

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR

**CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E ESTRUTURAL DE
PÓS E FILMES FINOS DE BaTiO_3 SINTETIZADOS VIA
MÉTODO PECHINI**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CLAUDINEI CERCONI

GUARAPUAVA-PR

2012

CLAUDINEI CERCONI

**CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E ESTRUTURAL DE PÓS E FILMES FINOS DE
BaTiO₃ SINTETIZADOS VIA MÉTODO PECHINI**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, área de concentração em Materiais, Interfaces e Aplicações, para a obtenção do título de Mestre.

Orientado: Prof. Dr. Pedro Pablo González Borrero

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica

GUARAPUAVA-PR

2012

Catálogo na Publicação
Biblioteca da UNICENTRO, Campus CEDETEG

Cerconi, Claudinei
C412c Caracterização térmica e estrutural de pós e filmes finos de BaTiO₃ sintetizados via método Pechini / Claudinei Cerconi. -- Guarapuava, 2012
xvi, 80 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, área de concentração em Materiais, Interfaces e Aplicações, 2012

Orientador: Pedro Pablo González Borrero

Co-orientador: Luis Fernando Cótica

Banca examinadora: Adriana Scoton Antonio Chinelatto, Mauro Chierici Lopes, Pedro Pablo González Borrero

Bibliografia

1. Química aplicada. 2. Método *Pechini*. 3. Óxidos amorfos. 4. Titanato de Bário. 5. Filmes finos. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada.

CDD 660

CLAUDINEI CERCONI

**CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E ESTRUTURAL DE PÓS E FILMES FINOS DE
BaTiO₃ SINTETIZADOS VIA MÉTODO PECHINI**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, área de concentração em Materiais, Interfaces e Aplicações, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 29 de fevereiro de 2012.

Prof.^ª. Dr.^ª. Adriana Scoton Antonio Chinelatto – UEPG

Prof. Dr. Mauro Chierici Lopes - UNICENTRO

Prof. Dr. Pedro Pablo González Borrero - UNICENTRO

GUARAPUAVA-PR

2012

Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.

Madre Teresa de Calcuta

Dedico este trabalho as pessoas mais importantes da minha vida, minha esposa Fran, minhas filhas Adeline e Melissa, e a meus pais Pedro e Adélia, entes queridos nos quais busquei a força necessária para jamais desistir.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me conceder a vida e proporcionar momentos como esse, em que tenho a chance de crescimento intelectual.

Agradeço a todos os colegas que em maior ou menor grau colaboraram para a realização deste trabalho.

Agradeço a professora Dra. Eryza Guimarães de Castro pelas medidas de DRX.

Agradeço ao professor Ms. Durinézio José de Almeida pela ajuda nas análises de Fotometria por Absorção, e por interessantes dicas para desenvolvimento dos filmes finos.

Agradeço ao professor Antônio Medina Neto, pelas medidas de TG/DSC realizadas na UEM, e ao doutorando Juan pelas medidas de TG/DTA realizadas na Unicentro.

Agradeço ao Colégio Imperatriz, Faculdade Campo Real, UEM e UEPG por ceder suas instalações laboratoriais para realização de várias etapas deste trabalho.

Agradeço a todos os professores que tive no decorrer do curso, pela oportunidade de crescimento intelectual que tive.

Agradeço aos amigos da cidade de Ponta Grossa, Romeu Miqueias Szmoski e Vinicius Mariani Lenart pela ajuda no refino das imagens de AFM.

Agradeço a Nilson B. Sabino técnico do Complexo de Laboratórios Multiusuário da UEPG, pelas medidas realizadas em AFM.

Agradeço em especial ao meu professor orientador Dr. Pedro Pablo González Borrero, por me auxiliar durante tantos anos, desde a graduação até o mestrado. Tenho admiração especial pelo seu intelecto, sua dedicação e seu conhecimento na área de Física.

SUMÁRIO

Lista de Símbolos e Abreviaturas	10
Lista de Figuras.....	12
Resumo.....	14
Abstract	15
Резюме.....	16
1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS.....	19
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	20
3.1. Introdução.....	20
3.2. Óxidos amorfos.....	20
3.3. Titanato de Bário – BaTiO ₃	21
3.3.1. Pesquisas e aplicações atuais envolvendo o BaTiO ₃	25
3.4. Método Pechini	27
3.4.1. Reação de polimerização no Método Pechini.....	28
3.5. <i>Dip coating</i>	30
3.6. Outros métodos para obtenção do BaTiO ₃	31
3.6.1. Método de combustão.....	31
3.6.2. Método sol-gel.....	32
3.6.3. Método <i>monten salt</i>	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1. Técnicas de análise.....	33
4.1.1. Análise termogravimétrica.....	33
4.1.2. Calorimetria exploratória diferencial – DSC.....	34
4.1.3. Difração de raios X – DRX.....	35
4.1.4. Microscopia de força atômica.....	37
4.1.5. Fotometria - absorbância	40
4.2. A síntese do BaTiO ₃	43
4.2.1. Instrumentação.....	43
4.2.2. Precursores.....	43
4.2.3. Síntese do pó de BaTiO ₃	44
4.2.4. Preparo do filme fino de BaTiO ₃	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
5.1. Pó de BaTiO ₃	51
5.1.1. Análise TG e DSC.....	51
5.1.2. Difratomia de raios X - DRX	55
5.2. Filmes finos de BaTiO ₃	59
5.2.1. Análise por AFM.....	59
5.2.2. Medidas de fotometria: absorbância	66

6. CONCLUSÕES	71
7. TRABALHOS FUTUROS	73
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74
9. ANEXOS.....	79

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

BaTiO ₃	Titanato de bário
n	Submúltiplo nano (10 ⁻⁹)
μ	Submúltiplo micro (10 ⁻⁶)
pH	Potencial de hidrogênio
TG	Termogravimetria
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
DRX	Difração de raios X
AFM	Microscopia de força atômica
Ba	Bário
Ti	Titânio
O	Oxigênio
BaCO ₃	Carbonato de bário
NaCl	Cloreto de sódio
KCl	Cloreto de potássio
Comcap	Complexo de centrais de apoio à pesquisa da UEM
UEM	Universidade Estadual de Maringá
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
UNICENTRO	Universidade Estadual do Centro Oeste
C _p	Capacidade calorífica em pressão constante
P _{ex}	Potência extra requerida em equipamentos de DSC
θ	Ângulo de incidência em análises de DRX
MO	Microscópio óptico
MET	Microscópio eletrônico de transmissão
Å	Submúltiplo angstrom (10 ⁻¹⁰)
λ	Comprimento de onda
C ₄ H ₆ BaO ₄	Acetato de bário
Ti(OC ₃ H ₇) ₄	Isopropóxido de titânio
C ₆ H ₈ O ₇	Ácido cítrico
C ₂ H ₆ O ₂	Etileno glicol
AC	Ácido cítrico

EG	Etileno glicol
H ₂ O	Água
BT-1 a BT-8	Amostras de titanato de bário
O ₂	Gás oxigênio
N ₂	Gás nitrogênio

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 Representação esquemática da estrutura geral do BaTiO₃. Em (a) fase tetragonal T < 120°C; em (b) fase cúbica T > 120°C. Adaptado da ref. [11].
- Figura 2 Representação esquemática do BaTiO₃ na sua forma cúbica acima da temperatura de Curie (120°C) e na forma tetragonal abaixo da temperatura de Curie. Adaptado da referencia [14].
- Figura 3 Reação de esterificação utilizando ácido dicarboxílico e o diol:
- a) 1,2-etenodiol: Etilenoglicol;
 - b) ácido-2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico Ácido cítrico;
 - c) ácido 2-hidroxi-2-(2-metoxi-2-oxoetil)butanodioico: Éster;
 - d) água.
- Figura 4 Sequência de formação do metal quelato. a) ácido cítrico reagindo com cátion no metal; b) formação do sal orgânico, quelato ^[20-22].
- Figura 5 Poliesterificação do metal quelato. a) ácido cítrico; b) etilenoglicol; c) quelato formado ^[20-22].
- Figura 6 Polímero formado após a poliesterificação ^[20-22].
- Figura 7 Representação esquemática da matriz polimérica com os íons metálicos distribuídos uniformemente. Adaptado das referências [20-22].
- Figura 8 Sequência esquemática para formação da camada com o filme através do processo *Dip Coating* ^[25].
- Figura 9 Representação esquemática de uma estrutura cristalina de face centrada.
- Figura 10 a) Cristal de NaCl de estrutura cúbica de face centrada. b) Difração de raios X no cristal ^[32].
- Figura 11 Esquema do funcionamento de um equipamento de AFM. Retirada do: Manual do equipamento SPM 9600 da Shimadzu.
- Figura 12 Espectrofotômetro utilizado nas medidas de absorbância.
- Figura 13 Fluxograma das etapas envolvidas no trabalho para formação do pó de BaTiO₃
- Figura 14 Equipamento utilizado no processo *Dip Coating*.
- Figura 15 Fotografia das lâminas de teste com filmes finos de BaTiO₃.
- Figura 16 Fotografia de filmes finos de BT obtido a partir das soluções BT-7 e BT-8.
- Figura 17 Fluxograma das etapas envolvidas no trabalho para formação do pó de

BaTiO₃

- Figura 18 Analise Térmica (TG/DSC) do BT1 em atmosfera de ar seco e N₂. As linhas contínuas representam as curvas de DSC, e as tracejadas as curvas de TG (verde em atmosfera de ar seco, e vermelha em atmosfera de N₂ para ambas as situações).
- Figura 19 Análise Térmica de TG/DSC para a amostra BT2 em atmosfera de ar seco.
- Figura 20 Analise Térmica de TG/DSC para a amostra BT3. em atmosfera de ar seco.
- Figura 21 Difratoograma para amostra BT1 com pH ácido (pH 2) tratada em 800°C por 12 horas.
- Figura 22 Difratoograma para BT2 com pH ácido (pH 2), tratada em 400°C por 10 horas.
- Figura 23 Difratoograma para BT3 com pH básico (pH 9), tratada em 600°C por 10 horas.
- Figura 24 Difratoograma para BT4 com pH ácido (pH2), tratada em 400°C por 10 horas.
- Figura 25 Difratoograma para BT6 com pH básico (pH 9), tratada em 600°C por 10 horas.
- Figura 26 Imagem de AFM da superfície do Filme 1 BT-7.
- Figura 27 Imagem de AFM tridimensional do Filme 1 BT-7.
- Figura 28 Imagem de AFM da superfície do Filme 2 BT-7.
- Figura 29 Imagem de AFM tridimensional do Filme 2 BT-7.
- Figura 30 Imagem de AFM da superfície do Filme 3 BT-7.
- Figura 31 Imagem de AFM tridimensional do Filme 3 BT-7.
- Figura 32 Imagem de AFM da superfície do Filme 5 BT-8.
- Figura 33 Imagem de AFM da superfície do Filme 6 BT-8.
- Figura 34 Imagem de AFM tridimensional do Filme 5 BT-8.
- Figura 35 Imagem de AFM tridimensional do Filme 6 BT-8.
- Figura 36 Absorbância para o BT-7 Filme 01.
- Figura 37 Absorbância para o BT-7 Filme 02.
- Figura 38 Absorbância para o BT-7 Filme 03.
- Figura 39 Absorbância para o BT-8 Filme 05.
- Figura 40 Absorbância para o BT-8 Filme 06.
- Figura 41 Absorbância para o BT- 2 Filme 07.
- Figura 42 Absorbância para o BT- 3 Filme 08.

