

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DE MATERIAIS

GUILHERME BACCI

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE BaTiO_3 VIA
PROCESSO NÃO CONVENCIONAL DE LIOFILIZAÇÃO E SUA APLICAÇÃO COMO
SENSOR DE TEMPERATURA POSITIVA (PTC)

PONTA GROSSA
2011

GUILHERME BACCI

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE BaTiO_3 VIA
PROCESSO NÃO CONVENCIONAL DE LIOFILIZAÇÃO E SUA APLICAÇÃO COMO
SENSOR DE TEMPERATURA POSITIVA (PTC)

Dissertação de Mestrado apresentado para
obtenção do título de mestre na
Universidade Estadual de Ponta Grossa,
Área de Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sidnei A. Pianaro

Co-orientador: Prof. Dr. Alfredo J. Zara

PONTA GROSSA
2011

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

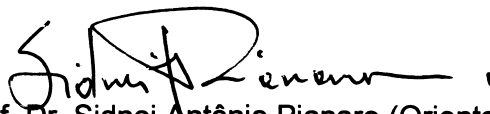
W836	Bacci, Guilherme Obtenção e caracterização de nanopartículas de BaTiO₃ via processo não convencional de liofilização e sua aplicação como sensor de temperatura positiva (PTC) / Guilherme Bacci. Ponta Grossa, 2011. 54 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais – Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa. Orientador: Prof. Dr. Sidnei A. Pianaro Coorientador: Prof. Dr. Alfredo José Zara. 1. Titanato de bário. 2. Liofilização. 3. PTC . 4. Método. I. Pianaro, Sidnei A. II. Zara, Alfredo José. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. IV. T. CDD: 620.11
------	---

GUILHERME BACCI

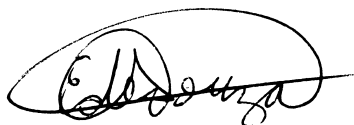
OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE BaTiO_3 VIA
PROCESSO NÃO CONVENCIONAL DE LIOFILIZAÇÃO E SUA APLICAÇÃO COMO
SENSOR DE TEMPERATURA POSITIVA (PTC)

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre na Universidade Estadual de
Ponta Grossa, Área de Engenharia e Ciência de Materiais.

Ponta Grossa, 28 de Novembro de 2011



Prof. Dr. Sidnei Antônio Pianaro (Orientador)
Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, Departamento de Engenharia e
Ciência de Materiais



Prof. Dr. Eder Carlos Ferreira de Souza
Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, Departamento de Química



Prof. Dr. Alfredo José Zara
Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, Departamento de Engenharia e
Ciência de Materiais

Dedico

Aos meus adoráveis pais, Sérgio e Fátima,

à minha irmã, Priscila.

Aos meus familiares queridos, Orides, Ueliton, Alessandra, Rodolfo, Caroline, Claudete,
Amanda, Vanderlei, Lucas, Gislaine, Clara e Lucas Junior.

Agradecimentos

As pessoas importantes e que contribuíram para a realização deste trabalho, quero expressar aos meus sinceros agradecimentos:

Principalmente a Deus por ter me proporcionado oportunidade e pela presença constante em todos os momentos da minha vida.

Ao meu orientador professor pós - Doutor Sidnei Antônio Pianaro agradeço por seus conselhos, advertências construtivas, a sua paciência e horas dedicadas as minhas dúvidas ao longo do programa de Pós Graduação.

Aos meus colegas do Programa pelo companheirismo durante o período de obtenção dos créditos e ao longo das pesquisas desenvolvidas, em especial, agradeço a Juliana, Siara, Juliano, Cristian, Edson, entre outros.

A todos os professores e funcionários do Programa de Pós-graduação que souberam transmitir seus conhecimentos para que eu pudesse adquirir as habilidades necessárias para desenvolver e concluir meu projeto.

Aos meus colegas que ganhei e que foram essenciais para minha obtenção dessa titulação, contribuindo com suas experiências e sabedorias, são eles: Douglas e Milton.

Ao meu co – orientador professor Doutor Afredo José Zara pela suas horas dedicadas no planejamento e execução de alguns objetos vitais para o sucesso do projeto, pelo positivismo, incentivo e persistência nas horas em que nada saía como o esperado.

Ao professor Doutor Sergio Mazureki pelas idéias e conselhos importantes durante o Programa.

Por fim, não menos importante, aos meus pais Sergio Bacci e Maria de Fátima R. Bacci que sempre acreditaram em mim e me deram todo o amor e apoio necessário para que tudo acontecesse no momento certo.

RESUMO

Ao longo dos anos, BaTiO_3 tem sido usado numa ampla variedade de aplicações na forma de vários tipos de cristais, estruturas cerâmicas, multicamadas e filmes finos. Recentemente, as técnicas utilizadas pra obtenção do BaTiO_3 são muito diversas e foram mencionadas em vários trabalhos. O método selecionado para síntese do BaTiO_3 neste trabalho foi o método não convencional chamado liofilização que, são pós obtidos na desidratação dos pós a baixas temperaturas. Foram produzidos pós nanoparticulados com fase pura a 700°C e caracterizados como sensores de temperatura com coeficiente positivo (PTC).

Palavras-chaves: Titanato de Bário. Liofilização. PTC. Método.

Abstract

Over the years, BaTiO_3 has been used in a wide variety of crystal types applications, ceramic structures, multilayer and thin films. Lately, the utilities techniques to obtain BaTiO_3 are so diversified and was cited in several works. The picked method for the synthesis of BaTiO_3 in this work was the non conventional method called freeze drying, which consist to obtain powders in low temperature. Nanoparticulated powders was produced with pure phase at 973K and characterized as positive temperature coefficient (PTC).

Keywords: Barium Titanate. Liofilization. PTC. Method.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	12
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1	BREVE HISTÓRIA SOBRE O BaTiO_3	13
3.2	ESTRUTURA CRISTALINA DO TITANATO DE BÁRIO	14
3.2.1	Estrutura perovskita	14
3.2.2	Fases Estruturais de Transição na Perovskita	15
3.3	MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO TITANATO DE BÁRIO	16
3.3.1	Método Convencional de Reação no Estado Sólido	17
3.3.2	Métodos Químicos para Síntese do Titanato de Bário	18
3.3.2.1	Método Sol-gel	18
3.3.2.2	Método Hidrotermal	19
3.3.2.3	Método de Co-precipitação	20
3.3.2.4	Síntese Mecanoquímica.....	21
3.4	APLICAÇÕES PARA O BaTiO_3	22
3.4.1	Classificação de Sensores	23
3.4.2	Titanato de Bário como Sensor de Temperatura	24
3.5	MECANISMO DE CONDUÇÃO – SEMICONDUTIVIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	27
3.5.1	Mecanismo de Condução para o BaTiO_3	27
4	MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1	PREPARAÇÃO DO ACETATO DE TITÂNIO	29
4.1.1	Método de Obtenção do BaTiO_3	30
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE BaTiO_3	31
4.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	31
4.2.2	Identificação das Fases	31

4.2.3	Caracterização Elétrica do Material	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	34
5.1.1	Características Físicas	34
5.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	34
5.3	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	40
5.3.1	Medidas Elétricas em Relação à Resistividade	40
5.3.2	Medida da Energia de Ativação (“Gap Energy”)	43
6	CONCLUSÃO	45
	REFERÊNCIAS	46

FIGURA 3.1 -	Estrutura cúbica do tipo perovskita ABO_3	14
FIGURA 3.2 -	Representação de quatro células unitárias, (a) cúbica, estável acima de 120°C , (b) tetragonal, estável entre 5°C até 120°C , (c) ortorrômbica, estável entre 5°C até -90°C e (d) romboédrica, estável abaixo de -90°C	12
FIGURA 3.3 -	Fase única de pós de BaTiO_3 calcinadas a 1300°C pelo método de reação de estado sólido.....	17
FIGURA 3.4 -	Micrografia obtidas por MRV de pós de BaTiO_3 preparadas pelo método (a) hidrotermal por microondas e (b) hidrotermal convencional	20
FIGURA 3.5 -	Classificação de sensores de acordo com sua principal operação	22
FIGURA 3.6 -	Curva característica da resistividade VS temperatura de um PTC industrial.....	24
FIGURA 3.7 -	Imagens em EFM com voltagem externa aplicada em amostras de BaTiO_3 com (a) 2V, (b) 4V, (c) 6V e (d) 8V.....	25
FIGURA 3.8 -	Micrografia da imagem obtida por AFM(1), imagem de EFM da mesma região sem aplicação de campo elétrico (2) e imagem de EFM da mesma região com 10 V (3)	26
FIGURA 4.1 -	Fluxograma da síntese do citrato de titânio	30
FIGURA 4.2 -	Fluxograma da síntese do titanato de bário	31
FIGURA 5.1 -	Difratograma das amostras de BaTiO_3 : amostras calcinadas a 700° e 900° e (b) 1100° , 1350°C e Aldrich.	33
FIGURA 5.2 -	Difratograma das amostras de BaTiO_3 : amostras calcinadas a 1100° , 1350°C e Aldrich.	34
FIGURA 5.3 -	Amostras de (a) citrato de titânio e (b) TiO_2	35
FIGURA 5.4 -	Amostragem de grãos de TiO_2 produzidos por liofilização calcinados a 1000°C ..	36

FIGURA 5.5 -	(A) Amostra de BaTiO_3 a 700°C e (B) amostra de BaTiO_3 a 900°C	36
FIGURA 5.6 -	(C) Amostra de BaTiO_3 a 700°C e (D) amostra de BaTiO_3 a 900°C	37
FIGURA 5.7 -	a) Amostras de BaTiO_3 a 1100°C e (b) 1350°C	37
FIGURA 5.8 -	Amostra industrial comparativa Aldrich	38
FIGURA 5.9 -	Imagens de MEV da pastilha de BaTiO_3 sinterizada a 1350°C em (1) elétrons de baixa energia e (2) elétrons retroespalhados	38
FIGURA 5.10	Imagens ampliadas de MEV da pastilha de BaTiO_3 (1) elétrons de baixa energia e (2) elétrons retroespalhados	39
FIGURA 5.11a	Mapeamento da figura 5.9: (a) região do bário, (b) do titânio	39
FIGURA 5.11b	Mapeamento da figura 5.9: (c) do nióbio e (d) do oxigênio	40
FIGURA 5.12a	Gráficos de Resistividade VS Temperatura de alguns trabalhos: (1) BaTiO_3 dopado com 0,5% em mol de Nb_2O_5 obtido por liofilização neste trabalho; (2) gráfico b BaTiO_3 dopado com Nb_2O_5	41
QUADRO 5.1	Processamentos não-convencionais de BaTiO_3	42
QUADRO 5.2	Descrições de Titanatos de Bário e suas respectivas Energias de Ativação	43
FIGURA 5.12b	Gráficos de resistência versus temperatura de alguns trabalhos: (3) BaTiO_3 dopado com 0,5% em mol de Nb_2O_5 obtido por liofilização neste trabalho; e (4) BaTiO_3 dopado com Nb_2O_5	44
FIGURA 5.13	Gráfico do cálculo da energia de ativação do BaTiO_3	44

1 INTRODUÇÃO

Ultimamente, a maior parte dos estudos científicos tem sido direcionados para obtenções e aplicações de nanopartículas. Os estudos variam de acordo com o composto, o método de obtenção e o tipo de aplicação final. As nanopartículas possuem muitas vantagens por serem geralmente partículas reativas, possuírem um alto grau de empacotamento e, conseqüentemente, uma alta densificação durante a sinterização. Possuem alta pureza e proporcionam produções de dispositivos eletrônicos pequenos, de alta qualidade e desempenho. Contribuem para modificação e/ou intensificação das propriedades físicas e químicas de dispositivos, sistemas de controle, etc..

Com relação ao composto titanato de bário (BaTiO_3) existem vários métodos de obtenção, por exemplo: método sol-gel, hidrotermal, co-precipitação, reação de estado sólido, entre outros. Portanto, de acordo com o tipo de partícula e aplicação final, o método de obtenção é selecionado conforme as necessidades, porém, alguns fatores como: custos de reagentes, temperatura de obtenção da fase, tempo de produção, etc. são essenciais para avaliar se o método empregado será ou não viável.

Por todas essas características das nanopartículas e levando em conta os cuidados necessários na escolha do método de obtenção do BaTiO_3 , de forma inovadora, este trabalho foi voltado a produção de nanopartículas de BaTiO_3 através do método não convencional denominado liofilização. Em poucas palavras, trata-se de obtenção de pós através de desidratações (sublimações à vácuo) a baixas temperaturas, onde material desenvolvido foi caracterizado eletricamente como sensor de temperatura positivo (PTC), cujo os resultados corroboraram com outros da literatura que empregaram métodos não-convencionais para obtenção deste titanato.

2 OBJETIVOS

- ❖ Aplicar o método não convencional de liofilização para obtenção de nanopartículas de BaTiO_3 .
- ❖ Caracterizar estruturalmente as nanopartículas obtidas em função da temperatura de calcinação.
- ❖ Avaliar as suas características elétricas de dispositivos preparados com as nanopartículas.
- ❖ Verificar sua possibilidade de aplicação como sensor de temperatura positiva (PTC).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BREVE HISTÓRIA SOBRE O BaTiO_3

O titanato de bário é o mais amplo material ferroelétrico usado, e mesmo depois de anos de sua descoberta ele continua sendo o capacitor cerâmico multicamadas mais importante [1]. O titanato de bário (BaTiO_3) foi descoberto durante a segunda Guerra Mundial entre 1941 e 1944 nos Estados Unidos, Rússia e Japão. No leste dos Estados Unidos as pesquisas foram aceleradas devido a guerra. Naquele tempo, a mica foi o material usado na maioria dos capacitores [2].

A corrida para entender a causa da anomalia dielétrica na cerâmica BaO-TiO_2 continuava. A descoberta da ferroeletricidade na cerâmica BaO-TiO_2 foi extremamente importante, como consequência demonstraram pela primeira vez que a ferroeletricidade poderia existir em materiais com óxidos simples e eles não precisariam sempre estar associados com uma ligação de hidrogênio. O BaTiO_3 apresenta estrutura perovskita baseada no mineral CaTiO_3 como previsto por *princípios químicos fundamentais de cristais* descritos muito antes por Goldschmidt, Goldschmidt em *Princípios Químicos Fundamentais de Cristais* no ano de 1926 [3]. A primeira descrição detalhada da estrutura cristalina do BaTiO_3 em alta temperatura na fase ferroelétrica foi proposta por Helen D. Megaw (1945) no Reino Unido e confirmada logo depois pelo trabalho de Miyake e Ueda (1946) apud Kishi, (2004) [4].

