresentado na Figura 41 o qual mostra o valor da permissividade relativa em relação da frequência e a Figura 42, com

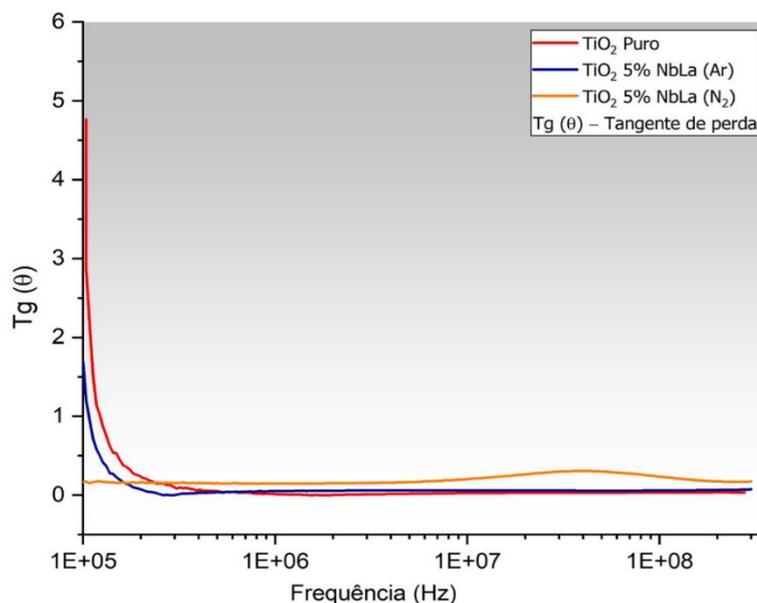
o gráfico da tangente de perda. A tabela 9 apresenta os valores de permissividade e tangente de perda para determinadas frequências.

Figura 41 - Gráfico da permissividade relativa em função da frequência para as amostras analisadas.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 42 - Gráfico da tangente de perda em função da frequência para as amostras analisadas.



Fonte: Próprio Autor.

Os valores de permissividade elétrica do TiO₂ Puro estão de acordo com o que foi encontrado por (FREITAS, 2020) que obteve os melhores resultados ($49,50 \sim \epsilon_r$ com frequência de 10^5 Hz) em uma sinterização de 12 horas em 1350°C em atmosfera

de ar. Já com a dopagem verificou-se que a permissividade, ao menos, dobrou confirmando a influência dos dopantes nas propriedades elétricas do material.

As amostras sinterizadas ao ar apresentaram uma permissividade de (101,74 ~ ϵ_r) na frequência de 10^5 Hz. Comparando com TiO_2 puro verifica-se que a tangente de perda apresentou valores da mesma ordem de grandeza.

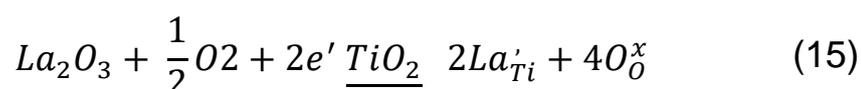
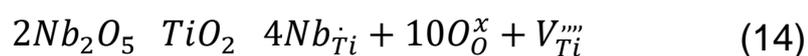
Entretanto, amostras sinterizadas em nitrogênio apresentaram uma permissividade cinco vezes maior que as amostras de TiO_2 puro (265,83 ~ ϵ_r) na frequência de 10^5 Hz. A tangente de perdas aumento em cerca de 10 vezes.

O fato de a tangente de perda ter aumentado em 10 vezes tem grandes chances de estar relacionado à grande quantidade de porosidade e área de interface pois a onda eletromagnética, ao encontrar um obstáculo, pode sofrer interferência, reflexão, transmissão e isto pode gerar perdas no processo.

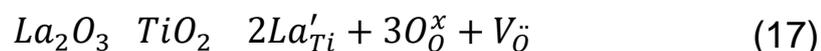
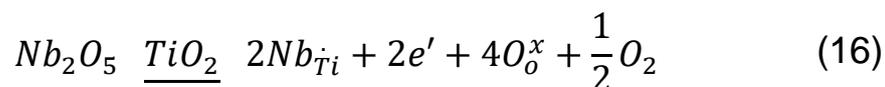
A questão que surge é porque as amostras sinterizadas em N_2 , apesar de terem muito mais poros, apresentaram permissividade cinco vezes maior que a do TiO_2 puro? Primeiramente apresentaremos estudos da literatura que falam sobre a origem da permissividade colossal e depois retornaremos com a hipótese a respeito de nosso trabalho.