RESUMO

Claudinei Cerconi. Caracterização térmica e estrutural de pós e filmes finos de BaTiO₃ sintetizados via método Pechini.

Óxidos amorfos são composições químicas que possuem uma configuração atômica ou molecular que não segue a periodicidade apresentada pelos cristais, são formados essencialmente por átomos de oxigênio, elemento mais eletronegativo, e outros elementos. O Titanato de Bário (BaTiO₃), óxido amorfo obtido neste trabalho, possui estrutura tetragonal, em temperatura ambiente, semelhante a da estrutura cúbica da perovskita (ABO₃), é amplamente utilizado em dispositivos eletrônicos e na indústria de cerâmicas tecnológicas em virtude de suas propriedades ferroelétricas, termoelétricas, piezoelétricas e ópticas, como a fotoluminescência. Atualmente a atenção nas pesquisas está voltada nesta última propriedade do titanato de bário, pois possui potencial para aplicações eletro ópticas. Neste trabalho o preparo de óxidos foi o ponto de partida para a obtenção de filmes finos. As características específicas desejáveis em um filme fino, geralmente estão relacionadas às características intrínsecas dos precursores utilizados, sendo essas características fortemente influenciadas pelas técnicas de obtenção desses precursores. Este projeto foi iniciado com a síntese do pó de BaTiO₃ através do Método dos Precursores Poliméricos, comumente chamado de Método Pechini, que consiste na formação de uma rede tridimensional inorgânica por meio de reações químicas que ocorrem em solução e a temperaturas relativamente baixas. Estes pós foram caracterizados via Análise Térmica - TG/DSC e análises de Difração de Raios X - DRX. Após, foi iniciado o processo de confecção dos filmes finos de BaTiO₃, também via Método Pechini e depositados via *Dip Coating*. Os filmes obtidos foram caracterizados através das técnicas de Microscopia de força atômica - AFM e Fotometria: Absorbância. Os pós e filmes finos de BaTiO₃ foram obtidos com sucesso por meio do método de precursores polimérico, método Pechini, um método de fácil reprodução e baixo custo, há indícios que revelam dimensões nanométricas para os pós. Mudanças de coloração no filme são percebidas devido a alteração do pH e aglomerações de partículas estão todos os filmes, em maior ou menor número. Já a rugosidade da superfície sofre alterações significativas com o aumento da temperatura de tratamento térmico dos filmes finos.

Palavras-Chave: Óxidos Amorfos, Titanato de Bário, Filmes Finos, Método Pechini.

ABSTRACT

Claudinei Cerconi. Thermal and structural characterization of powders and thin films of BaTiO₃ synthesized by Pechini method.

Amorphous oxides are chemical compositions whose atomic or molecular configuration does not follow a periodicity like it happens with crystals, which are essentially constituted by oxygen atoms, which has to be the most electronegative element, and other elements. The barium titanate (BaTiO₃), amorphous oxide obtained through this work has tetragonal structure, in ambient temperature, similar to the cubic structure of perovskite (ABO₃), it is widely used in electronic devices and ceramic technology industry because of their ferroelectric properties, thermoelectric, piezoelectric and optical properties, such as photoluminescence. Nowadays the researches are focused on this last property of barium titanate, once it has a great potential on electro optical application. The preparation of the oxides was the starting point on this work in order to obtain thin films. The specific desirable features of a thin film, are usually related to intrinsic characteristics of the used precursors, being these characteristics powerfully influenced by the techniques of acquisition of these precursors. This project began with the synthesis of BaTiO₃ powder by polymeric precursor method, ordinarily called the Pechini Method, which consists on the formation of a tridimensional inorganic net via chemical reactions that happen in solution and on relatively low temperatures. These powders were characterized via Thermal Analysis - TG / DSC and analysis X-Ray Diffraction - XRD. After that, it was started the process of preparation of BaTiO₃ thin films, through the Pechini Method either. The obtained films were characterized through the techniques of Scanning Force Microscope - SFM and Photometry: Absorbance. The powders and thin films of BaTiO₃ were successfully obtained by the polymeric precursor method, Pechini method, a method that was easily reproducible and low cost, there are signs that reveal nanometer dimensions for the post. Changes in color are perceived in the film due to pH change and agglomerations of particles are all the movies, to a greater or lesser number. Since the surface roughness change significantly with increasing annealing temperature of the thin films.

Keywords: Amorphous oxides, barium titanate, thin film, Pechini Method.

РЕЗЮМЕ

Claudinei Serconi. Теплові та структурні характеристики порошків і тонких плівок BaTiO_3 синтезованих методом Pechini.

Аморфних оксидів, хімічні склади атомної або молекулярної конфігурації не слідувати графіку, як кристали в основному утворені атомами кисню, які повинні бути більш електронегативних елементів, і інші елементи. Титанату барію (BaTiO_3), аморфного оксиду, отримані в цій роботі має тетрагональну структуру при кімнатній температурі, схожий на кубічну структуру перовскіту (ABO_3), широко використовуються в електронних пристроях і керамічної промисловості технології, оскільки їх сегнетоелектричеськіє властивості, термоелектричні, п'єзоелектричні та оптичні властивості, такі як ФО. Теперішній час увага зосереджена на дослідження в цій останнього властивості титанату барію, тому що вона має потенціал для електро оптичних додатків. У цій роботі підготовку оксидів стало відправною точкою для отримання тонких плівок. Специфіка бажано у вигляді тонкої плівки, як правило, пов'язані з особливостями внутрішньої прекурсорів, що використовуються, і ці характеристики сильно залежать від методів отримання цих прекурсорів. Цей проект було розпочато з синтезом BaTiO_3 порошку полімерного прекурсора, зазвичай званий метод Pechini, яка полягає у формуванні неорганічних тривимірної мережі за допомогою хімічних реакцій в розчині і при відносно низьких температурах. Ці порошки були охарактеризовані за допомогою термічного аналізу - ТГ / ДСК аналізу і дифракції рентгенівських променів - РСА. Після цього почався процес підготовки тонких плівок BaTiO_3 , а також за допомогою методу Pechini. Плівки характеризуються через методи атомно-силової мікроскопії - АСМ і фотометрії: поглинання. Порошків і тонких плівок BaTiO_3 були успішно отримані полімерні метод попередника, Pechini метод, метод, який був легко відтворений і низька вартість, є ознаки, які свідчать нанометрових розмірів на цей пост. Зміни в кольорі сприймається у фільмі через зміну рН і агрегації частинок, всі фільми, в більшій або меншій кількості. Так як шорсткість поверхні суттєво змінитися зі збільшенням температури відпалу тонких плівок.

Ключові слова: аморфні оксиди барію, тонкі плівки, Pechini метод.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de compostos amorfos com dimensões nanométricas e com propriedades ópticas ativas, como fotoluminescência, proporcionam a criação de novos dispositivos eletroeletrônicos com desempenhos cada vez mais aprimorados e com dimensões muito pequenas.

Materiais amorfos possuem uma estrutura não-cristalina, são sólidos, e uma irregularidade na ordenação atômica ou molecular é percebida ao longo de sua estruturação, diferentemente das observadas em materiais cristalinos, nos quais pode ser observada uma periodicidade no arranjo de seus átomos ou moléculas. Algumas vezes o termo vítreo é usado como sinônimo para esses compostos amorfos.

Os materiais amorfos têm importante aplicação nas indústrias eletroeletrônica e optoeletrônicas, devido às características mencionadas anteriormente; são nanoestruturados cerâmicos comumente particulados coloidais, que apresentam dimensões que variam no intervalo de 1nm a 1 μ m, com maior área de superfície que reforçam os efeitos das interfaces^[01].

Essas propriedades são encontradas na preparação das soluções, na estabilidade de fases, na sinterização do pó ou filme fino, bem como na própria estabilidade durante o crescimento das partículas, permitindo obter partículas de dimensões relativamente pequenas.

Uma das propriedades apresentadas por estes compostos amorfos, a fotoluminescência, vem sendo estudada há muitos anos em cristais; e foi obtida pela primeira vez no Brasil, em materiais amorfos, por pesquisadores da Universidade Federal de São Carlos^[02].

Materiais amorfos que exibem propriedades fotoluminescentes podem ser sintetizados em baixas temperaturas, como titanatos de bário e chumbo, processados em diferentes maneiras e nas mais diferentes formas, e utilizados em aplicações à temperatura ambiente^[03].

Apesar dos avanços e das inúmeras descobertas já alcançadas com os estudos sobre o titanato de bário, este trabalho traz estudos da síntese do óxido amorfo de BaTiO_3 , ponto de partida para formação do pó e do filme fino, caracterizados térmica e estruturalmente.