Ao longo dos anos, o BaTiO_3 tem sido usado numa ampla variedade de aplicações em vários tipos de cristais, estruturas cerâmicas, multicamadas e filmes finos [5]. A capacidade de usá-lo em diferentes aplicações é uma consequência de sua complexa ligação e as variações associadas com o fenômeno ferroelétrico. Como futuro-presente do BaTiO_3 , há nesse momento um grande interesse em pesquisas relacionadas com produção de nanopartículas para dielétricos multicamadas [6]. Esses estudos experimentais são de fundamental importância para entender os efeitos que controlam o fenômeno interfacial e superficial em grandes detalhes jamais antes citados na história do BaTiO_3 [7].

3.2 ESTRUTURA CRISTALINA DO TITANATO DE BÁRIO

3.2.1 Estrutura perovskita

A estrutura perovskita é característica de óxidos que possuem a fórmula cristalina designada por ABO_3 . O titanato de bário é um membro dessa família, essa estrutura leva esse nome por ser derivada do mineral $CaTiO_3$. Sua estrutura cristalina geral é cúbica, com o cátion A maior posicionado nos vértices das arestas da célula, o cátion B menor posicionado no centro da célula e o ânion, geralmente o oxigênio, no centro das faces célula cúbica, onde A é o cátion bivalente e B um cátion tetravalente.

O empacotamento geométrico dos íons na célula é de extrema importância para designar o tipo de estrutura. A estrutura perovskita pode ser considerada como uma armação octaédrica tri-dimensional (BO_6), mas também pode ser considerada com uma célula cúbica estreitamente arranjada entre os sítios A e O, com sítios B preenchendo as posições intersticiais. A célula unitária do tipo perovskita está disposta na figura 3.1. É possível verificar que o número de coordenação para o cátion A é 12 e para o cátion B é 6.

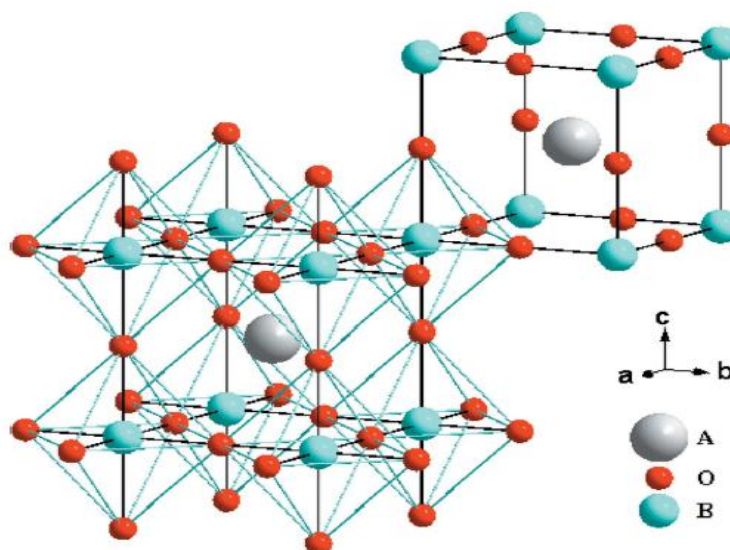


FIGURA 3.1 - Estrutura cúbica do tipo perovskita ABO_3 [8]

A família da perovskita inclui não apenas uma célula cúbica ideal, mas também é composta com estruturas a qual pode ser derivada de um ideal por meio de pequenas distorções na rede ou omissões de alguns átomos. Por exemplo, um grande número de fluoritas duplas, tais como: KMgF_3 , KZnF_3 e outras que também pertencem a família da perovskita [9].

3.2.2 Fases estruturais de transição na perovskita

O titanato de bário foi a primeira perovskita ferroelétrica encontrada. Essas propriedades ferroelétricas estão relacionadas com três séries de fases de transição das redes cristalinas. As transições são variadas de acordo com a temperatura que se encontra, essas transições de fases estão caracterizadas pela inclinação do octaedro TiO_6 . A fase ortorrômbica para tetragonal se dá em 1539°C e de tetragonal para cúbica em 1652°C para o CaTiO_3 [10], vale lembrar que são transições reversíveis. Para o BaTiO_3 , em torno de 120°C onde é considerado o ponto de Curie [11], uma transição de tetragonal para cúbica ocorre e, significa uma transição ferroelétrica para paraelétrica, ou seja, de condutora para isolante. De 5°C a fase é ortorrômbica até -90°C e, abaixo dessa temperatura a fase transita para romboédrica [12]. Abaixo segue a representação de quatro transições de fases descritas acima.

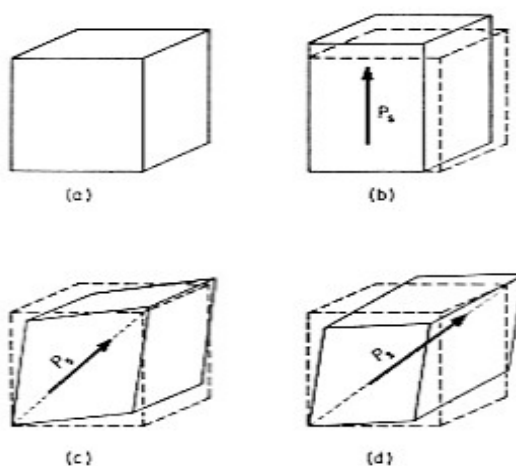


FIGURA 3.2 - Representação de quatro células unitárias, (a) cúbica, estável acima de 120°C , (b) tetragonal, estável entre 5°C até 120°C , (c) ortorrômbica, estável entre 5°C até -90°C e (d) romboédrica, estável abaixo de -90°C [13]

3.3 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO TITANATO DE BÁRIO

Recentemente, as técnicas utilizadas para obtenção do BaTiO_3 são muito diversas e foram mencionadas em vários trabalhos ao longo dos anos. O método selecionado para síntese do BaTiO_3 depende do custo mas, ainda mais importante, é a aplicação final. A qualidade do pó não é somente influenciada pelo caminho da síntese, mas também pelo óxido base que será utilizado.

Com a redução do tamanho dos dispositivos eletrônicos, a demanda por tamanhos de partículas menores com controle de sua morfologia e as características desejadas torna-se uma questão crítica [14]. O sucesso na síntese e na propriedade dielétrica do pó do titanato de bário depende da pureza e da estrutura cristalina formada na qual influenciam fortemente em suas propriedades finais [15]. Todas as técnicas para obtenção do BaTiO_3 possuem suas vantagens funcionais para propriedades requeridas. Segue agora alguns dos métodos de obtenção do titanato de bário mais trabalhados e publicados nos últimos tempos e alguns desses métodos serão comparados principalmente em tamanho de partícula e temperatura de obtenção da fase com o método utilizado nesse trabalho.

3.3.1 Método convencional de reação no estado sólido

Tradicionalmente, o titanato de bário é preparado pelo método convencional de misturas de óxidos, também chamada de reação no estado sólido devido à moagem da mistura direta de óxidos em proporções molares. A mistura é calcinada em temperaturas entre 900 e 1300°C [16-18].

Pós de titanato de bário preparados por reação no estado sólido são altamente aglomerados, com tamanhos de partículas próximos de 2 a 5 μm e alto conteúdo de impureza devido seus inerentes problemas, tais como, alta temperatura de reação, fases de interação sólida heterogenea, o qual resulta em pobres propriedades elétricas das cerâmicas pós sinterizadas [19]. Para eliminar esses problemas, muitos meios de sínteses de reação química via úmida foram desenvolvidos para gerar maior pureza e

homogeneidade tornando pós de BaTiO_3 mais reativos e podendo ser obtidos com temperatura mais baixas [20]. Abaixo segue a figura de pós de BaTiO_3 obtidos por reação no estado sólido com tamanhos de partículas entre 1 a $2\mu\text{m}$.

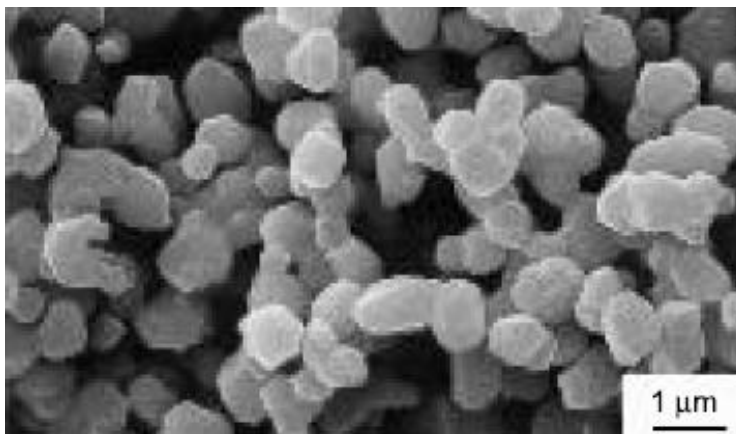


FIGURA 3.3 - Fase única de pós de BaTiO_3 calcinadas a 1300°C pelo método de reação de estado sólido [17]

3.3.2 Métodos químicos para síntese do titanato de bário

O uso de sínteses químicas tem crescido através de métodos como sol-gel, co-precipitação, hidrotermal e método dos precursores poliméricos. O avanço dos métodos químicos é a dispersão semi-atômica de componentes constituintes em um líquido precursor que facilita a síntese de pós com partículas submicrométricas, de alta pureza e obtenção com baixas temperaturas. As propriedades dos pós podem variar de acordo com os métodos utilizados.

3.3.2.1 Método Sol-Gel

O interesse no método sol-gel para obtenção de cerâmicas inorgânicas e materiais vítreos começaram em meados de 1800 com estudos de Ebelman [21] e Graham [22] em gel de sílica. O processo possui três métodos que são usados para descrevê-lo, são eles: 1º método, congelamento da solução com pós coloidais; 2º método, hidrólise e poli-condensação alcóxido e nitrato precursor seguidos por uma hiper secagem do gel; 3º método, hidrólise e poli-condensação de alcóxido precursores seguidos de envelhecimento e secagem sob atmosfera ambiente [23].

Sols são dispersões de partículas coloidais em um líquido. *Colóides* são partículas sólidas com diâmetros de 1-100nm [24]. Um *gel* é uma rede rígida interconectada com poros de dimensões micrométricas e cadeias poliméricas cujo comprimento é maior do que um micrômetro [23]. O termo “gel” abrange uma diversidade de combinações de substâncias que podem ser classificadas em quatro categorias como descritas por Flory [25]: 1ª categoria, estruturas lamelares bem ordenadas; 2ª categoria, redes poliméricas covalentes completamente desordenadas; 3ª categoria, redes poliméricas formadas através de aglomerações físicas, predominantemente desordenadas e 4ª categoria, estruturas particuladas desordenadas [26].

Na técnica de sol-gel as propriedades estruturais e elétricas do produto final estão fortemente ligadas com a natureza da solução precursora, condições de deposição e os substratos [27]. Recentemente, um processo de sol-precipitação foi desenvolvido. Este processo é semelhante ao método sol-gel, a vantagem desse processo é a não dependência do tratamento térmico dos produtos, tais como calcinação e recozimento devido ao aumento na homogeneidade dos cristais e crescimento dos mesmos. Entretanto, nanopartículas de um único cristal de BaTiO_3 podem ser obtidas diretamente em temperaturas abaixo de 80°C e condições fortemente alcalinas ao invés de um gel amorfo padrão freqüentemente formado no processo sol-gel [28].

3.3.2.2 Método Hidrotermal

O método hidrotermal é interessante por sintetizar os pós de titanato de bário, devido aos efeitos combinados de solventes, temperatura e pressão em equilíbrio com reação iônica que pode estabilizar os produtos desejáveis enquanto inibe a formação de produtos indesejáveis. A síntese hidrotermal também torna possível preparar pós de BaTiO_3 em apenas um passo do processo e não requer equipamentos elaborados ou reagentes de alto custo [29].

O método consiste de uma síntese de compostos em uma solução hidrotermal sob os efeitos de temperaturas (acima de 100 e abaixo de 350°C) e pressões (acima de 100MPa). Nesse método, sols de cerâmica (como descrito no método sol-gel) são produzidos por reações químicas em soluções aquosas ou organo-aquosas sob aplicações simultâneas de aquecimento e pressão de um alcalino ou ácido que tenha um efeito pseudo-catalítico sobre a reação [31-32].

Sínteses sob condições hidrotermais oferecem algumas vantagens significantes além de suas técnicas de síntese química. Primeiro, é fácil de controlar o tamanho de partícula e morfologia variando as condições de síntese. Segundo, muitos materiais podem ser sintetizados diretamente na fase cristalina desejada em baixa temperatura. Por último, a substância com um estado de oxidação elementar pode ser produzido uma vez que as partículas são produzidas em uma forma sol, onde o sol resultante pode ser utilizado diretamente em uma produção em corpos à verde usando pressão de infiltração ou extrusão [32-33].

Boulos et al [34] sintetizou pós de BaTiO_3 pelo método hidrotermal usando duas diferentes composições de partida - TiO_2 e TiCl_3 e para o bário foi usado o cloreto de bário ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A síntese foi realizada em duas temperaturas, a 150 e 250°C. Micrografias de SEM dos pós de BaTiO_3 mostraram grãos esféricos altamente cristalizados com tamanhos em torno de 40-70nm para amostras preparadas com TiCl_3 a 150°C e 80-120nm a 250°C. O tamanho médio dos pós obtidos para o TiO_2 foram de 40-70nm para as duas temperaturas.

Recentemente, um método hidrotermal utilizando microondas foi desenvolvido e tem mostrado algumas vantagens sobre o método convencional. O método é chamado de *método hidrotermal assistido por microondas* e umas das razões para os crescentes interesses em usarem as microondas para síntese de materiais cerâmicos são: redução de custo devido a rápida cinética (tempo e energia), rápido aquecimento interno e síntese de novos materiais [35].

A figura 3.4 logo abaixo mostra a micrografia obtida por MEV de pós de BaTiO_3 obtidos através do método hidrotermal convencional e por microondas, com tamanhos de partículas em torno de $0,2\mu\text{m}$ para ambos os métodos e sinterizados a 1150°C .