A origem da permissividade colossal (PC) ainda não é completamente entendida (WANG et al., 2019). Alguns autores sugerem que a presença de defeitos pontuais tais como átomos substitucionais e vacâncias de oxigênio, chamados de defeitos de dipolo, são responsáveis pela PC. A polarização destes dipolos seria a responsável pela PC (SONG et al., 2020).

No sistema estudado na presente dissertação, as amostras co-dopadas com La e Nb sinterizadas ao ar, as reações mais prováveis de acontecerem durante o processo de sinterização são:



Enquanto que, para as amostras sinterizadas em atmosfera de nitrogênio as reações mais prováveis são:



Verifica-se que em atmosfera de oxigênio o defeito mais provável de ser formado são vacâncias de titânio. Enquanto que em atmosfera de nitrogênio os defeitos mais prováveis são elétrons e vacâncias de oxigênio. Sendo assim, tem-se como hipótese que a formação dos pares de defeitos elétron-vacância de oxigênio seja responsável pelo aumento de 5 vezes na permissividade do TiO₂ (SONG et al., 2020).

A PC provavelmente não foi obtida devida à evaporação descontrolada do PVA e consequente presença elevada de porosidade. A porosidade impede a interação de longo alcance dos dipolos e tem efeito deletérios nas propriedades dielétricas como mostrado por (FREITAS, 2020).

Tabela 9 - Valores de permissividade relativa e tangente de perda em função da frequência.

Frequência	Permissividade relativa		
	TiO ₂ Puro	TiO ₂ 5% NbLa (Ar)	TiO ₂ 5% NbLa (N ₂)
10 ⁵ Hz	48,58	101,74	265,83
10 ⁶ Hz	-	89,73	218,02
10 ⁷ Hz	-	95,01	157,94
10 ⁸ Hz	42,09	84,31	134,15
10 ⁹ Hz	42,67	-	-
Frequência	Tangente de Perda		
	TiO ₂ Puro	TiO ₂ 5% NbLa (Ar)	TiO ₂ 5% NbLa (N ₂)
10 ⁵ Hz	0,39	0,16	0,16
10 ⁶ Hz	-	0,06	0,16
10 ⁷ Hz	-	0,06	0,27
10 ⁸ Hz	0,03	0,06	0,19
10 ⁹ Hz	0,02	-	-

Fonte: Próprio Autor.

8. Conclusões e Perspectivas

O presente trabalho mostra a possibilidade de co-dopagem de TiO_2 com nióbio e lantânio para a produção de amostras com permissividade elétrica aprimorada.

Resultados Raman confirmam a co-dopagem enquanto que resultados de difração de raios X mostram que a co-dopagem não foi realizada em sua integralidade e ocorreu a formação de fases secundárias.

Os dopantes influenciaram diretamente na morfologia e propriedades elétricas das amostras. Ocorreu diminuição do tamanho de grão devido à co-dopagem. A permissividade elétrica do TiO_2 dobrou quando a co-dopagem com La e Nb ocorreu ao ar e aumentou 5 vezes quando a co-dopagem ocorreu em atmosfera de nitrogênio. A razão por trás disso provavelmente está ligada à formação de pares de defeitos vacâncias de oxigênio-elétrons. A permissividade colossal não foi obtida nas amostras sinterizadas em atmosfera de nitrogênio possivelmente devido à presença de porosidade excessiva originária da remoção não controlada do PVA.

9. Trabalhos publicados

Por meio de uma colaboração realizei junto com os demais autores a produção de um artigo sobre a avaliação estrutural, óptica e magnética de cerâmicas de BiFeO₃ modificadas com Co, Ni e Mn (SALES et al., 2021), que resultou em uma publicação na revista *Ceramics International*.

Minha contribuição principal foi na validação dos resultados de magnetização através de produção de amostras dopadas ou não para as medidas magnéticas. Participei dos cálculos estequiométricos, mistura de componentes, prensagem das amostras e sinterização das mesmas. O estudo contribuiu com a minha percepção em relação a produção prática de amostras, agregou conhecimento sobre a dopagem de materiais com outros elementos, e influenciou na minha bagagem de ensino acerca da influência da técnica de dopagem e sinterização por reação de estado sólido.