Visando contribuir na compreensão dos processos de obtenção e formação do titanato de bário, foram sintetizadas diferentes amostras de BaTiO_3 , onde foi verificada a influência do pH na coloração dos filmes e consequente influência da absorção de radiação. Foram levantadas algumas hipóteses a respeito dos fatores que influenciam na formação de contaminantes observados na formação algumas amostras obtidas de pós de BaTiO_3 .

Foram verificadas as superfícies dos filmes para análise da aglomeração de partículas, distribuição de solução sobre substrato apropriado e rugosidade, como consequência da mudança de temperatura de tratamento térmico tanto dos pós quanto dos filmes finos de BaTiO_3 .

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral a preparação de pós e filmes finos de BaTiO₃.

Para a realização deste trabalho executamos os objetivos específicos descritos a seguir:

- i. Síntese do pó de Titanato de Bário (BaTiO₃) através do método dos precursores poliméricos;
- ii. Análise Térmica, TG/DTA e DSC, para avaliar a sequência de decomposição do precursor polimérico e formação de fases posteriores a pré-calcinação; e Medidas de Difração de Raios X, DRX, para determinar a evolução da formação de fase do titanato;
- iii. Síntese dos Filmes de BaTiO₃, também sintetizados pelo Método Pechini, com deposição em substrato de vidro por *dip coating*.
- iv. Medidas de Fotometria (Absorbância) e Microscopia de Força Atômica, AFM, para determinar a faixa de absorção e analisar a microestrutura do titanato nos filmes finos obtidos, respectivamente.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Introdução

Nesta seção são apresentadas informações relevantes sobre óxidos amorfos, BaTiO₃ e do Método Pechini utilizado para sintetizar o pó e filme fino do composto, junto com algumas metodologias alternativas utilizadas na obtenção de BaTiO₃, como Método de Combustão^[04], Método Sol-Gel^[05, 06] e Método MontanSalt^[07].

3.2. Óxidos amorfos

Em geral os óxidos são compostos químicos, onde o oxigênio é a base formadora do composto, e outros elementos químicos, desde que o oxigênio seja o elemento mais eletronegativo^[08]. Uma grande quantidade de elementos químicos formam óxidos, dessa forma os óxidos merecem um tratamento especial na química. Exemplos mais comuns de óxidos são a ferrugem e o gás carbônico.

Alguns sólidos não-cristalinos que não apresentam um arranjo regular de seus átomos ou moléculas, quando analisado em distâncias superiores as distâncias atômicas, como as observadas nos cristais, são óxidos amorfos se possuírem o oxigênio como elemento mais eletronegativo em sua formação, como no caso do Titanato de Bário – BaTiO₃. Esses materiais também são chamados de amorfos, que significa *algo* sem forma^[08].

O fato do óxido que se forma ser cristalino ou amorfo depende da maneira como uma estrutura atômica aleatória, que está no estado líquido na fase de preparo, se arranjar após o processo de solidificação^[09]. Dessa forma os materiais amorfos são conhecidos por estruturas atômicas que apresentam uma forma complexa e que somente se tornam ordenadas (cristalinas) se satisfitas algumas condições características de cada material estudado.

As soluções poliméricas formadas a princípio com a síntese do BaTiO₃ apresentam duas formas, são completamente amorfas, ou são semicristalinas com graus de cristalinidade variada.

3.3. Titanato de Bário – BaTiO₃

O óxido de Titanato de Bário - BaTiO₃ é um material que apresenta inúmeras propriedades, tais como polarização espontânea, alto valor de constante dielétrica e fotoluminescência, sendo essas propriedades fortemente influenciadas pelo método de síntese^[10].

A estrutura tetragonal do titanato de bário é semelhante a da estrutura cúbica da perovskita (ABO₃)^[11]. Nessa estrutura temos cada íon de bário envolvido por doze íons de oxigênio, e seis íons oxigênio envolvem cada íon de titânio gerando a coordenação octaédrica como mostrado na figura 01.

Uma estrutura cúbica de face centrada é formada pelos íons de bário e oxigênio, dessa forma os íons titânios ficam alojados internamente no octaedro gerado. A morfologia estrutural do titanato de bário constitui-se numa ampla quantidade de íons bário, o que gera um aumento da área da célula cúbica de face centrada.

Cada íon bário localizado nos vértices da célula unitária contribuem com 1/8 de seu volume, já os íons de oxigênio, localizados no centro de cada face contribuem para formação desta célula com 1/2 de seu volume, o que atribui a célula unitária de BaTiO₃ o correspondente a 1 íon bário, 3 íon oxigênio e 1 de titânio.

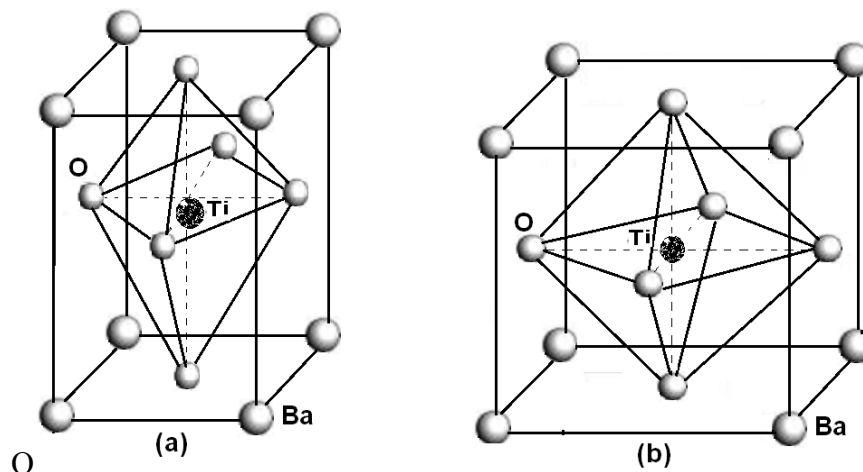


Figura 01. Representação esquemática da estrutura geral do BaTiO₃. Em (a) fase tetragonal T < 120°C; em (b) fase cúbica T > 120°C. Adaptado da referencia [11].

O BaTiO₃ apresenta um comportamento semicondutor* em sua forma cristalina. É um dos materiais ferroelétricos† mais comuns com relação ao processo de síntese [12]. Os posicionamentos dentro da célula unitária dos íons Ba²⁺, Ti⁴⁺ e O²⁻, são responsáveis pelas propriedades que este composto possui.

A maioria dos materiais denominados ferroelétricos tem como característica fundamental a mudança estrutural de fase em temperaturas baixas, onde dominam o caráter ferroelétrico; e em temperatura mais elevada apresentam uma fase de característica paraelétrica[13]. Para o titanato de bário essa última fase tem uma simetria muito mais elevada, em relação ao posicionamento dos íons Ti⁴⁺ que a fase ferroelétrica.

Como mencionado, os íons de Ba²⁺ estão localizados nos vértices da célula unitária de simetria tanto na tetragonal quanto cúbica. Já os íons Ti⁴⁺ podem ocupar duas posições, acima ou abaixo do alinhamento com o centro da célula unitária, não coplanares com os átomos de oxigênio [08].

Como nenhuma das posições está no centro da célula unitária, o centro das cargas positivas não coincide com o das cargas negativas, resultando num dipolo elétrico. Os íons O²⁻ estão localizados próximos, porém ligeiramente abaixo dos centros de cada uma das seis faces. Dessa forma, um momento dipolar iônico permanente fica associado a cada célula unitária [09].

Em temperatura ambiente, abaixo da temperatura Curie ferroelétrica (aproximadamente 120°C para o BaTiO₃), a estrutura do BaTiO₃ é distorcida para um formato tetragonal, para o qual surge uma grande polarização espontânea. A constante dielétrica atinge seu valor máximo na temperatura de Curie. Quando o BaTiO₃ é aquecido a uma temperatura acima de 120°C, a célula unitária se torna cúbica e todos os íons assumem posições simétricas[14], conforme figura 02. Acima desse valor de temperatura o material adquire estrutura cúbica cristalina da perovskita, seu comportamento ferroelétrico deixa de existir, e sua constante dielétrica diminui com a transição para o novo estado, agora paraelétrico.

* Semicondutores são sólidos geralmente cristalinos de condutividade elétrica intermediária entre o condutor e isolante.

† Ferroelétricos são materiais dielétricos, exibem dipolos elétricos orientados espontaneamente mesmo sem a aplicação de um campo elétrico externo.

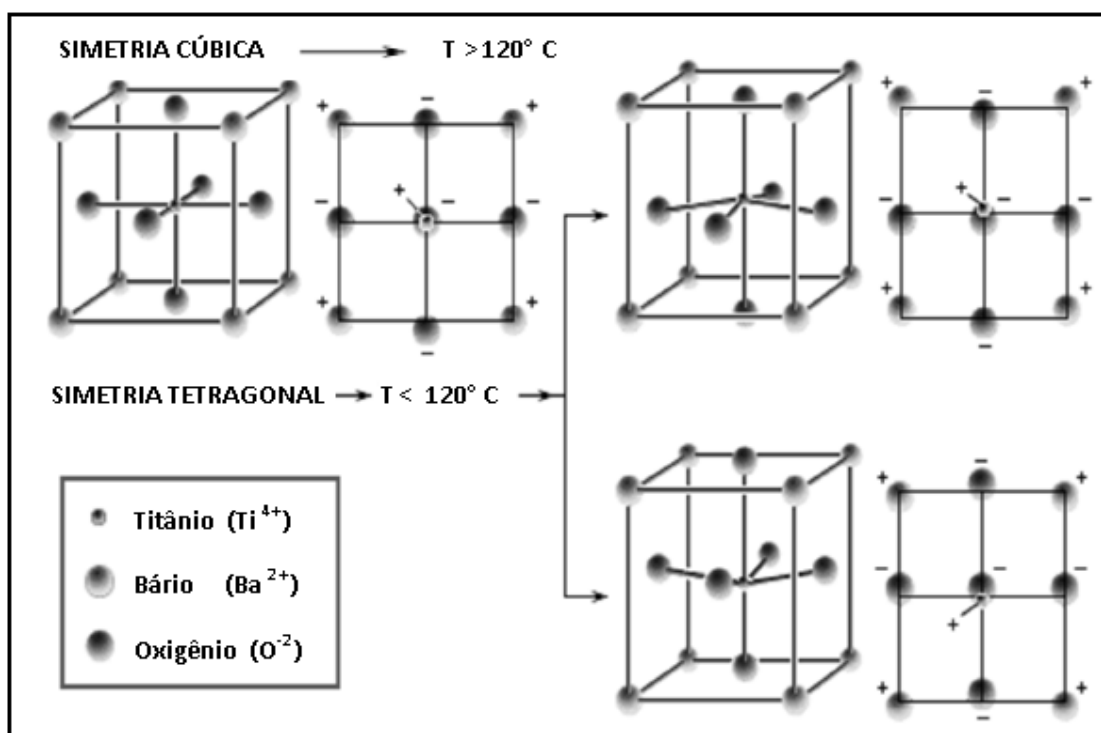


Figura 2. Representação esquemática do BaTiO₃ na sua forma cúbica acima da temperatura de Curie (120°C) e na forma tetragonal abaixo da temperatura de Curie. Adaptado da referência [14].