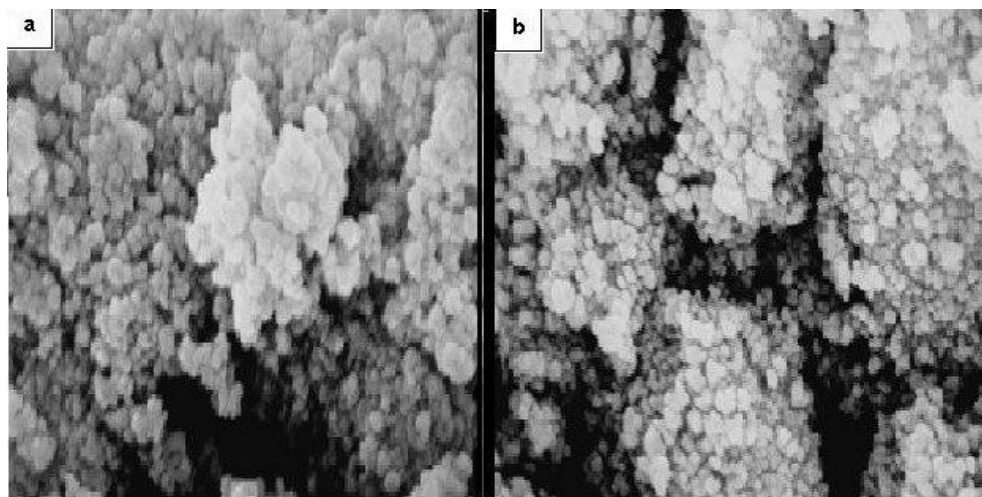


FIGURA 3.4 - Micrografia obtidas por MRV de pós de BaTiO_3 preparadas pelo método (a) hidrotermal por microondas e (b) hidrotermal convencional [36]

3.2.2.3 Método de Co-precipitação

O processo de co-precipitação é uma técnica amplamente estudada [37]. Este é um método simples e conveniente para alcançar homogeneidade química através de misturas de íons constituintes em nível molecular sob condições controladas. No caso da co-precipitação via oxalato, é difícil obter ótimas condições onde a precipitação de ambos os cátions Ba e Ti ocorra simultaneamente. Isso é devido ao titânio precipitar como oxalato de titanila em $\text{pH} \leq 2$ na presença de álcool e a precipitação do bário como BaC_2O_4 precisa de $\text{pH} \geq 4$. Então, na ordem de pH 2-4 o titânio forma espécies aniônicas solúveis como $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ afetando a estequiometria (Ba:Ti) durante a precipitação simultânea. Co-precipitação de bário e titânio na forma individual de oxalatos não tem recebido muita atenção [38]. Está relatado como um processo inovador de manusear condições químicas como o pH , concentração de reagentes, reação média, propriedades quelantes de ácido oxálico, complexação com íons metálicos e suas estabilidades, o qual faz com que seja possível co-precipitar simultânea e estequiometricamente Ba e Ti na forma de oxalato [39].

Em um estudo feito por Cheung et al [40] em que foram preparados pós de titanato de bário em três métodos diferentes: reação no estado sólido, sol-gel e co-precipitação, foram obtidos tamanhos de partículas de 20, 10 e 1,13µm, respectivamente.

3.2.2.4 Síntese Mecanoquímica

Ativação mecânica é um método muito efetivo para obter um sistema altamente dispersivo devido à ação mecânica do campo de tensão formado em sólidos durante o processo de moagem [41]. Durante a moagem, o aquecimento é realizado, novas superfícies e diferentes defeitos no cristal são formados e uma reação no estado sólido é inicializada. A energia de deformação acumulada é a chave para entender o caminho de mudanças irreversíveis da estrutura cristalina e conseqüentemente a microestrutura e nas causas das mudanças nas propriedades dos materiais [42].

A síntese mecanoquímica do titanato de bário tem sido assunto de pesquisas de muitos autores. Stojanovic et al [43] preparou pós de BaTiO₃ começando de óxido de bário (BaO) obtido por tratamento térmico do BaCO₃ de acordo com a equação de reação (1) a 900°C por 4 horas e óxido de titânio (TiO₂) na forma de cristal. Ativação mecanoquímica foi realizada em um moinho de bolas planetário em atmosfera normal por 4 horas, usando um frasco pequeno de óxido de zircônio e bolas de óxido de zircônio para moagem. Os autores identificaram um forte aglomerado de pós em vários tamanhos e morfologia após a moagem, com grãos de aproximadamente 20-50nm.



Utilizando-se tratamento mecânico de pós cerâmicos é possível obter pós nano-estruturados de óxidos e compostos de tamanhos nanométricos. Esse método pode ser muito bem empregado para aplicações industriais [44].

3.4 APLICAÇÕES PARA O BATIO_3

A facilidade para utilizá-lo em várias aplicações é uma consequência de seu complexo acoplamento e as várias interações associadas com o fenômeno ferroelétrico [44,45].

3.4.1 Classificação de Sensores

Sensores podem ser classificados do ponto de vista de suas principais conversões (os efeitos físicos ou químicos sobre a base dos quais eles operam), seus propósitos, o tipo de saída de sinais, os materiais e a tecnologia de sua produção [46]. A classificação de sensores de acordo com as suas principais operações é mostrada na figura 3.5 [47]. Eles podem ser divididos em suas propriedades física e/ou química.

Os sensores físicos empregam efeitos físicos: piezoelétrico, ionizante, termoeelétrico, fotoelétrico, eletromagnético, etc. [48]. Os sensores químicos resultam de adsorção química, reações eletroquímicas, etc.. As respostas físicas ou químicas dos sensores são convertidas em sinais elétricos. Há sensores que não podem ser classificados em qualquer dos dois tipos. A maioria dos sensores opera na base dos princípios físicos. Sensores químicos apresentam maiores problemas quanto à confiabilidade, possibilidade de produção em massa, preço, etc. [49,50]. Muitas dessas dificuldades estão sendo superadas e os sensores químicos estão encontrando uma maior aplicação.

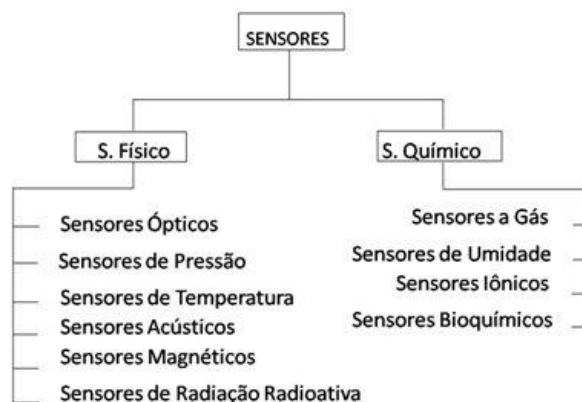


FIGURA 3.5 - Classificação de sensores de acordo com sua principal operação

As possíveis aplicações de alguns sensores e suas principais operações são apresentadas na tabela 3.1 [51].

TABELA 3.1 - Sensores E Suas Possibilidades De Aplicações.

Tipo de Sensor	Princípio de Operação	Quantidade a ser Medida (Não- Elétrica)
Termistor (NTC e PTC), sensor semicondutor	Mudança na resistência elétrica	Força, massa, pressão, aceleração, temperatura, umidade, gás.
Sensor de capacitância	Mudança na capacitância	Força, massa, pressão, aceleração, área plana, umidade.
Sensor Indutivo	Mudança na indutância	Força, massa, pressão, aceleração, número de revoluções, torque, campo magnético.
Sensor Hall	Efeito Hall	Ângulo, número de revoluções, força, campo magnético.
Sensor Piezoelétrico, sensor ultrassônico	Efeito piezoelétrico	Pressão, aceleração, distância.
Sensor piroelétrico	Efeito piroelétrico	Fumaça, fogo, distribuição térmica.
Sensor eletro-óptico	Efeito eletro-óptico	Radiação, ângulo, número de revoluções, deslocamento, torque

Adaptada de JONA, F. Ferroelectric crystals. Engineering technology & Applied sciences, Philadelphia, n. 1, p. 14, jan. 1987.

3.4.2 Titanato de bário como sensor de temperatura (PTC)

Os termistores são dispositivos termoeletrônicos cuja variação da resistência é sensível ao mínimo aumento de temperatura. Sua função é alterar o valor da resistência elétrica quando ocorre uma pequena mudança na temperatura.

Os termistores do tipo PTC diferem em muitos aspectos dos termistores do tipo NTC. A resistência de um PTC aumenta com a temperatura, enquanto no NTC a resistência diminui com o aumento da temperatura, porém, somente em um intervalo limitado, o qual ocorre próximo a uma transição de fase. A variação da resistência é muito grande nestas temperaturas devido aos efeitos do contorno de grão [52]. A figura 3.6 mostra a curva resistividade versus temperatura de um termistor do tipo PTC de BaTiO_3 puro.

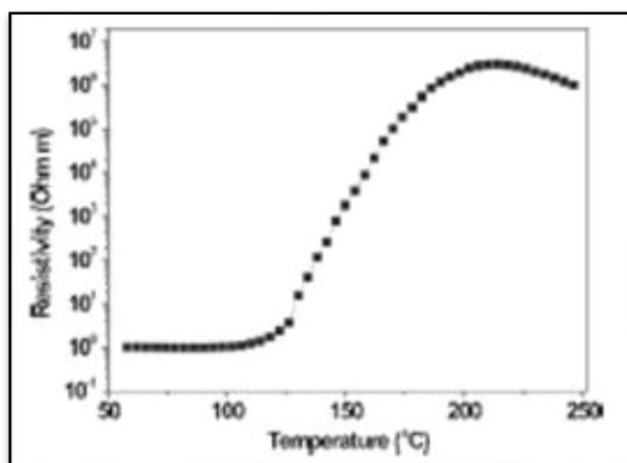


FIGURA 3.6 - Curva característica da resistividade VS temperatura de um PTC industrial [53]

Nas regiões dos contornos de grãos é formada uma camada resistiva que envolve os grãos semicondutores e isso resulta na criação de barreiras de potencial devido ao desbalanceamento dos níveis de Fermi. Cargas espaciais superficiais surgem nas vizinhanças dos contornos de grãos devido ao fluxo de elétrons provenientes do interior dos grãos em direção aos contornos [54]. Durante o resfriamento da amostra a partir de tratamento em altas temperaturas, em atmosferas oxidantes ou a baixas taxas de resfriamento, ocorre a segregação de doadores e aceitadores para juntos das regiões de contornos de grãos. Na figura 3.7 é possível analisar as barreiras de

potencial sendo preenchidas pelos portadores de cargas nos contornos de grãos através de uma diferença de potencial progressiva de 2 até 8 V.

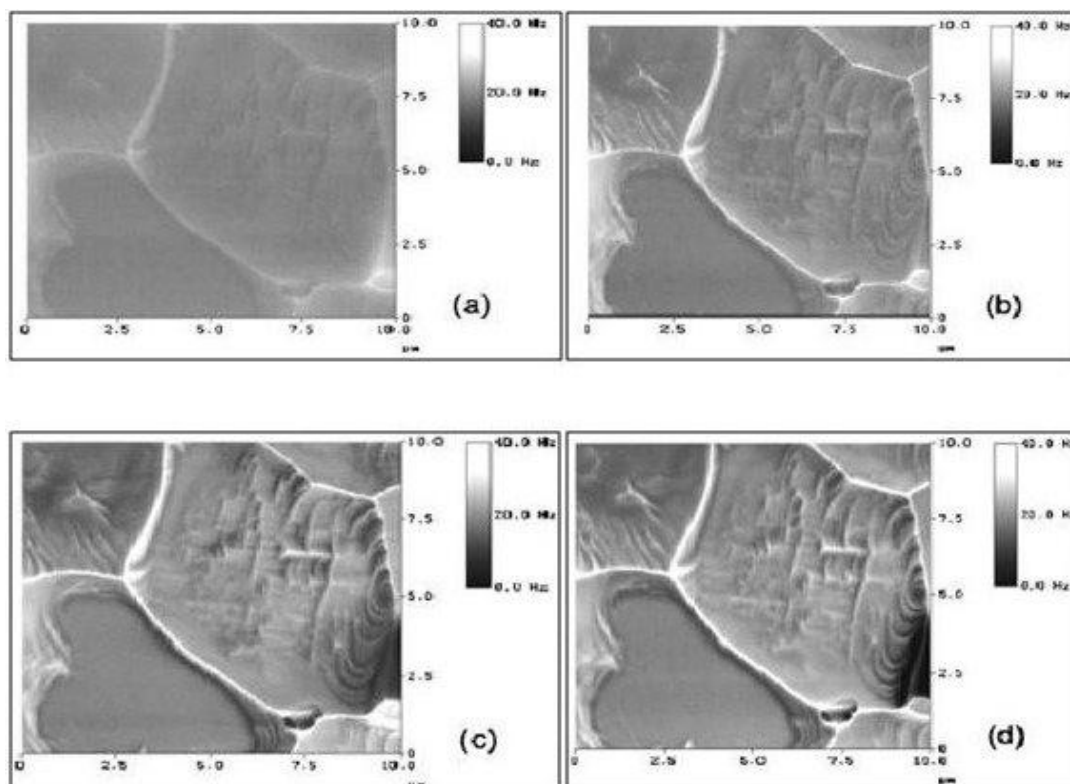


FIGURA 3.7 - Imagens em EFM com voltagem externa aplicada em amostras de BaTiO_3 com (a) 2V, (b) 4V, (c) 6V e (d) 8V [53].

Segundo Mancini et al [54], as imagens foram invertidas em relação ao eixo Z pra obter uma melhor visualização das barreiras sob operação do eixo-z. O sinal dos picos do gradiente do campo elétrico observados nas áreas resistivas (ao longo do eixo negativo de z) permitiu a eles concluir que o sinal do estado de superfície é predominantemente negativo.

As seqüências de imagens indicam claramente uma forte dependência da altura das barreiras no campo aplicado, enquanto que a espessura varia somente em uma estreita faixa em escala nanométrica com o aumento do campo. As características do campo elétrico no contorno de grão se tornam mais evidentes com a interação atrativa entre a ponta da sonda (sem aplicação de voltagem) e o aumento do contorno de grão. Essa atração com a superfície da amostra é elevada a um aumento na voltagem externa de 0 V a 10 V, como mostra a figura 3.8.

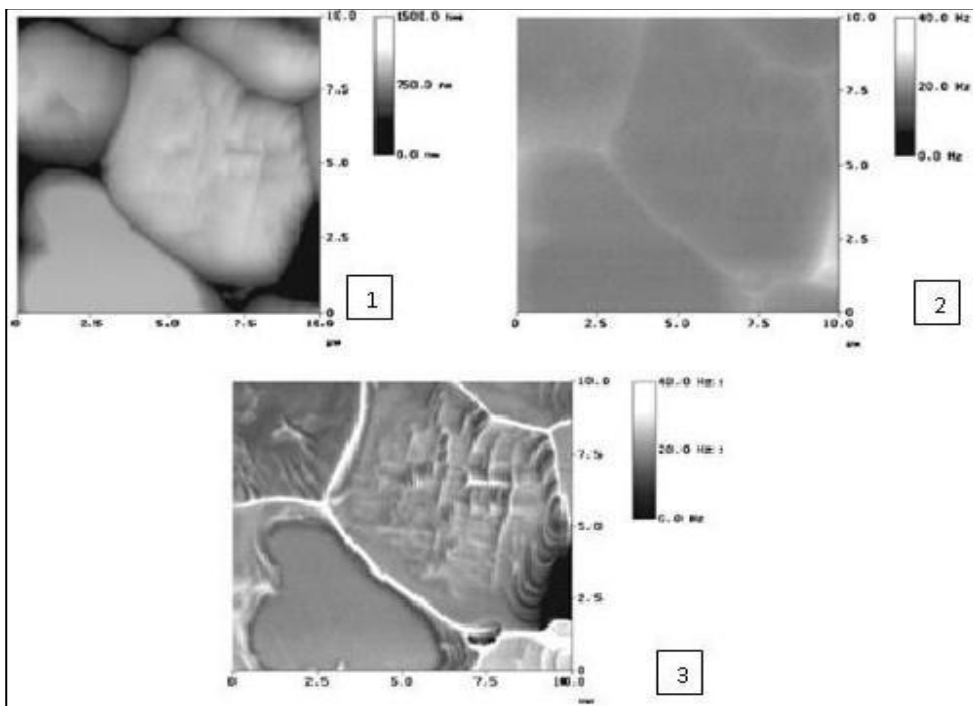


FIGURA 3.8 - Micrografia da imagem obtida por AFM(1), imagem de EFM da mesma região sem aplicação de campo elétrico (2) e imagem de EFM da mesma região com 10 V (3) [53].