10. Referências

ALVES, L. M. **MATERIAIS CERÂMICOS: Uma Abordagem Moderna**. Curitiba: Universidade Federal De Ponta Grossa, Apostila, 2013.

BATISTA, A. B. **Eletrodeposição de hidroxiapatita com incorporação de nanocamadas de talco pedra-sabão obtidas por esfoliação em fase líquida**. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, Dissertação (Mestrado), 2019.

BUENO, B. M. P. **Influência da adição de partículas de carbeto de tungstênio na microestrutura de multicamadas de superligas de cobalto**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2019.

C. BARRY CARTER; NORTON, M. G. **Ceramic Materials Science and Engineering**. 1. ed. New York: Springer-Verlag, 2007.

CARMO, J. R. DO. **Síntese, caracterização microestrutural e elétrica de compostos cerâmicos à base de soluções sólidas de titanato de estrôncio, titanato de cálcio e óxido de ferro**. São Paulo: Universidade de São Paulo, Tese (Doutorado), 2011.

DANIELA M. FERNANDES, ANA ADELINA W. HECHENLEITNER, E. A. G. P. **ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO E DA MORFOLOGIA DE FILMES DE NANOCOMPÓSITOS DE PVA/ZNO**. v. 10º, 2009.

DISLICH, H. Sol-gel: Science, processes and products. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 80, n. 1–3, p. 115–121, 1986.

FERREIRA, M. P. **Preparação e caracterização estrutural de nanopartículas de TiO₂ dopado com Lantanídeos (Ti_{1-x}Gd_xO₂ e Ti_{1-x}La_xO₂) para aplicações fotocatalíticas**. [s.l.] Universidade Federal de Alfenas, 2020.

FREITAS, A. E. et al. Development and characterization of titanium dioxide ceramic substrates with high dielectric permittivities. **Materials**, v. 13, n. 2, 2020.

FREITAS, A. E. DE. **Desenvolvimento e caracterização de Substratos Cerâmicos de Dióxido de Titânio com Alta Permissividade para utilização em Antenas**. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP, Tese (Doutorado), 2020.

GENTILINI, J. C. **O Comportamento de Dielétricos na Presença de Campos Elétricos e a Sua Descrição em Termos da Função Resposta Dielétrica**. Pato Branco: Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Dissertação

(Mestrado), 2012.

GOBBO, L. DE A. **Aplicação da difração de Raios-x e método de Rietveld no estudo de cimento Portland**. São Paulo: Universidade de São Paulo, Tese (Doutorado), 2009.

GUERRA, J. DE L. S. **Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos**. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, Tese (Doutorado), 2005.

JUNIOR, W. A. **Síntese de nanopartículas de óxido de vanádio obtidas pela decomposição de peróxido**. São Carlos: Universidade de São Paulo, Tese (Doutorado), 2010.

KHATUN, N. et al. Anatase to rutile phase transition promoted by vanadium substitution in TiO₂: A structural, vibrational and optoelectronic study. **Ceramics International**, v. 43, n. 16, p. 14128–14134, 2017.

LAGE, V. M. DE A. **Preparação e caracterização de cerâmicas do sistema ZnO:Mn**. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, Tese (Doutorado), 2021.

LI, W. et al. Colossal permittivity of (Li, Nb) co-doped TiO₂ ceramics. **Ceramics International**, v. 45, n. 9, p. 11920–11926, 2019.

LUIZ, A. M. **Coleção Física 3 Eletromagnetismo, Teoria e problemas resolvidos**. 1. ed. [s.l: s.n.].

MARCOMINI, R. F.; DE SOUZA, D. M. P. F. Caracterização microestrutural de materiais cerâmicos utilizando o programa de processamento digital de imagens Image J. **Ceramica**, v. 57, n. 341, p. 100–105, maio 2011.

MOELLMANN, J. et al. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 24, n. 42, 2012.

MYKEYSIGHT. Impedance Measurement Handbook, A guide to measurement technology and techniques. . 2014.

NAYAK, B. B. et al. Influence of high energy milling on powder morphology and photoluminescence behavior of Eu-doped YBO₃ material. **Materials Chemistry and Physics**, v. 254, n. March, p. 123429, 2020.