Segundo Schalg e Eicke^[15] existe um tamanho crítico para que o cristalito do BaTiO₃ apresente simetria tetragonal com mudança da fase ferroelétrica em paraelétrica, perdendo a formação de seu dipolo nessa fase. O tamanho crítico determinado experimentalmente por eles varia entre 5 nm e 200 nm.

A temperatura em que acontece essa transição está diretamente relacionada com a microestrutura do titanato, como tamanho e distribuição de grãos, impurezas na amostra, porosidade, densidade, entre outros^[16]. A transição de fase sofrida pelo titanato é responsável por intensas anormalidades nas propriedades dielétricas, elásticas, térmicas, entre outras, dos materiais.

Outra característica marcante do titanato de bário é que sua elevada constante dielétrica tem forte dependência com a temperatura. Os altos valores dessa propriedade permitem a obtenção de elevada capacitância em capacitores de dimensões reduzidas.

Esta dependência com a temperatura e outras propriedades apresentadas podem ser modificadas mantendo a característica ferroelétrica. Uma dessas modificações consiste em trocar íons de bário (Ba^{2+}) por qualquer um dos íons relacionados, Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} e Cd^{2+} na estrutura do titanato. De forma análoga, os íons Ti^{4+} também podem ser substituídos por íons Sn^{4+} , Hf^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{4+} e Th^{4+} [17].

A elevada resistência ao fluxo de corrente proporcionada pelo titanato de bário é definida como uma grandeza que mede a capacidade de um determinado material em resistir à passagem de corrente abaixo de um potencial elétrico limitante.

Os titanatos de bário também são reconhecidos por sua propriedade piezoelétrica, ou seja, produzem um fluxo de corrente (eletricidade) quando submetidos a algum tipo de estresse mecânico, como vibração, impactos ou torção [18]. O efeito oposto também é visível, a aplicação de uma voltagem elétrica gera uma deformação mecânica; esta característica está ligada a natureza anisotrópica e dielétrica do composto.

Outra qualidade importante do BaTiO_3 refere-se as propriedades ópticas apresentadas, como a fotoluminescência, obtida de forma geral quando o material está no estado amorfo. Amostras de BaTiO_3 puras quando excitadas por uma radiação superior à energia de gap^\ddagger , geram uma grande faixa luminescente em baixas temperaturas. Os espectros eletromagnéticos obtidos são compostos por várias cores, onde cada cor está associada a um tipo diferente de transição eletrônica que está acontecendo no material [19].

A forma como a fotoluminescência é obtida pode ser explicada como uma maneira em que a emissão de luz ocorre graças aos numerosos estados possíveis na região de energia de gap. Dessa forma é possível concluir que a fotoluminescência esta diretamente atribuída aos estados na faixa de energia de gap [03].

Materiais amorfos apresentam valores menores de energia de gap , em razão de que

[‡] Energia necessária para que os elétrons, nos materiais semicondutores, passem para a banda de condução a partir da banda de valência.

esses valores estão associados à assimetria ou defeitos estruturais do material, já os materiais que possuem uma periodicidade na sua configuração atômica ou molecular, como os de estrutura cristalina, possuem valores mais elevados de energia de *gap* ^[02].

A fotoluminescência fornece espectros em que podem ser observadas no visível ou frequências próximas, dependendo da temperatura em que foi realizada essa medida, e cada uma dessas frequências emitidas representa um tipo diferente de transição eletrônica que está acontecendo, similar às múltiplas transições eletrônicas que acontecem quando se acende uma lâmpada. A emissão de fotoluminescência geralmente é observada em filmes finos tratados termicamente em temperaturas inferiores a 500°C ^[03].

Durante o preparo do BaTiO₃ podem surgir impurezas e fases indesejadas oriundas da sua síntese. De maneira geral, pode-se destacar como principal impureza o Carbonato de Bário (BaCO₃), que se forma durante a síntese ^[20]. A presença deste contaminante é determinante nas características de controle de processamento e propriedades do produto final obtido com a síntese, através do Método Pechini.

3.3.1. Pesquisas e aplicações atuais envolvendo o BaTiO₃

Por ser um material que apresenta propriedades diversas, pode ser aplicado na fabricação de uma gama muito ampla de produtos, como é o caso do emprego em novos *hardwares* responsáveis pelo armazenamento de dados de um computador, onde a aplicação do BaTiO₃ juntamente com outros elementos e materiais permite aumentar significativamente a capacidade de memória apresentadas pelos computadores atuais.

Estudos iniciais realizados no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), da Universidade Federal de São Carlos, permitiram a obtenção de um composto que apresenta alta constante dielétrica, constituído basicamente por titanato de bário e chumbo ^[19]. A elevada densidade elétrica é um dos requisitos básicos para fabricação de memórias que serão utilizadas nas próximas gerações de computadores.

Com aplicações na indústria de microeletrônica e dispositivos ópticos eletrônicos, dentre os produtos desenvolvidos destacam-se os moduladores, as guias de onda, os *displays* e

monitores de computador, telas de televisores, também são utilizados em detectores de raios X e ainda com possibilidade de aplicações em conversores de energia solar, sensores e diodos emissores de luz, os LEDs (*Light emission diode*).

Uma aplicação muito interessante devida à alta constante dielétrica que o titanato possui, está na construção dos Termistores PTC (semicondutores sensíveis à temperatura) com coeficiente de temperatura positivo PTC (da sigla em inglês Positive Temperature Coefficient), para os quais o coeficiente de variação da resistência com a temperatura é positivo, isto é, a resistência aumenta com o aumento da temperatura ^[19].

Transdutores de titanato de bário são amplamente utilizados para aplicações em técnicas ultra-sônicas, além de serem utilizados em microfones, acelerômetros e dispositivos sonares devido as suas propriedades piezoelétricas ^[18].

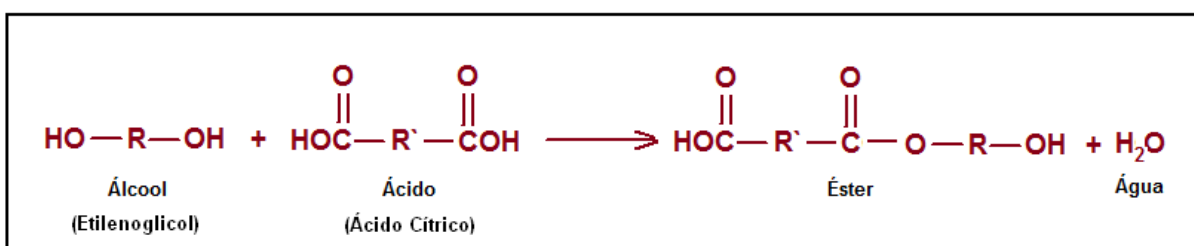
3.4. Método Pechini

Em geral o objetivo do Método Pechini é a obtenção de materiais dielétricos altamente puros, de composição controlada e na forma de filmes finos [20-22]. Esta é uma rota simples de preparação de pós, baseada na capacidade que certos ácidos α -hidroxicarboxílicos possuem para formar quelatos. Os quelatos são compostos químicos formados por um íon metálico ligado por várias ligações covalentes a uma estrutura heterocíclica de compostos orgânicos como aminoácidos, peptídeos ou polissacarídeos.

Um hidroxiácido é um ácido carboxílico em que existe um grupo hidroxila em um carbono próximo da carboxila. Conforme o carbono com a hidroxila se afasta do carbono da carboxila, temos os α -hidroxiácidos, β -hidroxiácidos, γ -hidroxiácidos, etc.

Um das reações utilizadas no método é a esterificação, reação química reversível na qual um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água. Esta reação, em temperatura ambiente, é lenta, no entanto, os reagentes são aquecidos para acelerar o processo na presença de um ácido mineral. Este ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster).

Um exemplo de reação de esterificação entre um ácido dicarboxílico e um diol pode ser representada da seguinte maneira:



Nas reações gerais de esterificação para formação do BaTiO₃ são costumeiramente utilizados ácido cítrico, como ácido dicarboxílico, e etilenoglicol, como o diol. Na figura 03 é representada a reação de esterificação.