A densidade de estados aceitadores presentes juntamente à camada resistiva depende fortemente de parâmetros de processamento, tais como pressão parcial de oxigênio, temperaturas de sinterização e de tratamento térmico, taxas de resfriamento e concentrações de dopantes, além de outros fatores cinéticos [54].

As altas temperaturas ($T > T_c$) e o aumento da barreira de potencial previnem o fluxo de portadores de carga e explicam a alta resistividade observada acima da temperatura de transição ferroelétrica. Para $T < T_c$, a barreira é total ou parcialmente neutralizada pela polarização dos contornos relativa à fase ferroelétrica do material. T_c é a chamada Temperatura de Curie que significa a temperatura na qual o material perde suas características ferroelétricas, onde a base para a existência de ferroeletricidade reside sobre considerações estruturais (simetria) [55]. Este assunto será aprofundado no próximo item deste trabalho.

As principais aplicações do termistor do tipo PTC são em elementos associados de proteção (proteção de motores e circuitos elétricos, interruptores térmicos para a

proteção de sistemas), acionadores de mecanismos e sensores de temperatura (principalmente em condicionadores de ar, frigoríficos, congeladores, desumidificadores, aquecedores, cafeteiras, portas de fornos e termostatos). São também utilizados como compensadores de temperatura para transistores, na proteção contra aquecimento excessivo de conversores de frequência e leitores de todos os tipos [56].

3.5 MECANISMO DE CONDUÇÃO - SEMICONDUTIVIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

A abordagem apresentada neste item está relacionada com um tipo específico de semicondutores que são os semicondutores extrínsecos (dopados), e sua relação da variação da condutividade ou resistividade ($\sigma=1/\rho$) em função da variação da temperatura [57].

3.5.1 Mecanismo de condução para o BaTiO_3

Titanatos de bário podem ser considerados semicondutores do tipo extrínsecos que variam sua resistividade em função da temperatura. Normalmente seus dopantes são: La_2O_3 , Sb_2O_3 , Nb_2O_5 e óxidos terras raras. A resistividade a temperatura ambiente de 10 a 100 ohms-cm aumenta de 3 a 7 ordens de magnitude dentro de um intervalo de temperatura de 20-30°C em torno da temperatura de Curie [58]. O efeito é observado comumente em policristalinos e acredita-se que é originado por uma junção semicondutor-isolante-semicondutor formada nos contornos de grão. Uma teoria baseada nessas formações de camadas de barreiras nos contornos de grão foram inicialmente propostas por Heywangy [59] em 1961.

Desde então o fenômeno tem sido exaustivamente investigado por muitos trabalhos para estudar as estruturas de defeitos do BaTiO_3 [60] e os efeitos das condições de sinterização [60,61], porosidade [62], e outros parâmetros no efeito PTC. Há sem dúvida, relações entre as interfaces dos contornos de grão e as interfaces de eletrodo no mecanismo de transporte elétrico.

Como mencionado, uma das teorias mais reconhecidas para explicar a estrutura elétrica do contorno de grão é o modelo de Heywangy [63]. O modelo é baseado na formação de uma barreira potencial no contorno de grão. Esse modelo tem sido estendido por Jonker [64], que levou em conta a influência da polarização na resistividade acima do ponto de Curie. Então, esse modelo é denominado modelo Heywangy-Jonker. Ele assume a formação de camadas bidimensionais ao longo do contorno de grão do BaTiO₃, e essas camadas exibem diferentes propriedades elétricas do que as da fase principal. Essa explicação é baseada na presença de estados receptores nos contornos de grão, o qual causa uma barreira potencial como resultado de um "aumento" na banda de condução na camada de depleção [64]. De acordo com o modelo de Heywang a altura da barreira é dada por:

$$(T) = e.N_e^2 / (8\varepsilon_0.\varepsilon_r.N) \quad (2)$$

onde T é a temperatura absoluta (K), e a carga eletrônica, ε_0 é a permissividade no vácuo e ε_r a permissividade relativa do BaTiO₃ dentro da camada do contorno de grão, N a concentração de doadores na amostra, N_e concentração de estados aceitadores ocupados dependentes da temperatura. Baseados nas estatísticas de Fermi-Dirac podemos determinar N_e por:

$$N_e = N_s / (1 + \exp(E_F + (T) - E_s / kT)) \quad (3)$$

onde , N_s denota a densidade de estados aceitadores, E_s a energia de estados de superfície em relação a superfície inferior das bandas de condução, k a constante de Boltzmann, T a temperatura (K) E_F os níveis de Fermi e N_c a condução de elétrons, $N_c = 1,56 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ (igual para densidade do Ti).

A resistividade efetiva das cerâmicas assume a forma:

$$\rho = \rho_g [1 + (bkt/d). \exp (e/kT)] \quad (4)$$

onde $b=N_e / 2N$ é a espessura efetiva da região do contorno de grão, ρ_g é a resistividade do grão. Usando as seguintes equações:

$$\varepsilon_m = \varepsilon_r (d/2b) e, \quad (5)$$

$$b = N_e / (2N) \quad (6)$$

a altura da barreira está relacionada com a medida da constante dielétrica de acordo com:

$$e = e \cdot d \cdot N_e / 8 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_m \quad (7)$$

onde ϵ é a medida da constante dielétrica.

De acordo com Jonker [65], a redução da altura da barreira acima de T_c é explicada por assumir a compensação da camada da superfície ao longo das diferentes direções dos domínios ferroelétricos em ambos os lados do contorno de grão. A carga da superfície na camada do contorno de grão é compensada pela carga relativa para a componente ferroelétrica.

Portanto, a explicação para estas descobertas pode estar relacionada com a transição ferroelétrica-paraelétrica e o efeito de contorno de barreira. Em temperaturas entre o ponto de Curie e a temperatura de resistividade máxima, a transição de fase ferroelétrica e paraelétrica é produzida. Neste caso, o mecanismo de condução é governado por esta transição de fase e, como uma consequência, o perfil perfeito de doador não tem um efeito relevante. Entretanto, quando a temperatura aumenta, a amostra está em um estado paraelétrico e a barreira intergranular controla o processo de condução.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARAÇÃO DO CITRATO DE TITÂNIO

A solução base para a obtenção do citrato de titânio foi preparada através da adição de 3 moles de ácido cítrico monohidratado ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) 99,5% PA (Quimex) para 1mol de isopropóxido de titânio IV ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$) 98% PA (Acros) [66], posteriormente foi feita a nebulização direta da solução de citrato com o auxílio de um nebulizador de vidro em um recipiente com nitrogênio líquido. Posteriormente, a solução

congelada foi depositada em frascos e colocada no liofilizador de acordo com o fluxograma da figura 4.1.

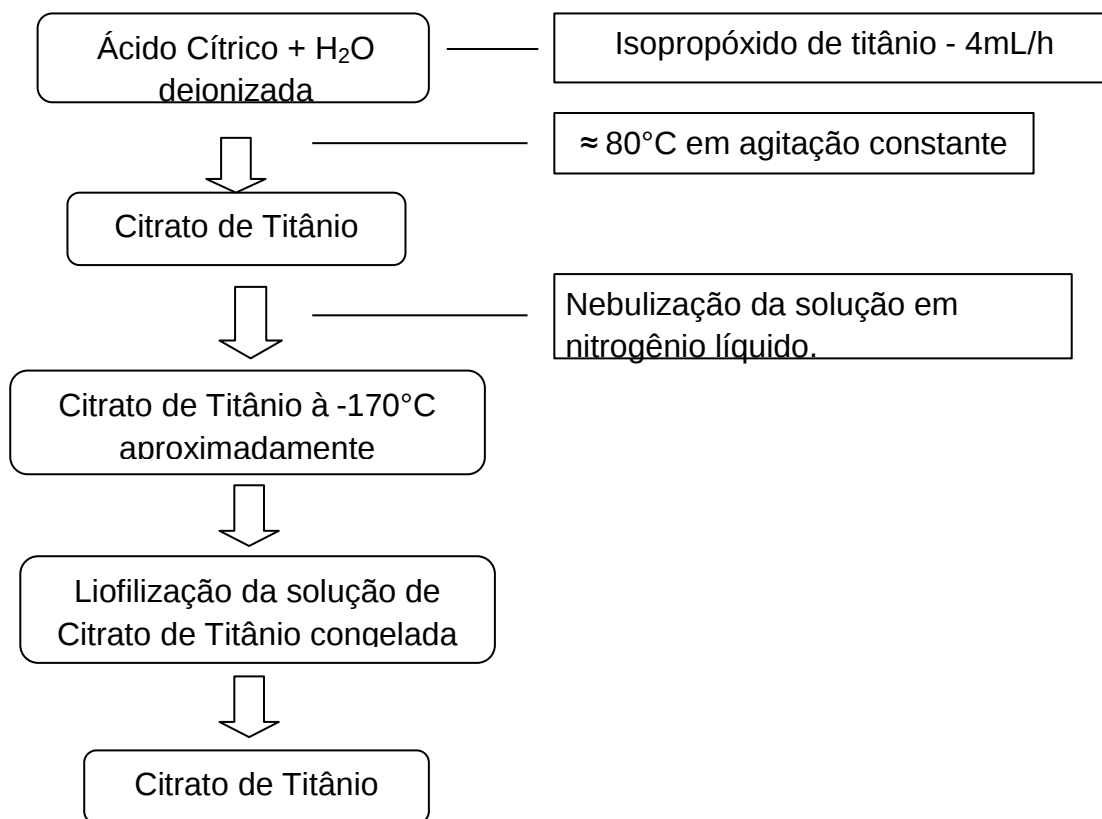


FIGURA 4.1 - Fluxograma da síntese do citrato de titânio
Fonte: O autor

4.1.1 Método de obtenção do BaTiO₃

Para que fosse possível calcular a equivalência em g/mol do sal de citrato de titânio em relação à quantidade formada em gramas de TiO₂ foram calcinados 52,65g de citrato de titânio a 900°C sendo obtido um rendimento de 3,571g de TiO₂. Com isso foi possível encontrar a quantidade exata em gramas de citrato de titânio e estipular em uma proporção de 1:1 em relação ao acetato de bário. Novamente foi preparada uma solução contendo acetato de bário e citrato de titânio em temperatura ambiente na proporção de 1:1 em moles, nebulizada em nitrogênio líquido e colocada no liofilizador para desidratação (sublimação) como mostra o fluxograma da figura 4.2.

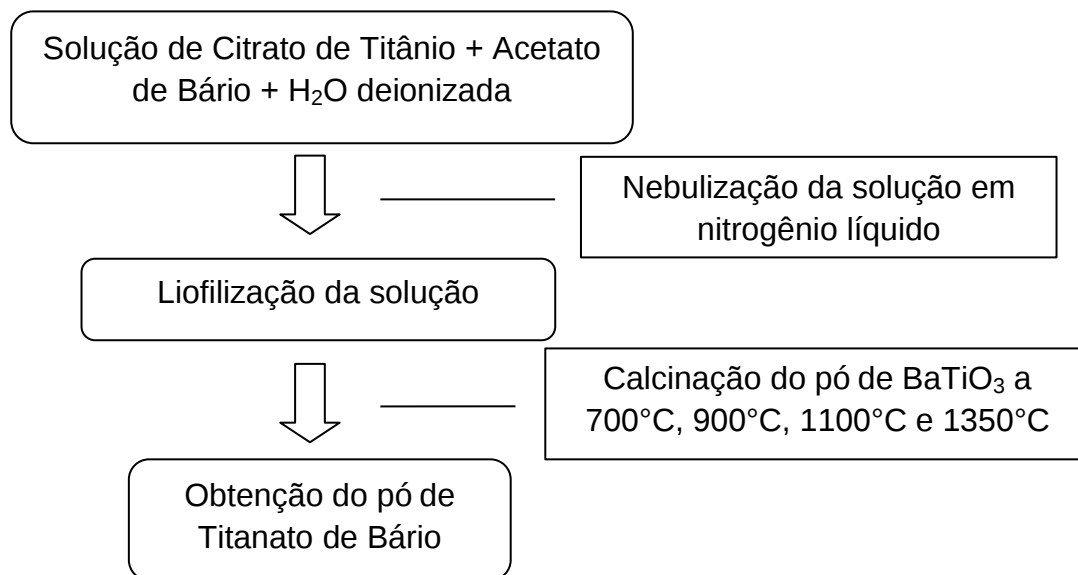


FIGURA 4.2 - Fluxograma da síntese do titanato de bário
Fonte: O autor

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE BaTiO_3

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi feita com o intuito de observar a morfologia dos grãos e a estrutura cristalina. Os pós foram dispersados em álcool isopropílico (F. MAIA, P.A.), depois depositados em fita de carbono grafite esperando-a secar. Após a secagem, as amostras foram introduzidas no microscópio de varredura do modelo Shimadzu SSX-550 operando com uma voltagem de 20KV. Os aumentos utilizados para obtenção das imagens variam de 500 até 35000 vezes.

4.2.2 Identificação das fases

Dentre as técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada para identificação de fases cristalinas presentes nos materiais cerâmicos, possibilitando assim, a determinação da estrutura cristalina. Para verificar a

estrutura cristalina e as fases formadas nas amostras utilizou-se um difratômetro (Shimadzu, XRD 6000), 40KV, 30mA, radiação $K\alpha Cu$ ($\lambda=1,5406\text{\AA}$), com o tempo de contagem de 3s e o intervalo de varredura 2θ entre 5° a 90° .