NERIS, A. DE M. **Atividade fotocatalítica do TiO₂ e do sistema core-shell CoFe₂O₄@TiO₂ obtidos pelo método Pechini modificado**. João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, Dissertação (Mestrado), 2014.

PENG, Z. et al. Understanding the ultrahigh dielectric permittivity response in titanium dioxide ceramics. **Ceramics International**, v. 46, n. 2, p. 2545–2551, 2020.

PORTO, S. P. S.; FLEURY, P. A.; DAMEN, T. C. Raman spectra of TiO₂, MgF₂,

ZnF₂, FeF₂, and MnF₂. **Physical Review**, v. 154, n. 2, p. 522–526, 1967.

SALES, J. N. B. et al. Structural, optical, and magnetic evaluation of Co-, Ni-, and Mn-modified multiferroic BiFeO₃ ceramics. **Ceramics International**, n. May, 2021.

SALMAZO, L. O. **Materiais Dielétricos Correlação: Propriedades e Defeitos**. Presidente Prudente: Universidade Estadual Paulista, Apostila, 2006.

SANTANA, N. DA S. **Síntese, Caracterização e Estudo da Ferrita de Bismuto dopada com Cobalto e dopada com Níquel**. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, Dissertação (Mestrado), 2016.

SANTOS, A. V. P. DOS et al. **Síntese E Caracterização De Dióxido De Titânio Preparado Por Precipitação E Tratamento Hidrotérmico**. Congresso Brasileiro de Cerâmica. **Anais...**Curitiba - PR: 2012.

SANTOS, H. W. DOS. **Desenvolvimento de Antenas de Microfita Miniaturizadas com Polarização Circular para Sistemas de Comunicações sem Fio**. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Dissertação (Mestrado), 2016.

SILVA, M. C. et al. **Síntese por reação de combustão e caracterização de nanoferritas ni-zn: estudo dos combustíveis anilina, ácido cítrico e sua mistura**. 2012.

SILVEIRA, R. V. L. DA. **Um estudo teórico sobre o uso das antenas de microfita**. CONEDU - Congresso Nacional de Educação. **Anais...**Natal/RN: 2016.

SONG, Y. et al. Giant permittivity up to 100 MHz in La and Nb co-doped rutile TiO₂ ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 103, n. 8, p. 4313–4320, 2020.

SOUSA, V. C. et al. Cerâmicas eletrônicas à base de SnO₂ e TiO₂. **Cerâmica**, v. 2, n. 303, p. 136–143, 2001.

STIEGELSCHMITT, A. et al. Dielectric data of ceramic substrates at high frequencies. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 6, p. 1463–1466, 2004.

VLACK, L. H. VAN. **Princípios de ciência dos materiais**. [s.l: s.n.].

WANG, Y. et al. Colossal Permittivity Materials as Superior Dielectrics for Diverse Applications. v. 1808118, p. 1–27, 2019.

WILLIAM D. CALLISTER, J. D. G. R. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: John Wiley & Sons, 2012.

WYPYCH, A. et al. Dielectric properties and characterisation of titanium dioxide obtained by different chemistry methods. **Journal of Nanomaterials**, 2014.

YAN, J. et al. Second phases of (La,Nb)-Codoped TiO₂ varistor ceramic. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 152, p. 1–7, 2009.

YAN, M. F.; RHODES, W. W. Preparation and properties of TiO₂ varistors. **Applied Physics Letters**, v. 40, n. 6, p. 536–537, 1981.

YOSHITO, W. K. **Estudo de rotas de síntese e processamento cerâmico do compósito NiO-YSZ para aplicação como anodo em células a combustível do tipo óxido sólido**. São Paulo: Universidade de São Paulo, Tese (Doutorado), 2011.

YU, C. et al. Titanium Dioxide Engineered for Near-dispersionless High Terahertz Permittivity and Ultra-low-loss. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–9, 2017.

YU, Y.; LI, W. L.; FEI, W. D. High performance and colossal permittivity of (Nb+La) co-doped rutile TiO₂ ceramics induced by composition regulation. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 27, n. 2, p. 476–481, 2020.

ZHOU, D. et al. Sintering behavior and microwave dielectric properties of Bi₂O₃-ZnO-Nb₂O₅-based ceramics sintered under air and N₂ atmosphere. **Ceramics International**, v. 34, n. 4, p. 901–904, 2008.