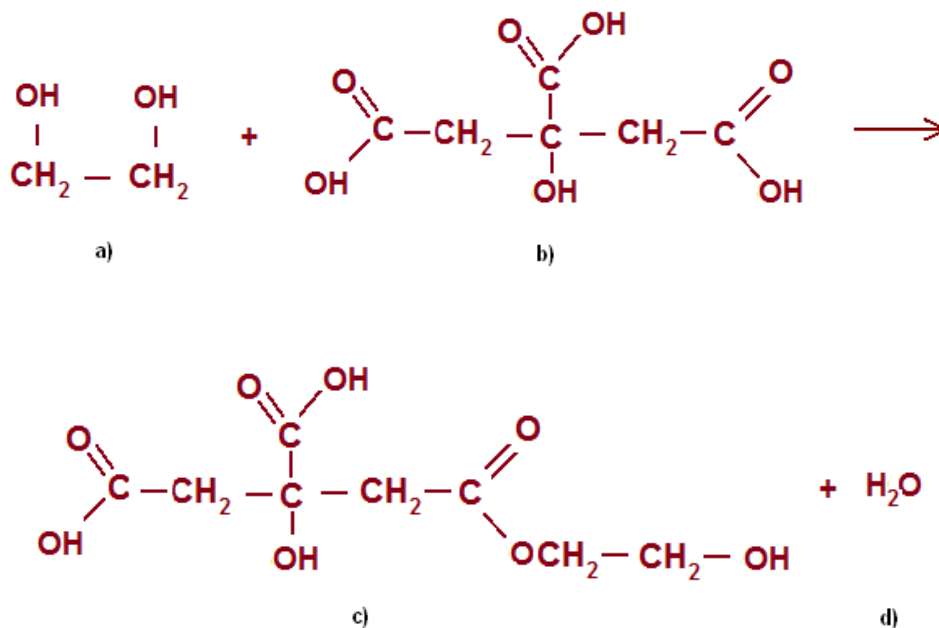


Figura 03. Reação de esterificação utilizando ácido dicarboxílico e o diol:

- a) 1,2-etenodiol: Etilenoglicol;
- b) ácido-2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico Ácido cítrico;
- c) ácido 2-hidroxi-2-(2-metoxi-2-oxoetil)butanodioico: Éster;
- d) água.

3.4.1. Reação de polimerização no Método Pechini

A primeira etapa do método, representada na figura 04, consiste na formação do quelato por meio da adição, junto ao ácido cítrico, do cátion do metal, obtendo então o citrato do metal.

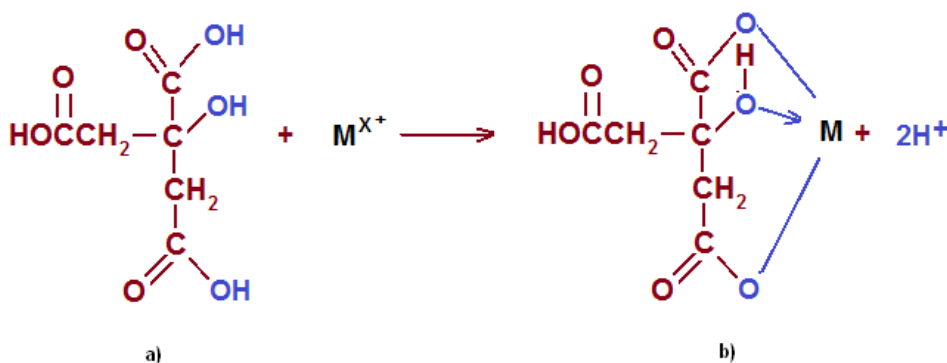


Figura 04. Sequência de formação do metal quelato. a) ácido cítrico reagindo com cátion no metal; b) formação do sal orgânico, quelato ^[20-22].

Depois da formação do quelato, a poliesterificação de um excesso do ácido hidroxicarboxílico com etilenoglicol é feita (figura 05), e devido ao aquecimento a solução transforma-se numa resina viscosa que impede a segregação dos cátions durante a decomposição térmica, obtendo o polímero, figura 06.

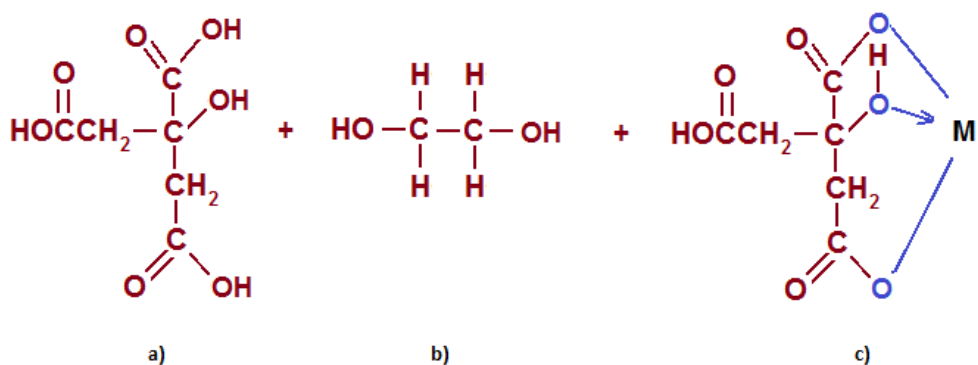


Figura 05. Poliesterificação do metal quelato. a) ácido cítrico; b) etilenoglicol; c) quelato formado ^[20-22].

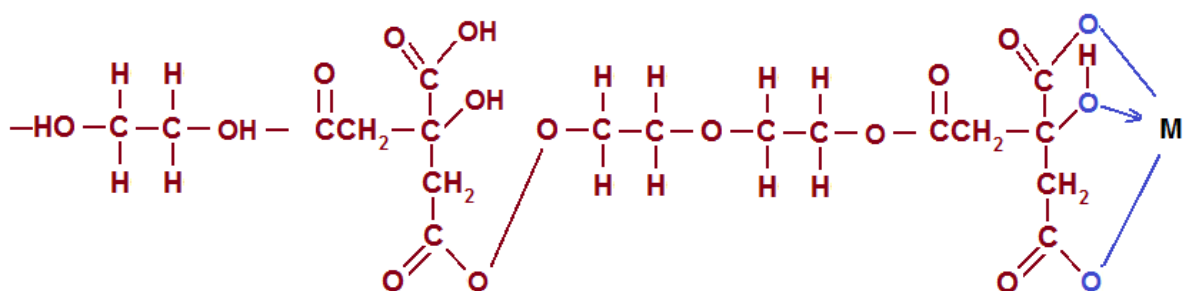


Figura 06. Polímero formado após a poliesterificação ^[20-22].

Conforme literatura a oxidação ocorre simultaneamente à saída da matéria orgânica gerando uma fase cristalina com homogeneidade química e estrutural na faixa de 300°C a 400°C para o composto BaTiO₃ ^[23].

Um dos fatos positivos da utilização do método dos precursores poliméricos é a obtenção de um pó altamente reativo para a sinterização. A calcinação da resina polimérica de BaTiO₃ em temperatura relativamente baixa (abaixo de 500°C) e por longos períodos de aquecimento, remove o material orgânico e leva à formação de composições selecionadas de misturas de óxidos, quimicamente combinados, puros, uniformes e amorfos ^[22].

A resina intermediária, sendo de natureza polimérica, pode ser depositada como um filme em um substrato apropriado, geralmente vidro, com calcinação subsequente, formando então uma camada fina e aderente de composição bem determinada, obtendo-se compostos amorfos abaixo e compostos cristalinos dependendo da temperatura de tratamento térmico [24], figura 07.

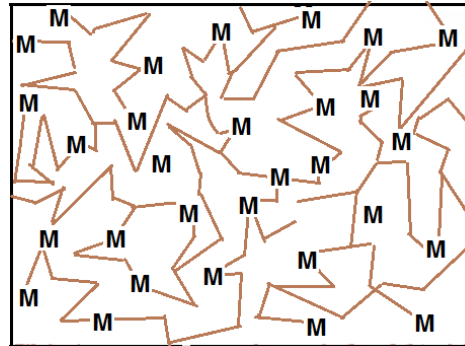


Figura 07. Representação esquemática da matriz polimérica com os íons metálicos distribuídos uniformemente. Adaptado das referências [24].

3.5. Dip Coating

Uma das técnicas utilizadas no processo de preparação dos filmes finos é chamada *Dip Coating* [25,26], figura 08, método que consiste na aplicação de um revestimento (solução) em um substrato, geralmente fina lâmina de vidro, sendo este mergulhado em um recipiente que contém o revestimento e em seguida retirado. Esta técnica apresenta-se como uma maneira popular de obtenção de filmes finos para fins de pesquisa, e os filmes finos produzidos, geralmente uniformes, podem ser depositados sobre superfícies planas ou cilíndricas.

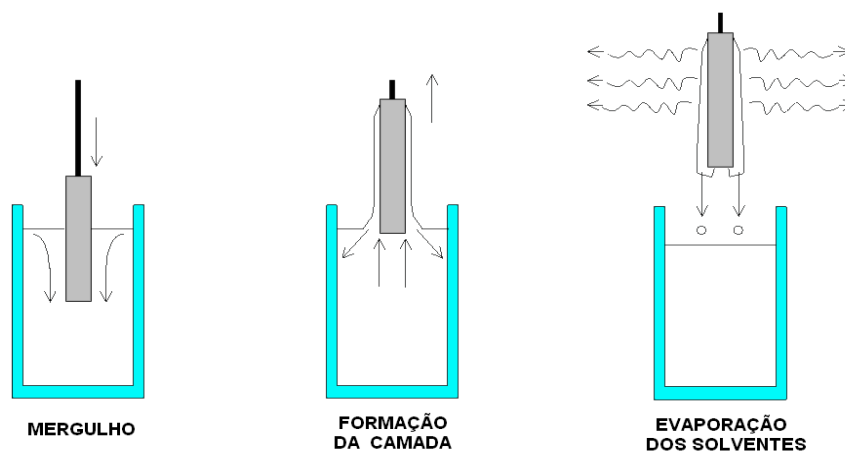


Figura 08. Sequência esquemática para formação da camada com o filme através do processo *Dip Coating* [25].

3.6. Outros métodos para obtenção do BaTiO₃

3.6.1. Método de Combustão

O preparo de soluções através do método de combustão apresenta-se como uma rota alternativa, bem atrativa para síntese de materiais nanoestruturados. Esse método envolve alguns processos químicos como reações exotérmicas, reduções entre nitratos metálicos e um orgânico [04].

É um processo muito interessante, visto que favorece uma distribuição uniforme de dopantes[§], quando esses são empregados na produção do material nanoparticulado. Esse método também vem sendo empregado para síntese de luminóforos^{**}.

De maneira geral o processo é iniciado sobre uma chapa de aquecimento. Os precursores: combustível, água e nitratos metálicos, desidratam sobre a chapa e se incineram em aproximadamente 5 minutos. A reação exotérmica resultante, muito vigorosa, e até mesmo explosiva às vezes, gera um pó nanoparticulado, de dimensões próximas a 10 nm [15].