4.2.3 Caracterização Elétrica do $BaTiO_3$

As medidas elétricas realizadas neste trabalho nos corpos de prova de $BaTiO_3$ dopados em misturas de óxidos com 0,5% em mol de Nb_2O_5 , prensados na forma de pastilhas a 27,8 MPa e sinterizados a $1350^\circ C$ por duas horas com patamar de aquecimento de $10^\circ C/min$ e resfriamento de $30^\circ C/min$ e seus resultados comparados com outros resultados da literatura.

A pastilha foi colocada em um porta amostras acoplado a uma estrutura de alumínio com aquecimento a base de tubos de vidro com filamento de tungstênio. A temperatura do sistema (porta amostras e amostra) foi controlada com o auxílio de um termopar tipo K ligado a um multímetro digital HP – 34401A. A caracterização elétrica foi realizada aplicando-se uma voltagem constante de 5 V e variando a temperatura, contudo, as medidas foram realizadas até $170^\circ C$ com intervalos de medida de $20^\circ C$. Os equipamentos utilizados na medição elétrica para obtenção de dados foram: uma fonte analógica Supplier 5 A, 0 – 100 volts ligada juntamente com um multímetro digital Minipa MDM – 8146.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O estudo das amostras pela técnica de difração de raios X possibilitou acompanhar as fases formadas de acordo com a temperatura de calcinação de cada pó de BaTiO_3 .

Os difratogramas dos pós de BaTiO_3 a 700°, 900°, 1100° e 1350°C e o pó comercial Aldrich estão dispostos na figura 5.1 e 5.2 abaixo. É possível analisar que os picos encontrados para todos os pós produzidos neste trabalho estão bem próximos, as desigualdades na intensidade dos picos estão relacionadas com as fases e não com a pureza dos pós. Portanto, através da figura 5.1 podemos concluir que foi possível obter uma fase pura a 700°C com o método não convencional de liofilização e na figura 5.2 segue os difratogramas dos pós de BaTiO_3 a 1100° e 1350°C e o pó comercial Aldrich.

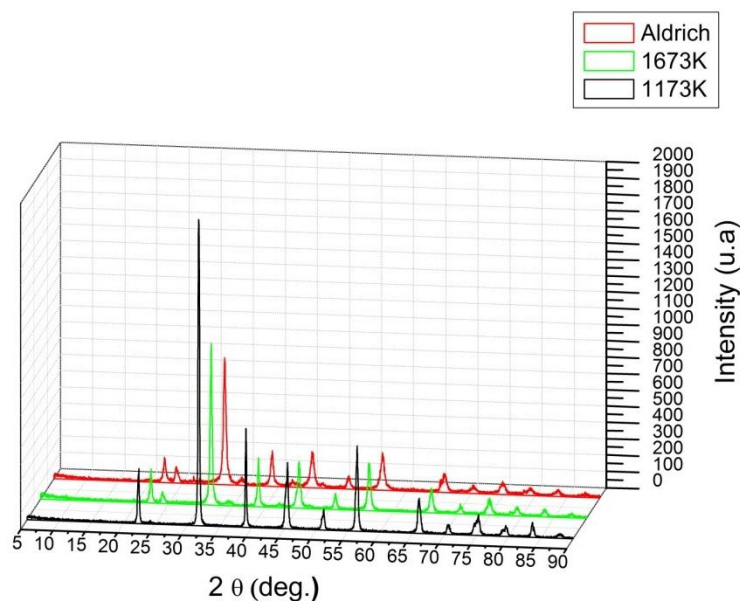


FIGURA 5.1 - Difratograma das amostras de BaTiO_3 : amostras calcinadas a 700° e 900° e (b) 1100°, 1350°C e Aldrich.

Fonte: O autor

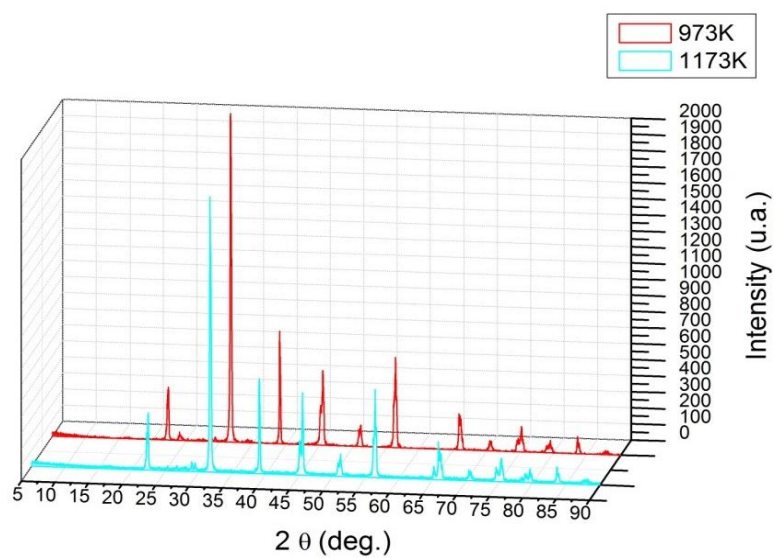


FIGURA 5.2 - Difratoograma das amostras de BaTiO_3 : amostras calcinadas a 1100° , 1350°C e Aldrich.
Fonte: O autor

Após a calcinação observou-se que o rendimento em massa do material bruto foi de 15%. Isso se deve a matéria-prima utilizada na mistura, isto é, os sais utilizados na produção do titanato de bário são facilmente eliminados quando submetidos a altas temperaturas, tendo alguns picos desconhecidos próximos a $24^\circ 2\theta$ como impurezas.

5.1.1 Características Físicas

A retração da amostra após a sinterização foi de 26% em relação a seu volume e uma perda de massa de 7%, enquanto a amostra Aldrich, sinterizada na mesma temperatura, a retração foi de 12% e 4,5%, respectivamente. Esses dados mostram as proporções dos tamanhos das partículas em relação às sinterizações.

Cada amostra possui números de identificações (fichas) diferentes, o que mostra que as fases para cada BaTiO_3 são diferentes. Sendo eles, 79-2263; 75-0461 para as amostras a 700° e 900°C respectivamente, 75-0210 para as amostras a 1100° , 1350°C e 75-2121 para a amostra industrial comparativa (Aldrich – Titanato de Bário 99%).

5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A partir da análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos pós de BaTiO_3 foi possível identificar semelhanças entre as amostras calcinadas a 700° e 900°C e semelhança com as amostras calcinadas a 1100° e 1350°C . Diferentemente dessas amostras, a amostra industrial apresentou partículas com morfologias aparentemente cúbicas e tamanhos de partículas em torno de $1\mu\text{m}$.

Foram analisadas também amostras de citrato de titânio IV (sal utilizado para preparação do BaTiO_3) e do dióxido de titânio (TiO_2) que também foi obtido através do método de liofilização.

O sal de citrato de titânio foi previamente sintetizado, como discutido anteriormente, para obtenção do BaTiO_3 . Este sal foi calcinado a 1000°C para obtenção do TiO_2 e verificação da sua morfologia. Abaixo, segue a figura 5.3 (a) que mostra a morfologia do pó de citrato de titânio e (b) a morfologia do pó de TiO_2 .

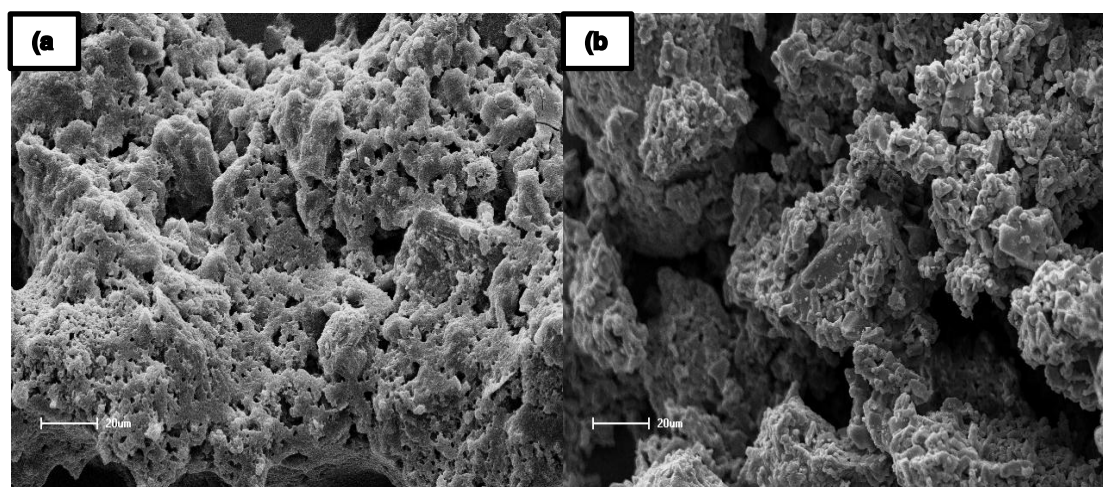


FIGURA 5.3 - Amostras de (a) citrato de titânio e (b) TiO_2
Fonte: O autor

É possível analisar que o citrato de titânio possui uma morfologia esponjosa. Já o TiO_2 é formado por grãos geometricamente retangulares com tamanhos médios de $1\mu\text{m}$ estimados por análise qualitativa. A figura 5.4 detalha a morfologia dos grãos de TiO_2 .

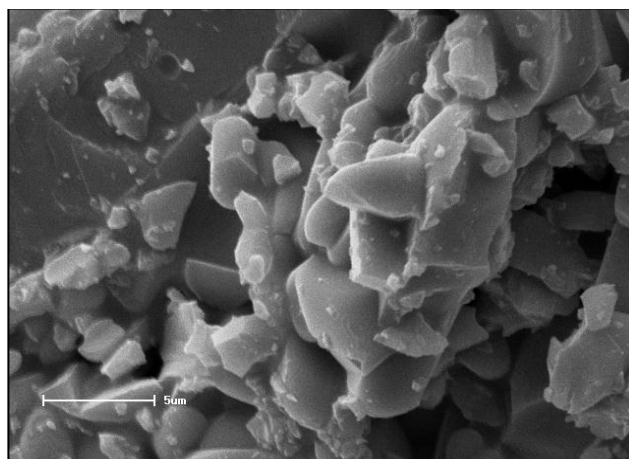


FIGURA 5.4 - Amostragem de grãos de TiO_2 produzidos por liofilização calcinados a 1000°C .
Fonte: O autor

Como já dito acima, pós de citrato de titânio e pós de TiO_2 foram produzidos para posteriormente obtermos o pó de BaTiO_3 , os pós de citrato de titânio foram calcinados a 1000°C para obtenção do TiO_2 . Foram feitas as caracterizações dos mesmos somente para o intuito da comparação na obtenção principalmente do TiO_2 nas literaturas já existentes.

As amostras de 700°C e 900°C apresentam morfologias semelhantes, que são: partículas primárias arredondadas com diâmetro médio de 66 nanômetros e aglomerados devido ao seu tamanho médio de partículas, abaixo segue a figura 5.5 (A) e (B) destacando a morfologia e figura 5.6 (C) e (D) destacando o tamanho médio de grão.

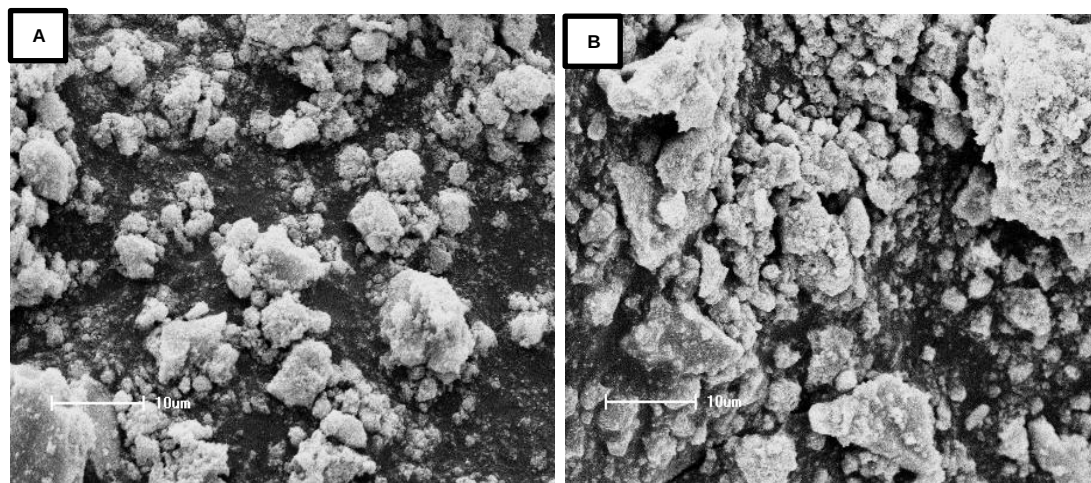


FIGURA 5.5 - (A) Amostra de BaTiO_3 a 700°C e (B) amostra de BaTiO_3 a 900°C

Fonte: O autor

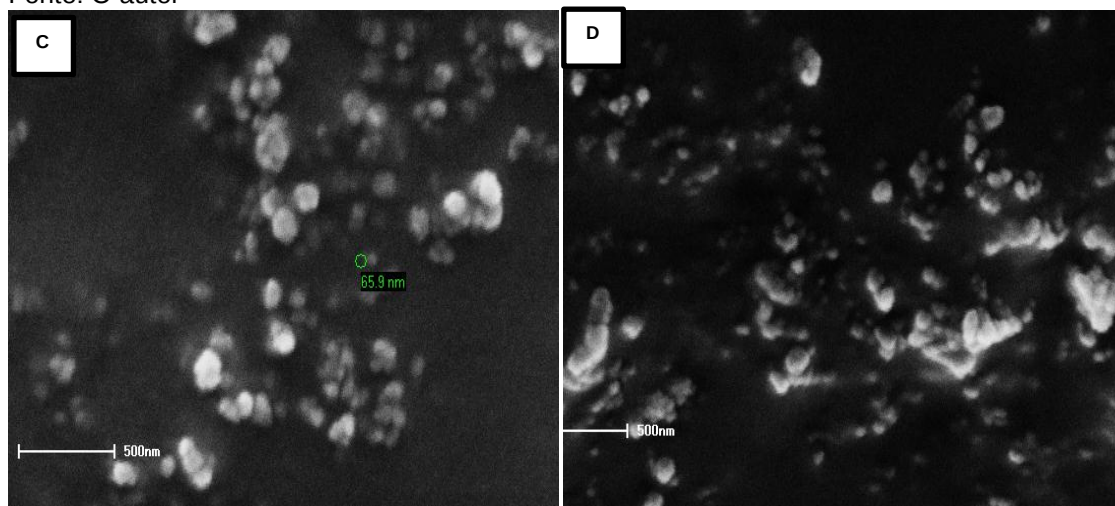


FIGURA 5.5 - (C) Amostra de BaTiO₃ a 700°C e (D) amostra de BaTiO₃ a 900°C

Fonte: O autor

As amostras de 1100° e 1350°C apresentaram aglomerados mais densificados devido às altas temperaturas de calcinação, os tamanhos médio das partículas ainda estão em torno de 60 nanômetros, porém os aglomerados são predominantes como mostra a figura 5.7 (a) e (b).