No transcorrer da reação, gases são produzidos, e a energia liberada gera aquecimento do sistema, podendo chegar a temperaturas acima de 1500°C, sem uso de aquecedores externos. Possui um complexo mecanismo reacional.

O tipo de combustível usado, o excesso de oxidante, a temperatura inicial e a quantidade de água são parâmetros consideráveis durante a reação. A estequiometria correta é entre combustível e oxidantes é a condição fundamental para uma reação completa e com liberação de máxima energia possível.

[§] Impureza adicionada em pequenas quantidades a uma substância pura para alterar alguma propriedade desejada desta substância.

^{**} Também denominados materiais luminescentes, são compostos que emitem luz quando excitados por fonte externa, geralmente associados aos impactos de um feixe de elétrons que incide sobre o material.

3.6.2. Método Sol-Gel

O método Sol-Gel consiste basicamente na síntese de óxidos inorgânicos através da preparação do sol^{††}, gelação do sol e retirada do solvente, nessa última fase o líquido restante geralmente evapora. A formação do gel, conhecida como gelação, acontece devido ao estabelecimento de ligações entre as partículas do sol formado ^[05,06]. A implicação tecnológica para tal processo consiste em poder depositar a solução em moldes apropriados, antes da gelação, ou produzir filmes finos pela deposição da resina sobre um substrato apropriado.

Esse processo tem sido amplamente utilizado para obtenção de óxidos inorgânicos, devido a sua metodologia simples, economicamente mais atrativa, produção sob baixas temperaturas, aplicabilidade e acessibilidade química deste processo e alta pureza do produto final.

3.6.3. Método Montan Salt

O preparo de BaTiO₃ pelo método Montan Salt é proporcionado pela utilização de um sal, ou mistura de sais fundidos, como solventes reacionais^[07]. Para a síntese são necessários um sal de bário e um precursor de titânio, devidamente dissolvidos, e com a mesma proporção molar, o que rearranja seus átomos.

Essa mistura deve ser macerada junto com cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de potássio (KCl) e depois aquecida lentamente a temperaturas próximas de 1.000°C, o que ocasiona a fusão da mistura dos cloretos. Após o tratamento térmico a mistura deve ser lavada com água destilada para eliminar os sais solúveis, e após aquecida, para secagem, por algumas horas em estufa apropriada.

^{††} Dispersão de partículas coloidais em um líquido.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Técnicas de análise

Na continuação serão descritas brevemente as técnicas de análise utilizadas na caracterização térmica e estrutural do BaTiO₃.

4.1.1. Análise termogravimétrica - TG

A técnica de Análise Termogravimétrica – TG ^[26] tem por objetivo geral avaliar a decomposição do precursor polimérico. É a técnica de análise térmica na qual é mensurada a mudança da massa total de uma dada substância em função da temperatura, submetida a um controle programável. Costumeiramente as curvas de TG e sua derivada, DTG, são apresentadas simultaneamente num gráfico, com a temperatura na abscissa.

Habitualmente é representada na ordena o percentual de massa da amostra, no lugar da massa total, facilitando assim a comparação entre várias curvas obtidas colocadas em uma base normalizada. Outra forma não tradicional de se obter gráficos de TG é quando o peso e a temperatura serão exibidos em função do tempo, permitindo uma análise aproximada da taxa de aquecimento, porém é menos eficiente quando o propósito é comparar com outras curvas.

As curvas DTG completam a resolução e são facilmente comparadas as outras medidas. A diferenciação é realizada computacionalmente gerando um gráfico da derivada da massa. Essas curvas são grande interesse no estudo da cinética das reações, já que apresenta a taxa efetiva em que acontece a reação ^[27].

A metodologia utilizada consiste em trabalhar com massas idênticas de uma amostra e de um material de referência, geralmente Alumina. Essas massas são colocadas em recipientes propícios chamados de porta amostra, ou cadinho, envoltos por um bloco metálico de massa muito grande que atua como absorvedor de calor. Esse bloco tem massa muito elevada quando comparada com as demais massas envolvidas no processo, tornando possível realizar aquecimento da amostra e da referencia de maneira lenta e precisa, acompanhando todas as

mudanças que possam acontecer. Por exemplo, durante o aquecimento um sinal elétrico é gerado caso a temperatura da amostra subitamente pare de aumentar, porém o da referência continue aumentando. Este sinal elétrico indica um processo endotérmico na amostra, e também uma mudança de fase.

Resumidamente esta técnica de caracterização consiste basicamente na determinação da variação de massa numa fase condensada devido, principalmente, à liberação ou absorção de calor em função da temperatura e/ou do tempo. Com isso podemos observar se há indícios de variação de propriedades física ou químicas a partir da variação da temperatura.

4.1.2. Calorimetria exploratória diferencial - DSC

O princípio da Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC ^[26-28] é o de mensurar o calor transferido para uma amostra, mantendo a pressão constante. Ela consiste em um monitoramento de fatos que envolvem a troca de calor (exotérmicos e/ou endotérmicos) e estão relacionados normalmente com reações de fenômenos físico e/ou químico como desidratação, combustão e polimerização.

O termo diferencial indica o fato de que o comportamento da amostra é comparado com o comportamento de um material de referência que não fica sujeito ao processo envolvido durante a análise. Já o termo varredura mostra que a temperatura da amostra e do material de referência é aumentada de modo ordenado e compassado durante a análise. Para tal, os fenômenos foram comparados com um padrão de alumina, para compreender melhor a DSC, veja a sequência a seguir:

1. Durante o aquecimento, caso haja um processo físico ou químico que envolva transferência de calor durante a varredura, a temperatura da amostra varia expressivamente, comparada à temperatura da referência (alumina).
2. Para manter a temperatura da amostra e da referência em equilíbrio térmico, uma quantidade de calor é cedida, por aquecimento, para a amostra, ou para a referência, durante alterações que possam acontecer com a amostra. Exemplo, um processo endotérmico baixa a temperatura da amostra em comparação à temperatura do material

de referência; assim, a amostra deve ser aquecida mais intensamente que o material de referência a fim de se manter o equilíbrio térmico. O equipamento deve fornecer essa quantidade a mais de energia, responsável pelo aquecimento, para obter a mesma variação de temperatura tanto na referência quanto na amostra.

Essa energia a mais, pode ser tratada como uma contribuição adicional à capacidade calorífica em pressão constante (C_p), que é uma grandeza diretamente proporcional a potência extra requerida do equipamento (P_{ex})^[26]. Um gráfico de DSC é um gráfico de P_{ex} ou C_p em função da temperatura.

Com esta técnica avaliou-se a sequência de decomposição e formação de fases posteriores a pré-calcinação^[29].

O equipamento usado nas análises térmicas é um modelo Netzsch STA 40 do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa - COMCAP da Universidade Estadual de Maringá (UEM), no intervalo de temperatura de 25°C a 1000°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min, em atmosfera de ar sintético ($O_2/N_2 - 1/4$) e N_2 , e utilizando alumina como material de referência.

4.1.3. Difração de raios X - DRX

A difração de Raios X – DRX^[30, 31], também chamada de Difractometria de Raios X é uma das técnicas de caracterização microestrutural mais conhecidas, tendo aplicações em diversos campos do conhecimento, principalmente na engenharia e ciências de materiais, engenharia química, além de geociências, física e outros ramos.

Esta técnica consiste na emissão de raios X que atingem uma amostra, podendo ser espalhados elasticamente, sem prejuízo com relação à energia. Os fótons de raios X após a colisão com o átomo do composto mudam sua trajetória, mantendo a mesma energia incidente. Se os átomos do composto estiverem organizados numa estrutura cristalina ou amorfa, apresentando distâncias entre eles próximas do comprimento de onda do feixe de Raios X incidente, então refletirão os raios, com mudança de direção. Dessa forma,

interferências construtivas e destrutivas serão geradas. Na figura 09 está representada a estrutura cristalina de face centrada.

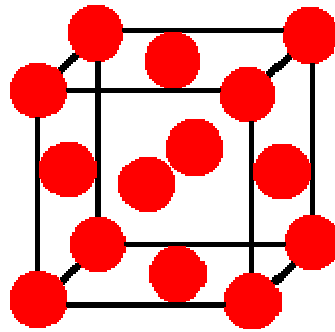


Figura 09. Representação esquemática de uma estrutura cristalina de face centrada.

Nessa estrutura, os átomos funcionam como obstáculos, ou centros de espalhamento dos raios X, ocasionando a chamada difração de raios X. Os cristais são formados quando um número enorme de estruturas idênticas são colocadas lado a lado. Desse modo, formam-se famílias de planos atômicos, separadas por distâncias da ordem de 1 nm.

Em 1912, W. L. Bragg propôs um método simples e conveniente para analisar a difração dos raios X pelos cristais. O cientista investigou a interferência dos raios X difratados por várias famílias de planos paralelos de átomos, hoje conhecidos como planos de *Bragg*. A figura 10a mostra duas famílias de planos de Bragg em um cristal de NaCl, que possui uma estrutura denominada *cúbica de faces centradas* ^[32].

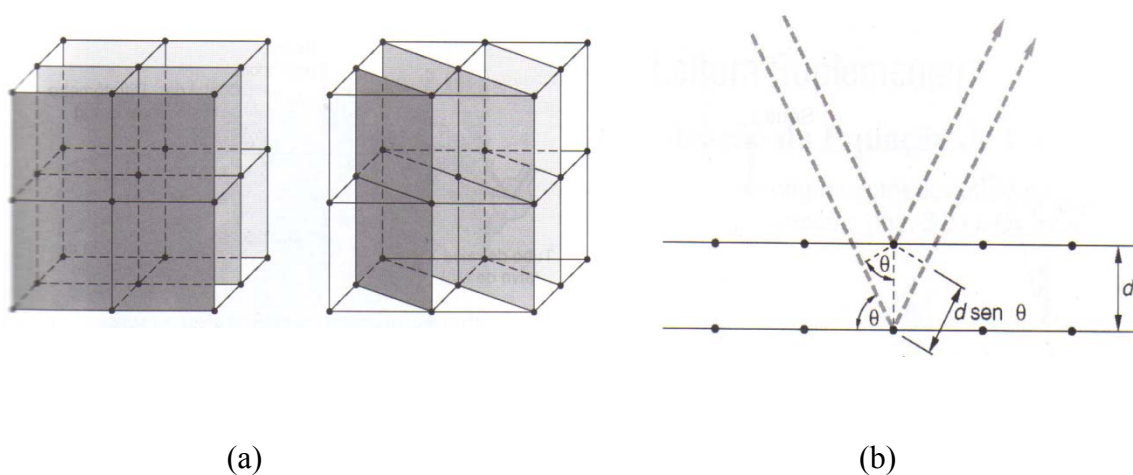


Figura 10. a) Cristal de NaCl de estrutura cúbica de face centrada. b) Difração de raios X no cristal ^[32].

Considere a figura 10b, onde um feixe de raios X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é d . O ângulo de incidência é θ . Os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentarão o fenômeno da difração. Isto é se a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva (um feixe de raios X será observado); caso contrário, haverá superposição destrutiva, isto é não se observará qualquer sinal de raios X.

No final do processo teremos picos característicos num gráfico indicando a composição do material. Já para um composto amorfo teremos a formação de um pico largo (ou banda) indicando que o material não tem características cristalinas. De acordo com a figura 10b, esta condição é satisfeita se:

$$2d\sin\theta = m\lambda \quad (4.1)$$

A Eq. (4.1) é chamada de condição de *Bragg*, sendo $m = 1, 2, 3, \dots$, um número inteiro que depende do ponto onde está ocorrendo a interferência das ondas em relação ao ponto central.

As análises de DRX foram realizadas através do equipamento Shimadzu – XRD-7000, com radiação CuK_α , monocromática, mantendo-se tensão constante e varredura sincronizada no intervalo 2θ de 20° a 80° e passo de $0,02^\circ$. Para identificação as principais fases presentes na amostra foi utilizado o software X'Pert HighScore versão 1.0.

4.1.4. Microscopia de Força Atômica - AFM

O microscópio de força atômica, **AFM**, ou ainda, **SFM** (*Scanning Force Microscope*)^[33, 34], tem seu princípio de funcionamento fundamentado no efeito túnel^{**}. É um microscópio que varre a superfície da amostra investigando suas propriedades. A aplicação geral desta técnica é o de medir forças ou interações entre uma sonda (*cantilever*) e a superfície da amostra para obter a microestrutura do composto analisado.

^{**} É o fenômeno quântico associado a uma partícula quando atravessa uma região em que a energia potencial é maior do que a sua energia total, na mecânica clássica esta barreira seria intransponível, já que a energia cinética da partícula seria negativa na região

O equipamento tem a capacidade de detectar as curvaturas da superfície, no modo de contato, ou as vibrações da sonda sobre a superfície no modo não-contato. No primeiro modo, também chamado de modo de força constante, a sonda se aproxima da superfície da amostra e sofre desvios devido às forças repulsivas, gerando imagens de alta resolução, o que possibilita observações no nível atômico e molecular.

No segundo modo, não-contato, também chamado dinâmico, a sonda é vibrada verticalmente com frequências próximas das frequências de ressonância da amostra, devido às forças atrativas, ocorrendo assim mudanças constantes na amplitude detectada, o sistema, no entanto, faz controle dessa amplitude de vibração mantendo-a constante, para que o sistema não faça leituras equivocadas.

A sonda utilizada tem dimensões geralmente entre 0,1 mm a 0,2mm de comprimento, tendo na extremidade livre uma fina ponta (ponteira) com alguns nanômetros de espessura, podendo chegar até um mínimo de 20 nm de raio. As vibrações dessa sonda são causadas pelas forças interatômicas atuando entre a ponteira da sonda e a amostra.

Um sensor piezoelétrico acoplado a sonda, varre a superfície da amostra, num dos modos selecionados, mandando dados a um computador interligado que gera uma imagem virtual da superfície dessa amostra. A imagem topográfica obtida pode ser exibida como superficial, “vista de cima”, ou tridimensional, dando aspecto de visão panorâmica.

Vários outros microscópios que se baseiam na técnica descrita anteriormente foram criados, entre eles destaca-se o MFM, microscopia de força magnética; o DFM, força de imersão; o FFM, força de fricção e o EFM, força eletrostática. Podemos combinar métodos diferentes de análises, tais como AFM/FFM, AFM/MFM, AFM/STM ^[34]. O que proporciona uma caracterização mais completa em escala atômica, através das informações obtidas simultaneamente pelos vários métodos.

A possibilidade de se mesclar as técnicas descritas possibilita obter imagens de diferentes tipos de amostras, gerando uma vasta gama de informações. As formas de movimentar a sonda sobre a superfície a ser estudada também influenciam na imagem final obtida. A detecção da superfície permite à formação de sua imagem através de um monitor

acoplado ao computador. A escolha do modo mais conveniente vai depender da aplicação específica que se deseja fazer.

A figura 11 mostra um esquema representativo do funcionamento do microscópio de força atômica.

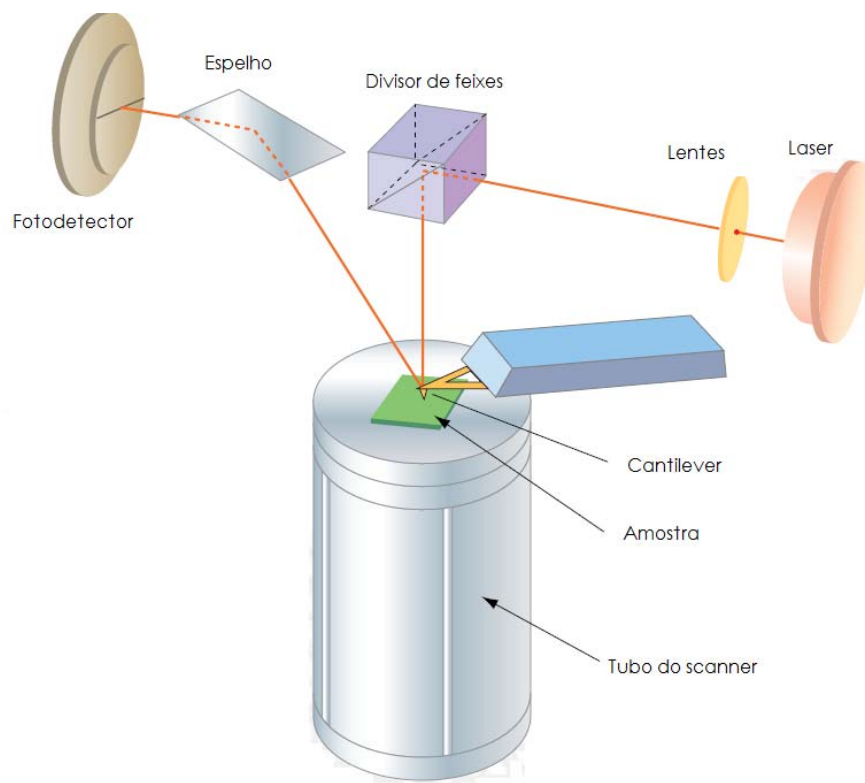


Figura 11. Esquema do funcionamento de um equipamento de AFM. Fonte: Figura retirada do Manual do equipamento SPM 9600 da Shimadzu, com alterações.

Para executar as medidas é necessário ficar atento a alguns fatores que afetam o resultado final, como por exemplo, materiais que compõem a amostra, distância da sonda e da superfície da amostra, da geometria da ponteira existente na sonda, e de qualquer tipo de contaminação que houver sobre a superfície da amostra.

O princípio físico envolvido no funcionamento deste equipamento, referente às interações eletrostáticas, pode ser resumido da seguinte forma: primeiramente a ponteira da sonda é atraída pela superfície da amostra, modo não-contato, devido às forças atrativas existentes no local, como as forças de van der Waals. Esta atração aumenta gradativamente até que ao aproximar a ponteira de uma distância muito pequena em relação à amostra, os

átomos tanto da ponteira quanto da amostra estarão tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir.

Na medida em que a distância vai diminuindo a repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa. As forças anulam-se quando a distância entre os átomos for da ordem de alguns angstroms, típica distância de uma união química. Caso as forças se tornem positivas, isso quer dizer que os átomos da ponteira e da amostra estão em contato tão íntimo que e as forças repulsivas acabam dominando, modo de contato.

A microestrutura dos filmes finos de BaTiO₃ depositados em substrato de vidro foi observada por AFM, no Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, através de um equipamento Shimadzu SPM 9600. Com essa análise pode ser verificada a superfície dos filmes finos de BaTiO₃, sua morfologia, formação de fissuras, rugosidade e distribuição do composto sobre o substrato.

4.1.5. Fotometria - Absorbância

A Fotometria ^[35] é um método de análise, utilizado em geral para medir concentração de um cromóforo^{§§} numa amostra. De maneira geral e em acordo com o senso comum, quanto mais cromóforo uma solução possuir, mais escura ela se apresenta. Porém essa não é uma regra que deve ser levada a todo rigor. Essa problemática teve fim com a criação de equipamentos capazes de quantificar a luz, ou seja, esses equipamentos permitiram a quantificação de fótons, o que tornou os resultados muito mais precisos.

Para entender a fotometria, é necessário conhecer alguns parâmetros de medida envolvidos nessa análise, como a transmitância (T), que traduz a fração da energia radiante que consegue atravessar uma determinada espessura de um material, sem ser absorvida pela amostra. Ao incidir um feixe de luz de intensidade conhecida (I_o) sobre uma amostra, podemos medir a intensidade de luz que atravessa, ou seja, a intensidade que emerge da amostra analisada, desta forma a transmitância é definida com a razão entre a intensidade emergente e a intensidade incidente, $T = I / I_o$.

^{§§} Composto que tem capacidade de interagir com a luz.

Esta redução na intensidade da radiação pode ser utilizada na determinação da concentração de um cromóforo, porém é necessário antes de qualquer coisa, relacionar as duas grandezas envolvidas através da lei de Lambert-Beer.