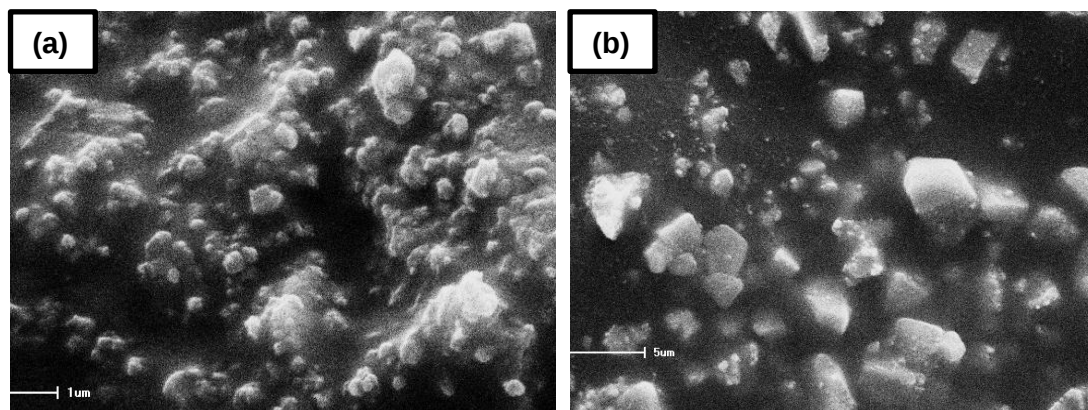


FIGURA 5.7 - (a) Amostras de BaTiO₃ a 1100°C e (b) 1350°C

Fonte: O autor

Segue na figura 5.8 a amostra industrial de BaTiO₃ (Aldrich) com características já acima citadas.

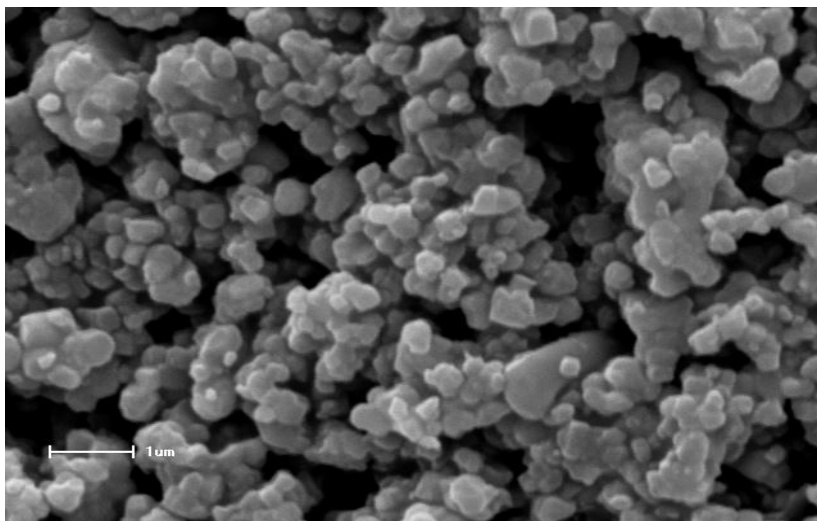


FIGURA 5.8 - Amostra industrial comparativa Aldrich
Fonte: O autor

Para a caracterização por microscopia eletrônica de varredura foram prensados e sinterizados os pós de BaTiO_3 calcinados a 900°C formando uma pastilha com 9,28 mm de diâmetro e 1,93 mm de espessura.

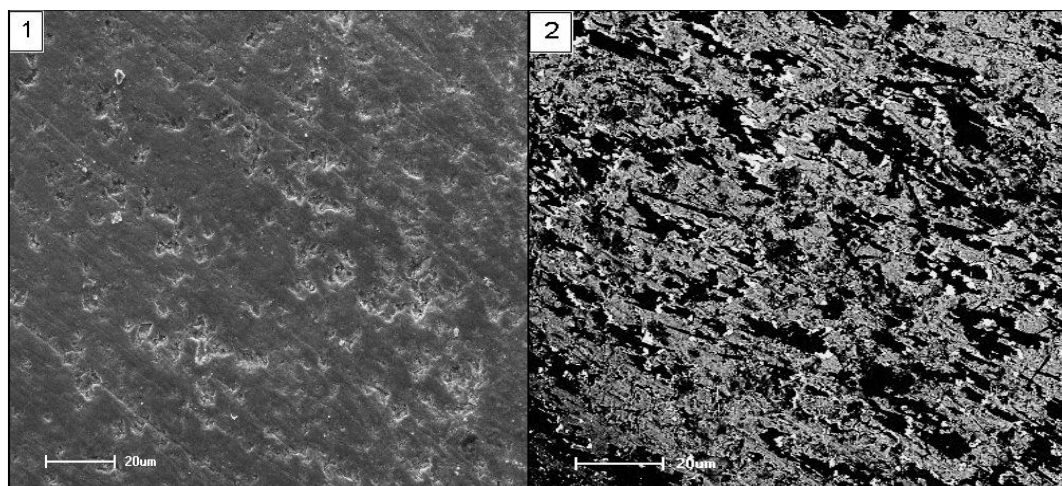


FIGURA 5.9 - Imagens de MEV da pastilha de BaTiO_3 sinterizada a 1350°C em (1) elétrons de baixa energia e (2) elétrons retroespalhados.

Fonte: O autor

A figura 5.9 (1) mostra a imagem geral da área analisada para o mapeamento e a imagem (2) mostra a mesma área com relação à densidade atômica. Portanto, pela

análise da imagem (2) é possível apontar três fases distintas na amostra, uma fase predominante (cinza escura), uma segunda fase (preta) que também se destaca e a terceira fase (branca) discreta que aparece em alguns pontos. Na figura 5.10 será mostrada a região em que foi realizado o mapeamento para análise precisa da interação dos elementos da amostra.

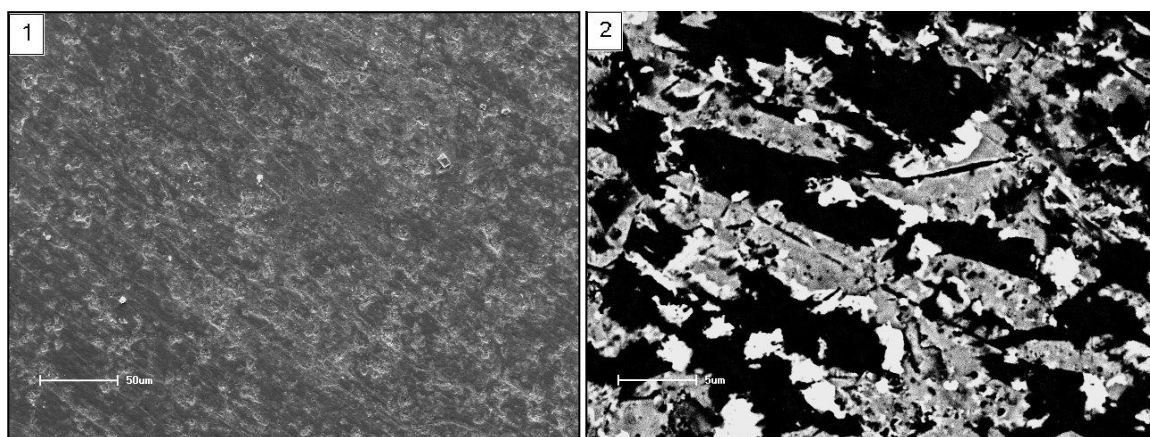


FIGURA 5.10 - Imagens ampliadas de MEV da pastilha de BaTiO_3 (1) elétrons de baixa energia e (2) elétrons retroespalhados.

Fonte: O autor

Na figura 5.11 fica mais clara a visualização das três fases comentadas acima. Logo a seguir serão apresentados os mapeamentos dessas regiões para distinguir os elementos da microestrutura.

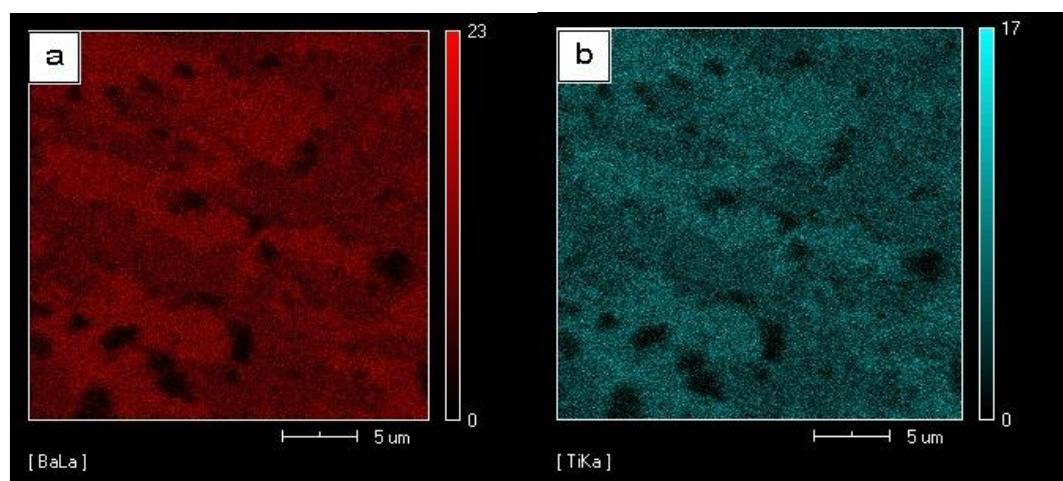


FIGURA 5.11a - Mapeamento da figura 5.9: (a) região do bário, (b) do titânio.

Fonte: O autor

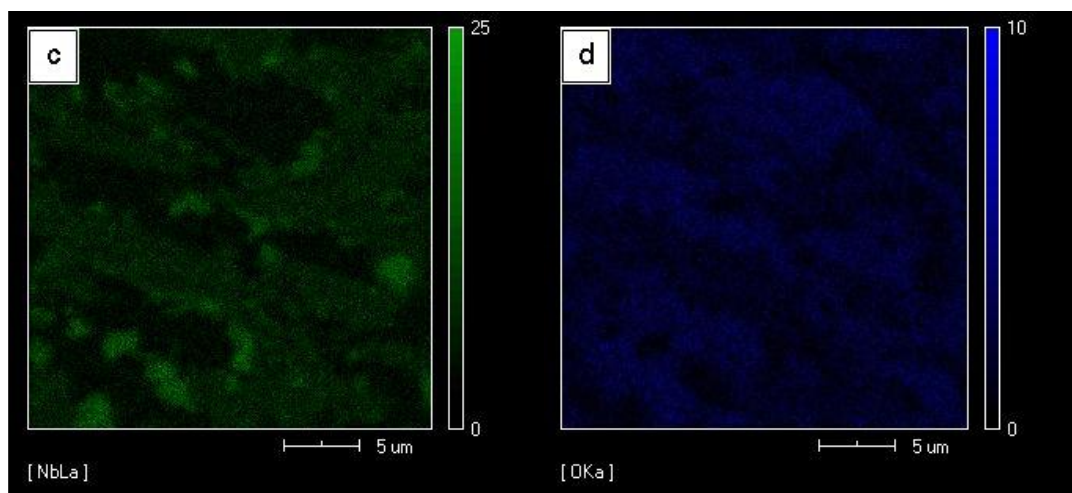


FIGURA 5.11b - Mapeamento da figura 5.9: (c) do nióbio e (d) do oxigênio.
Fonte: O autor

Na figura 5.11a podemos concluir que o bário, o titânio e o oxigênio estão nas mesmas regiões, essa afirmação pode ser constatada quando observamos o brilho das devidas cores dos elementos que, quanto mais brilhante for, maior é a concentração daquele elemento naquela região específica. Quando analisamos a figura 5.11b (c) notamos que há um brilho acentuado em alguns pontos específicos, porém o oxigênio não contém o mesmo brilho para estes pontos específicos do nióbio, portanto, pode-se concluir que: parte do Nb_2O_5 formou solução sólida e parte do nióbio não entrou na rede do bário e/ou do titânio e se encontra em regiões específicas do contorno de grão. Segundo Kowalski et al [41], a temperatura de sinterização necessária para que haja uma solução sólida homogênea do nióbio tem que ser de 1350°C , caso contrário, não será possível obter uma distribuição homogênea do nióbio. Contudo, é possível designar a região preta para o titânio, bário e oxigênio com concentração maior de bário; a região cinza para o bário, titânio e oxigênio com concentração maior de titânio e as regiões brancas com concentração de Nb_2O_5 .

Em comparação com a amostra de BaTiO_3 produzida neste trabalho, foi elaborada uma tabela (tabela 5.1) onde encontram-se os métodos de obtenções dos pós, as temperaturas de calcinações das obtenções das fases puras e os tamanhos de partículas produzidas.

QUADRO 5.1: Processamentos não-convencionais de BaTiO₃

Autor	Composto	Método de obtenção	Tamanho de partícula	Temperatura (°C)
Lu-Chung Hsi; Wu Po-chi ^[67]	BaTiO ₃	Processo Hidrotermal		1200°C
Chen Yanyan; Zhang Yun ^[68]	BaTiO ₃	Precipitação Química	≈ 20nm	800°C
Chen K.Y; Chen Y.W ^[69]	BaTiO ₃	Processo Hidrotermal	—	700°C
Itoh, Y.; Kim, T.O; Shimada, M. Matsui, I. ^[70]	BaTiO ₃	Deposição de vapor químico	≈ 27nm	900°C
Lee, B.W.; Choi, G.S. ^[71]	BaTiO ₃	Síntese Hidrotermal – Precursor de co-precipitação	≈ 15nm	1200°C
Bin Cui, XueChang ^[72]	BaTiO ₃	Processo Sol-Gel usando Ácido Decanediólico	≈ 50nm	900°C
Gorelov, B.M.; Makhno, S.N ^[73]	BaTiO ₃	Processo Mecanoquímico	≈ 35nm	700°C
Este trabalho	BaTiO ₃	Processo de Liofilização	≈ 60nm	700°C

Fonte: O autor

5.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

5.3.1 Medidas elétricas em relação à resistividade

A figura 5.11 mostra a representação gráfica da corrente VS resistência elétrica. A curva mostra que, o comportamento da resistência em relação à corrente elétrica é praticamente linear até um dado ponto, após este ponto, a resistência aumenta abruptamente. Esta é uma característica pontual de um sensor de temperatura positiva que, após atingir uma dada temperatura (que varia de sensor para sensor, de acordo com sua composição e método de obtenção) apresenta uma anomalia e reduz drasticamente sua condutibilidade elétrica, essa anomalia varia tanto para o aumento da temperatura quanto para a diminuição da mesma [72,73].

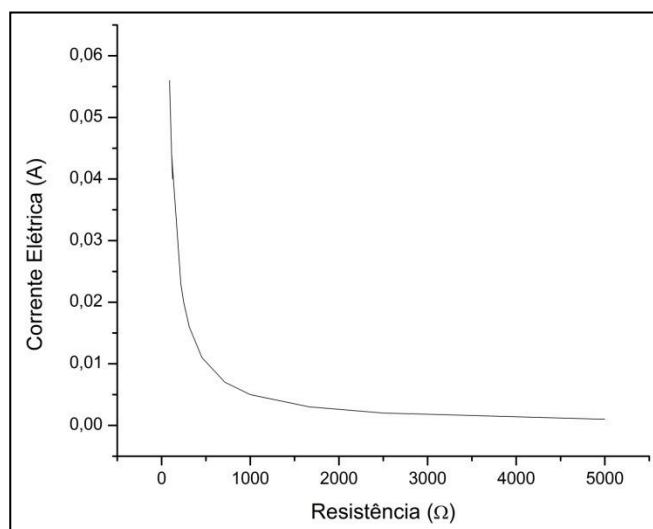


FIGURA 5.11 - Representação Gráfica da Resistência VS Corrente Elétrica do PTC de BaTiO₃ dopado com 0,5% em mol de Nb₂O₅

Fonte: O autor

É possível analisar que a amostra desenvolvida neste trabalho possui um coeficiente angular muito mais acentuado do que as amostras comparativas da figura 5.12. Possui uma temperatura de Curie (T_c) próxima, por volta de 125°C, em comparação com a figura 3.6 que, estima-se uma T_c por volta de 120°C (em média, as temperaturas de Curie estão por volta de 120°C) e, com uma inclinação da reta menos acentuada comparada com a curva do gráfico obtido neste trabalho.

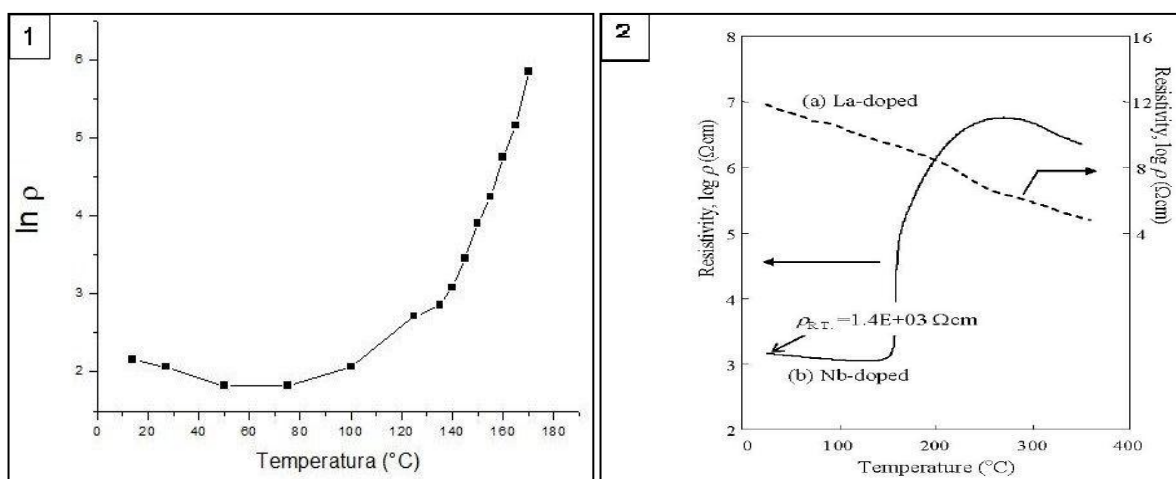


FIGURA 5.12a - Gráficos de Resistividade VS Temperatura de alguns trabalhos: (1) BaTiO₃ dopado com 0,5% em mol de Nb₂O₅ obtido por liofilização neste trabalho; (2) gráfico b BaTiO₃ dopado com Nb₂O₅ [76]

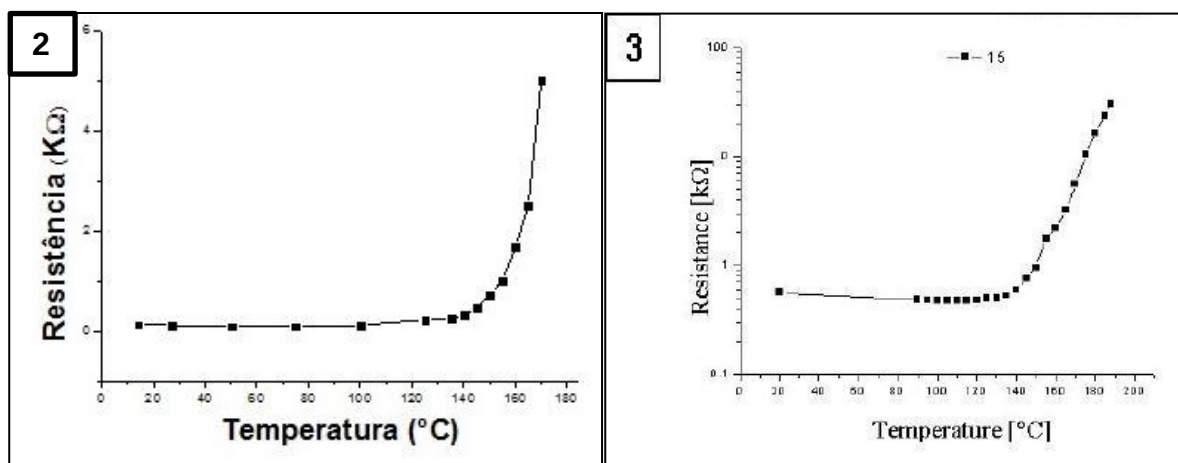


FIGURA 5.12b - Gráficos de resistência versus temperatura de alguns trabalhos: (3) BaTiO₃ dopado com 0,5% em mol de Nb₂O₅ obtido por liofilização neste trabalho; e (4) BaTiO₃ dopado com Nb₂O₅ [77]

Na figura 5.12a podemos analisar dois gráficos onde todos trabalharam com BaTiO₃ puro dopados com Nb₂O₅. O gráfico (1) é o gráfico de $\ln \rho$ versus temperatura em graus Celsius do resultado obtido neste trabalho, onde é possível analisar T_c próxima de 120°C, essa estimativa foi baseada no ponto em comum de duas retas tangentes traçadas, a primeira reta tangente inicia-se no ponto em que a resistividade começa a aumentar e a segunda reta tangente inicia-se no ponto que em há o aumento abrupto da resistividade, é importante ressaltar também que, a 170°C a curva ainda não apresenta sinais de declinação, ou seja, a resistividade ainda está em contínuo aumento, o gráfico (2) da curva *b* apresenta uma T_c próxima de 160°C, contudo, sua inclinação é menor e menos intensa comparada ao gráfico (1). Os gráficos (3) e (4) fazem relações entre resistência elétrica versus temperatura em graus Celsius, onde o gráfico (3) contém resultados desse trabalho. Observa-se que a inclinação da curva é mais acentuada perante a curva do gráfico (4) que, tem a máxima inclinação da curva próxima de 155°C, enquanto que, no gráfico (3) a máxima inclinação da curva não é perceptível. A elevada inclinação da curva destaca que o PTC formado pelo BaTiO₃ dopado com 0,5 % em mol produzido nesse trabalho teve uma qualidade e eficiência.

5.3.2 Medida da Energia de Ativação (“EnergyGap”)

Foram realizados cálculos para obter o valor da energia de ativação necessária para salto eletrônico do BaTiO₃ dopado com 0,5% em mol de Nb₂O₅. Foi aplicado o logaritmo neperiano na equação (4) resultando na equação (8) a seguir:

$$\ln \rho = \ln \rho_0 - B/kT \quad (8)$$

onde, graficamente foi encontrado Φ_B com valor de $1,74 \times 10^{-19}$ J para altas temperaturas como mostra a figura 5.13. Recalculando o valor de Φ_B em elétrons-volt (eV) temos $\Phi_B = 1,1$ eV.

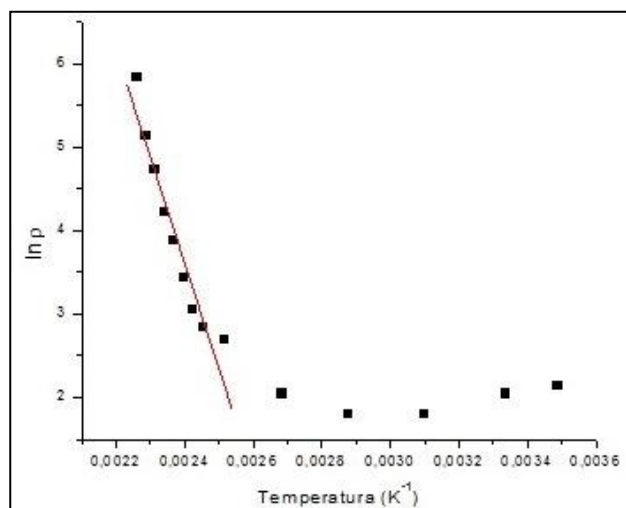


FIGURA 5.13 - Gráfico do cálculo da energia de ativação do BaTiO₃

O quadro 5.2 mostra alguns valores de energia de ativação de alguns trabalhos para fins comparativos.

QUADRO 5.2 - Descrições de Titanatos de Bário e suas respectivas Energias de Ativação

(continua)

Autor	Método de Obtenção	Dopante / % em mol	Energia de Ativação (eV)
Hou, J. et al. [78]	Hidrólise	La ₂ O ₃ / 0,125	1,22
Meyer, B. et al. [79]	Produto Industrial	—	1,8

QUADRO 5.2 - Descrições de Titanatos de Bário e suas respectivas Energias de Ativação

(continuação)

Stojanovic, B.D. et al. apud Urek, S. [80]	_____	Sem dopagem	3,05
Thomas, R., et al. [81]	Sol-gel	Sem dopagem	0,4
Kowalski, K., et al. [82]	Reação em Estado Sólido	Nb ₂ O ₅ / 0,3	0,97
Ihrig, H.etal [83]	_____	Sem dopagem	2,9
Este trabalho	Liofilização	Nb ₂ O ₅ / 0,5	1,1

Fonte: Ihrig, H. et al, 1997; Ihrig, H. et al, 2001; Thomas, R., et al, 2001; Stojanovic, B.D. et al. apud Urek, S., 1999.

O resultado da energia de ativação de 1,1 eV obtido neste trabalho se aproxima mais do resultado obtido por Kowalski et al, que foi de 0,97 eV, contudo deve ser ressaltado que os métodos de obtenção foram completamente diferentes, não – convencional e convencional, respectivamente.

6 CONCLUSÃO

Através do processo não-convencional de liofilização obteve-se pós de BaTiO_3 com fases puras em temperaturas acima de 700°C . As partículas obtidas possuem tamanhos médios de 60nm com morfologias geometricamente arredondadas para as calcinações de 700 e 900°C e com geometria aproximadamente retangular para temperaturas de 1100 e 1350°C devido ao início da formação de pescoço entre as partículas. Estes resultados foram comparados com o BaTiO_3 comercial da Aldrich que contém partículas em torno de $1\mu\text{m}$.

Foram obtidos também, pós de TiO_2 através do mesmo processo não convencional de liofilização com tamanhos de partículas em torno de $1\mu\text{m}$ após a calcinação.

O BaTiO_3 dopado com Nb_2O_5 possui características de sensor de temperatura positiva (PTC) com temperatura de Curie (T_c) por volta de 120°C , apresentando uma elevada sensibilidade a partir desta temperatura. A energia de ativação obtida para o BaTiO_3 dopado com Nb_2O_5 foi de 1,1 eV, corroborando com resultados da literatura.

REFERÊNCIAS

1. KISHI, H.; MIZUNO, Y.; CHANOZO, H., **Base-metal electrode-multilayer ceramic capacitor: past, present and future perspectives**. rev. Japan Journ Applies Physics. v. 42, n.1, p. 1-15. jun./jul. 2003.
2. RANDALL, C.A.; CROSS, L.E.; NEWNHAM, R.E., **History of the First Ferroelectric Oxide, BaTiO₃**. rev. Materials Research Institute. USA. v. 78, n.3, p. 1023-1078. jan. 2004.
3. GOLDSCHMIDT, V.M., v. 32, n. 2, p.8, 1926 apud KISHI, H., et al, **Base-metal electrode-multilayer ceramic capacitor: past, present and future perspectives**. rev. Japan Journ Applies Physics. v. 42, n.1, p. 1-15. jun./jul. 2003.
4. MIYAKE, Y.; UEDA, R., rev. Journal Physics Society of Japan. v. 1, p. 32, mar./abr. 1946. apud KISHI, H. et al, **Base-metal electrode-multilayer ceramic capacitor: past, present and future perspectives**. rev. Japan Journ Applies Physics. v. 42, n.1, p. 1-15. jun./jul. 2003
5. PONTES, F.M.; LEITE, E.R.; LEE, E.J.H.; LONGO, E.; VARELA, J.A., **Dielectric properties and microstructure of SrTiO₃/BaTiO₃ multilayer thin films prepared by a chemical route**. rev. Thin Solid Films. v. 385, p. 260-265. 2001.
6. CHAZONO, H.; KISHI, H., **Dielectral degradation of the BT-based material for multilayer ceramic capacitor with Ni internal electrode: Impedance analysis and microstructure**. rev. Japanese Journal of Applied Physics. v. 40. p. 5624. 2001.
7. RANDALL, C.A.; REANEY, I., **The complex media of ferroelectric and related materials**. v. 4467, p. 16-19. 2001.
8. ZHANG, H.; LI, N.; LI, K., **Structural, stability and formability of ABO₃-type perovskite compounds**. rev. Structural Science. v. B63, p. 813. 2007.
9. VIJATOVIC, M.M.; BOBIC, J.D.; STOJANOVIC, B.D., **History and Challenges of Barium Titanate: Part I**. rev. Science of Sintering. v. 40, p. 155-165, 2008.
10. YASHIMA, M.; ALI, R., **Structural phase transition octahedral tilting in the calcium titanate perovskite CaTiO₃**. rev. Solid State Ionics. v. 180, p. 120, 2009.

11. HUO, W.; QU, Y., **Effects of $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ on the Curie Temperature and the PTC effects of BaTiO_3 -based positive temperature coefficient ceramics.** rev. Sensor and Actuators. v. 128. p. 265-269. 2006.
12. CHO, S.J., **Structure of BaTiO_3 in semiconductors.** rev. Journal Physics Chemical Solids, v. 59. p. 659. 1998.
13. JONA, F. **Ferroelectrics crystals.** Filadéfia, v. 25 rev. Engineering technology & Applied sciences, n. 1, p. 14. jan. 1987.
14. LEE, I.B.; WANG, M.; YOON, D.; HU, M., **Barium Titanate ceramics prepared from conventional.** rev. Journal Ceramic Process Research, v. 4, p. 17. 2004.
15. HAERTLING, G.H., Journal American Ceramic Society, vol. 82. p. 797, 1999.
16. MANZOOR, U.; KIM, D.K., **Synthesis of Nano-sized Barium Titanate Powder by Solid-State Reaction between Barium Carbonate and Titanita.** rev. Journal Material Science Technology. v. 23, p. 655, mai. 2007.
17. PAVILOVIC, V.P.; STOJANOVIC, B.D., **Synthesis of BaTiO_3 from a Mechanically Activated $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$ System.** rev. Science of Sintering. v. 40, p. 21-26. 2008.
18. HAJJAJI, A.; EMZIANE, Y.; GUIFFARD, B., **Re-investigation of synthesis of BaTiO_3 by conventional solid-state reaction and oxalate co-precipitation route for piezoelectric applications.** rev. Ceramic International. v. 3, p. 35-40. mar./abr. 2007.
19. WANG, L.; LIU, L.; XUE, D.; KANG, L., **Positive temperature coefficient PTC devide manufacturing method for current surge protection device, involve sintering composite material obtained by mixing ceramic PTC material and metal material, at specified temperature.** rev. Journal Alloys Composition. v. 440, p. 78, 2007.
20. POTDAR, H.S.; DESHPANDE, S.B.; DATE, S.K., **Chemical coprecipitation of mixed (Ba+Ti) oxalates precursor leading to BaTiO_3 powders.** rev. Materials Chemistry and Physics. v. 58, n. 56, p.121-127. 1999.
21. ELBEMEN, M.A., **Sensors PTC semiconductors.** rev. Chemical Phys, v.16, p. 129. 1846.

22. GRAHAM, T.J., **PTC sensors analized by current method.** rev. Journal Chemical Society, v. 25, p. 854. 1847.
23. HENCH, L.; WEST, J., **The sol-gel process.** rev. Chemical Reviews. v. 90, p. 33-36, 1990.
24. DAVIS, J.T.; RIDEAL, E.K., **Interfacial Phenomena.** rev. Academic Press, v. 3, p. 134-139. 1963.
25. FLORY, P.J., **Principles of polymer chemistry.** rev. Itaca. capítulo IX, Nova York, 1953.
26. BINKER, C.J.; SCHERER, G.W., **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing.** San Diego. rev. Academic Press, v. 5, p. 12-19. 1990.
27. LAZAREVIC, Z.; Stojanovic, B.D.; VARELA, J.A., **Science Sintering**, v. 37, p. 199. 2005.
28. GUANGNENG, F.; LIXIA, H.; XUEGUANG, H.; **Growing thermistory of barrier dielectric.** rev. Journal Crystal Growth. v. 279, p. 289. 2005.
29. DAWSON, W.J., **Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders.** rev. American Ceramic Society, v. 67, p. 1673. 1988.
30. ATAIE, A.; PIRAMON, M.R.; HARRIS, I.R., **Hydrothermal process: analisys of grow powder.** rev. Journal Material Science. v. 30, p. 560. 1995.
31. HIRANO, S.; SOMIYA, S., **Analyzing heat hydrothermal process of advanced ceramic powders.** rev. Journal American Ceramic. v. 59, p. 534. 1976.
32. MACLAREN, I.; PONTON, C.B., **Production of ceramics powerds by hydrothermal advanced process.** rev. Journal Material Science. v. 33, p. 17. 1998.
33. KAYA, C.; HE, Y.J.; GU, X.; BUTLER, E.G., **Nanostructure ceramic powders by hydrothermal synthesis and their applications.** rev. Microporous and Mesoporous Materials. v. 54, p. 37-39. 2002.

34. BOULOS, M.; FRITSCH-G.S.; MATHIEU, F.; DURAND, B.; LEBEY, T.; BLEY, V., **Solid powders barium titanate ceramics prepared by advanced hydrothermal process.** rev. Solid State Ionics. vol. 176. p. 1301, 2005.
35. SUN, W.; LI, J., **Barium titanate nanoparticules producing by conventional hydrothermal process.** rev. Materials Letters. v. 60, p. 1599, 2006.
36. LIU, S.F; ABOTHU, I.R.; KOMARNENI, S., **Barium Titanate ceramics prepared from conventional and microwave hydrothermal powders.** rev. Materials Letters. v. 38, p. 344-350. 1999.
37. NI, J.F.; ZHOU, H.H.; CHEN, J.T.; ZHANG, X.X., **LiFeO₄ doped with ions prepared by co-precipitation method.** rev. Materials Letters. v. 59, p. 2361-2365. 2005.
38. POTDAR, H.S.; DESHPANDE, S.B.; DATE, S.K., **BaTiO₃ heating prepared by co-precipitation method.** rev. Materials Chemical Physics. v. 58, p. 121. 1999.
39. PRASADARAO, A.V.; SURESH, M.; KOMARNENI, S., **Analyze heating of barium titanate powders.** rev. Materials Letters. v. 39, p. 3011. 1999.
40. CHEUNG, M.C.; CHAN, H.L.W.; CHOY, C.L., **Study on barium titanate ceramics prepared by various methods.** rev. Journal of Materials Science. vol. 36. p. 381-387, 2001.
41. STOJANOVIC, V.D.; SIMOES, A.Z.; SANTOS, P.C.O.; JOVALEKIC, C.; MITIC, V.V.; VARELA, J.A., **Utilization of barium titanate for PTC sensor.** rev. Journal Eur. Ceramic Society. v. 25, p. 1985. 2005.
42. STOJANOVIC, V.D; JOVALEKIC, C.; VUKOTIC, V.; SIMOES, A.Z.; VARELA, J.A., **Effects of doped-ferroelectric CaTiO₃.** rev. Ferroelectrics. v. 319, p. 65, 2005.
43. KULWICHKI, Bernard. M.; LUCHSIEWICZ, Stanley. J.; SUBRAMAYAM, Savithiri., **Ceramic Materials for Eletronic.** cap. 6, p. 377-428. 2004.
44. CHAZONO, H.; KISHI, H., **Study barium titanate dielectric effects.** rev. Japan Journ Applies Physics. v. 40, p. 5624. 2001.

45. NOBER, M. A. L.; LANFREDI, S., **Dielectric loss and phase transition of sodium potassium niobate ceramic investigated by impedance spectroscopy.** rev. Catalysis Today. v. 78. p. 529-538. 2003.
46. RICHESON, David. W., **Modern Ceramic Engineering.** rev. Taylor and Francis. v. 3, cap. 3, p. 50-59. 2006.
47. NENOV, Toshko G.; YORDANOV, Stefcho P., **Ceramic Sensors: Technology and Applications.** ed. Switzerland: Technomic. v. 45, p. 15-16, 1996.
48. KULWICHKI, Bernard. M.; LUCHSIEWICZ, Stanley. J.; SUBRAMAYAM, Savithiri., **Ceramic materials for electronic.** ed. Relva C. Buchanan. cap. 6. p. 377-428, 2004.
49. NOBRE, M.; ALVES, W.; SALMAZO, L. O., **Materiais dielétricos: Correlação: Propriedades e Defeitos.** Presidente Prudente, v.1. p. 3-13. ago./set. 2006.
50. FAGAN, J. G.; AMARAKOON, V. R. W., **Reliability and reproductibility of ceramics sensors: Part 1: NTC Thermistor.** rev. American Ceramic Society Bull. v. 89, p. 70-78. nov/dez. 1993.
51. NENOV, Toshko G.; YORDANOV, Stefcho P. **Ceramic sensors: technology and applications.** rev. Switzerland: Technomic. v. 4, p. 15-16. 1996.
52. SCARRS, R. W. A., SETTERINGTON, R.A., **Thermistors, their theory, manufacture and application,** v. 107B, p. 395-404. 1960.
53. MOON, S.M.; WANG, Xiaohui.; CHO, N.H., **Nanostructural and physical features of BaTiO₃ prepared by two-step sintering.** rev. Journal of Ceramic Society of Japan. p. 729-731. 2009.
54. MANCINI, M.W.; FILHO, P. I., **Direct Observation of potential barrier in semiconductor barium titanate by electric force microscopy.** rev. Journal of Applied Physics. v. 100, p. 1023-1034. 2006.
55. WANG, H.L., **Structure and dielectric properties of perovskite-barium titanate (BaTiO₃).** rev. Materials Eletronic. v. 115, p. 23-25. 2002.
56. HUO, Weirong.; QU, Yuanfang., **Effects of Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO₃ on the Curie temperature and the PTC effects of BaTiO₃-based positive temperature coefficient effects.** China, v. 45, p. 267-269. fev./mar. 2006.

57. MAITI, H.S.; BASU, R.N., **Complex-plan impedance analysis for semiconducting barium titanate**. rev. Materials Science Centre, v. 21. p. 1107-1114. 1986.
58. HEYWANG, W., **Study of dielectric barrier of positives temperatures coefficients effects**. rev. Solid State Electron. v. 3, p. 51. 1961.
59. SCHMELZ, H., **Barrier transport by dielectric barium titanate semiconductors powders**. rev. Physics of Solid State. v. 35, p. 219. 1969.
60. CHAN, N.H.; SHARMA, R.K.; SMYTH, D.M., **Structure and dielectric properties of barium titanate nanoparticles obtained by conventional process**. rev. Journal of American Society. v. 64, p. 556. 1961.
61. KAHN, M., **Barium titanate potential barrier study by PTC sensor**. rev. American Ceramic Society. v. 50, p. 676. 1971.
62. KUWABARA, M., **Barriers electronics CaTiO_3 by conventional method**. rev. Advances in Ceramic. v. 7, p. 137. 1984.
63. BRZOZOWSKI, E.; CASTRO, M.S., **Conduction Mechanism of barium titanate**. rev. Ceramics International. v. 26, p. 265-269, 1999.
64. KUWABARA, M., **Determination of the potential barrier height in barium titanate temperature coefficient of resistance barium titanate**. rev. Journal of American Society. v. 73, p. 1574-1577. 1990.
65. JONKER, G.H., **Equilibrium barriers in PTC thermistors**. rev. Advances in Ceramics. v. 1, p. 155-166. 1981.
66. COSTA, A.C.F.M.; VILAR M.A.; LIRA, H.L.; KIMINAMI, R.H.G.A.; GAMA, L., **Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO_2** . rev. Cerâmica. v. 52. p. 255-259. jun./jul. 2006.
67. LU, C.H.; WU, P.C., **Hydrothermal preparation and characterization of barium titanate powders**. rev. Key Science of Engineering Ceramics. v. 3, p. 53-56, 2006.
68. CHEN, Y.; ZHANG, Y., **Research and preparation of nanosized of barium titanate by Chemical Precipitation**. rev. Acta Chimica Sinica. v. 68, p. 2409-2413, 2010.

69. CHEN, K.Y.; CHEN, Y.W., **Preparation of monodispersed spherical barium titanate particles.** rev. Journal of Materials Science. v. 40, p. 991-998. 2005.
70. ITOH, Y.; KIM, T.O.; SHIMADA, M.; OKUYAMA, K.; MATSUI, I., **One-step preparation of BaTiO₃ nanoparticles by liquid source chemical vapor deposition.** rev. Journal of Chemical Engineering of Japan. vol. 37. p. 454-460, 2004.
71. LEE, B.W.; CHOI, G.S., **Hydrothermal Synthesis of barium titanate powders from a co-precipitation precursor.** rev. Journal of Ceramic Processing Research. v. 4, p. 151-154. 2003.
72. BIN, C.; PENGFEI, Y.; XUE, W., **Preparation and Characterization of BaTiO₃ powders and ceramics by sol-gel process using decanedioic acid.** rev. Journal of Alloys and Compounds. v. 459. p. 589-593. 2007.
73. GORELOV, B.M.; KOTENOK, E.V.; MAKHNO, S.N., **Structure and optical and dielectric properties of barium titanate nanoparticles obtained by the mechanochemical method.** rev. Solid State Electronics. v. 12, p. 83-91. 2010.
74. ZHONG, W.; VANDERBILT, D., **First principles theory of ferroelectric phase transition for perovskite: the case of BaTiO₃.** rev. Physical Review B. v. 52, p. 6301-6304. 1995.
75. FORSBERGH, P.W., **Domain Structures and Phase Transitions in Barium Titanate.** rev. Physical Review. v. 76, p. 1187-1189. 1999.
76. SHIOSAKI, T.; HIROAKI, T.; RYUHEI, G.; TSUKURU, K, **Development of lead-free PTC Thermistor Materials.** rev. Applications of Ferroelectrics. v. 67, p. 1-4. 2006.
77. APOSTOL, I.; HELEREA, E.; OLTEAN, I.; MATIO, A., **Obtaining the High Performace PTC Thermistors based on Barium Titanate.** rev. Optimization of Electrical. p. 119-124, 2008.
78. HOU, J.; ZHANG, Z.; PREIS, W.; SITTE, W.; DEHM, G., **Electrical properties and structure of grain boundaries in n-conducting BaTiO₃ ceramics.** rev. Journal of Europe Ceramic Society. v. 31, p. 763-771. 2011.
79. MEYER, B.; PADILHA, J.; VANDERBILT, D., **Theory of PbTiO₃, BaTiO₃ and SrTiO₃ surfaces.** rev. The Royal Society of Chemistry. v. 114, p. 403. 2000.

80. STOJANOVIC, B.D., et al., **Effect of Nb on Barium Titanate Prepared by Citrate Solutions.** rev. **Science of Sintering.** v. 34. p. 69, 2002. Apud UREK, S.; DROFENIK, M., rev. **Journal Europe Ceramic Society.** vol. 19. p.913-916, 1999.
81. THOMAS, R.; VARADAN, V.K.; KOMARNENI, S.; DUBE, D.C., **Diffuse phase transitions, electrical conduction and low temperature dielectric properties of sol-gel derived ferroelectric barium titanate thin film.** rev. **Journal of Applied Physics.** v. 90, p. 1484. 2001.
82. KOWALSKI, K.; IJJAALI, M.; BAK, T.; DUPRE, B.; NOWOTNY, J.; REKAS, M.; SORRELL, C.C., **Electrical properties of Nb-doped BaTiO₃.** rev. **Journal of Physics and Chemistry of Solids.** v. 62, p. 550. 2001.
83. IHRIG, H.; PUSCHERT, W., **A systematic experimental and theoretical investigation of the grain-boundary resistivities of n-doped BaTiO₃ ceramics.** rev. **Journal of Applied Physics.** v. 48, p. 3081-3088. 1997.