A luz atravessa um caminho óptico no qual se encontra a amostra, incidindo sobre esta, dessa maneira parte de sua radiação é absorvida pelo material que se encontra acomodado num recipiente denominado cubeta. A quantidade de luz absorvida, medida pela absorbância (A), ao longo de certo caminho óptico é descrita matematicamente pela lei de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C \quad \text{ou} \quad A = -\log T, \quad (4.2)$$

sendo $\epsilon \cdot b$ é a absortividade molar, constante que depende do comprimento de onda (λ), do cromóforo, do solvente e da temperatura.

Um material que apresenta elevado valor para ϵ , tem grande capacidade de absorção de radiação de certo λ , em determinadas condições. Exemplo, o ϵ da clorofila em 480nm é um dos mais altos da natureza, o que se confirma com a sua utilização como captadora de luz para a fotossíntese.

No entanto a lei de Lambert-Beer somente pode ser aplicada quando as seguintes considerações forem satisfeitas:

- 1) A radiação incidente I_0 deve ser monocromática; e
- 2) Os absorventes devem operar independentemente uns dos outros durante a absorção.

As medidas de absorbância são muito usadas em química analítica, pois a absorbância é proporcional à espessura e a concentração da substância de uma amostra, em contraste à transmitância, a qual varia exponencialmente com a espessura e a concentração.

Alguns termos adotados nesta análise fotométrica podem gerar confusão, exemplo *absorção* refere-se ao processo físico de absorver a luz, enquanto *absorbância* refere-se à quantificação matemática dessa absorção. A absorbância ainda pode ser usada para se determinar concentrações de partículas nas amostras analisadas.

Absorbância e Transmitância podem ser consideradas grandezas complementares, ou seja, sua soma (para a mesma energia e comprimento de onda incidente) é aproximadamente igual a 1, resultando em 100%.

Na figura 12 é mostrada a imagem do equipamento utilizado para medidas de absorbância, um espectrofotômetro marca Biospectro, modelo SP 22, com leitura por computador, do laboratório de Análises de Materiais, da Faculdade Campo Real.



Figura 12. Espectrofotômetro utilizado nas medidas de absorbância.

4.2. A síntese do BaTiO₃

A síntese do pó de BaTiO₃ foi o ponto de partida na pesquisa. Nesta fase inicial foram produzidos pós utilizando o Método Pechini. As caracterizações posteriormente realizadas geraram diversas informações, principalmente relacionadas às temperaturas em que acontece a transição de fase, de amorfo para cristalino. Na etapa seguinte foram produzidos os filmes finos de BaTiO₃, a partir da resina polimérica sintetizada também pelo Método Pechini.

As fases deste trabalho foram desenvolvidas em diversos laboratórios da Universidade Estadual do Centro Oeste – UNICENTRO, campus Cedeteg, em Guarapuava; Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá; Faculdade Campo Real, Guarapuava, Colégio Imperatriz, Colônia Vitória – Entre Rios, Guarapuava e Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG.

4.2.1. Instrumentação

Para realizar esta etapa, de preparo de BaTiO₃, foram utilizados os equipamentos e instrumentos laboratoriais descritos na tabela 01.

Tabela 01. Equipamentos e instrumentos laboratoriais.

Balança Analítica	Bureta 25 mL (20°C) - Roni	Béqueres 250 mL - Bomex
Béqueres 250 mL - Bomex	Termômetro 200°C – Incoterm	Chapa com agitador
Espátula e Pêra	Estufa	Forno- Tratamento Térmico

4.2.2. Precursores

Neste trabalho os precursores utilizados na síntese do pó de BaTiO₃, com suas fórmulas químicas, pureza, massa molecular e fabricante, estão discriminados na tabela 02.

Tabela 02. Precursores e suas características usados na síntese do pó de BaTiO₃.

Precursor	Fórmula Química	Pureza (%)	Massa Molecular (g/mol)	Fabricante
Acetato de Bário	C ₄ H ₆ BaO ₄	99	197,35	VETEC
Isopropóxido de Titânio	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	97	284,02	ALDRICH
Ácido Cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	99,5	192,13	CAAL
Etileno Glicol	C ₂ H ₆ O ₂	99	62,07	CAAL

4.2.3. Síntese do pó de BaTiO₃

Os pós foram obtidos a partir da formação inicial de quelatos, na forma de sais em solução aquosa, com um ácido hidrocarboxílico (ácido cítrico - AC). Após, foi adicionado o etilenoglicol (EG) para promover a polimerização pela reação de poliesterificação entre o citrato do íon metálico e o EG. O processo de preparação do pó é ilustrado no fluxograma da figura 13.

Os precursores catiônicos (Titânio-Ti e Bário-Ba) foram misturados em separado ao AC, previamente dissolvido em água destilada, na razão molar 1:6 para o titânio, e 1:3 para o bário. As soluções resultantes foram mantidas sob agitação e aquecidas (em torno de 90°C) até a completa dissolução dos cátions.

Em seguida foi adicionado EG, na razão 3:2 em massa AC:EG. Nesse momento foi feita a correção do pH, ajustando para os valores de 2 (caráter ácido) e 9 (caráter básico), usando hidróxido de amônia para obter este último valor.

A temperatura da solução foi elevada até 120°C para promover as reações de condensação, com simultânea formação e eliminação de moléculas de H₂O, nesse momento uma mudança na coloração da substância é percebida, passando de esbranquiçada para transparente.

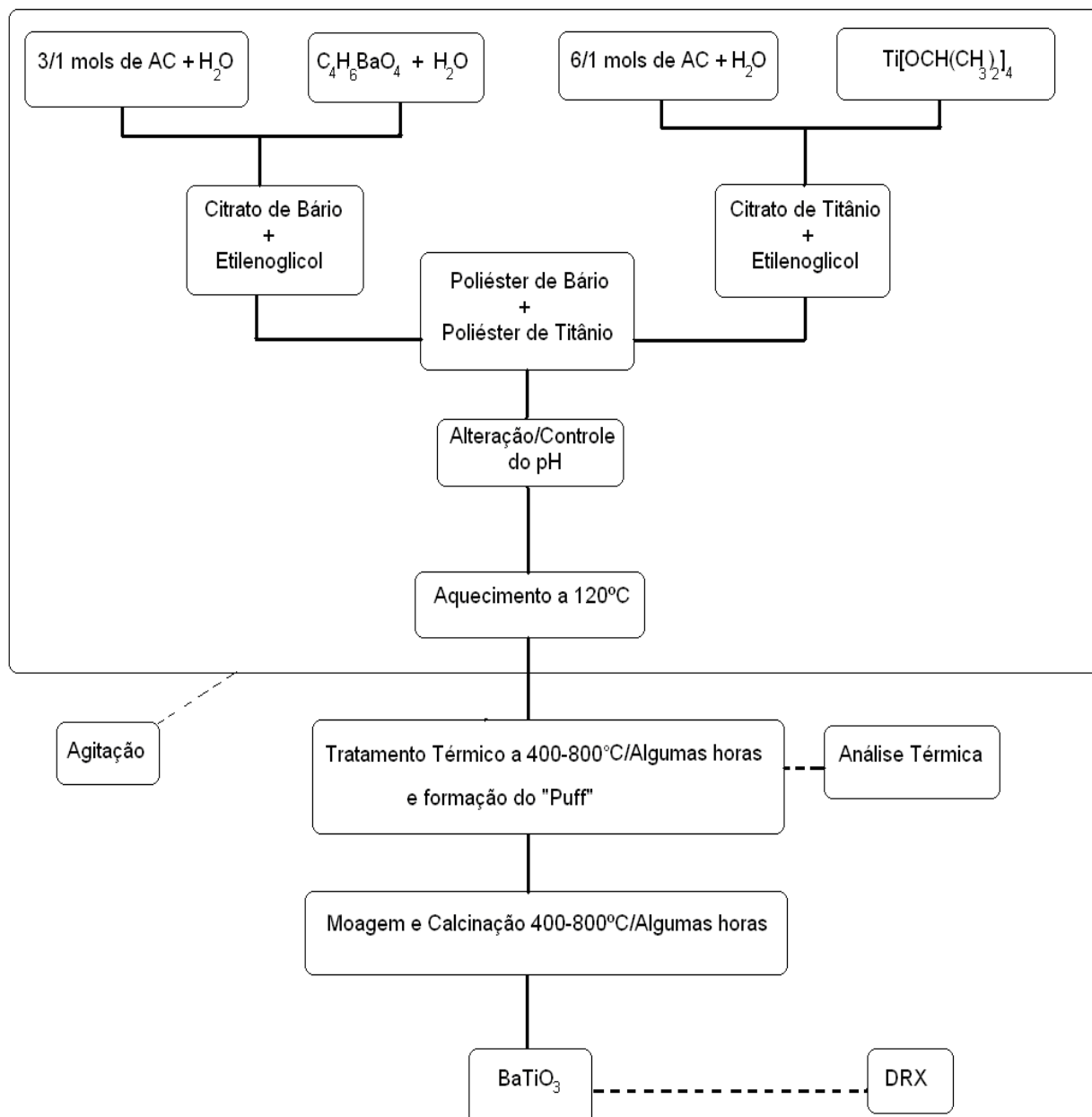


Figura 13. Fluxograma das etapas envolvidas no trabalho para formação do pó de BaTiO₃.

Durante todo o processo de preparação a solução foi mantida sob agitação. Após esta etapa, foram efetuados os tratamentos térmicos, com o objetivo de quebrar a cadeia polimérica, resultando na formação de um *puff*, que apresenta matéria orgânica. Em seguida, o *puff* foi recolhido em recipiente cerâmico para ser calcinado a temperaturas entre 400°C e 800°C/algumas horas.

Os parâmetros e as caracterizações térmicas e estruturais realizadas por meio de análise térmica – TG/DSC e Difração de Raios X estão apresentadas na tabela 3.

Tabela 3. Procedimentos e Técnicas adotadas no estudo das amostras de BaTiO₃.

Procedimento/Técnica	AMOSTRAS				
	BT1	BT2	BT3	BT4	BT6
Temperatura do tratamento térmico	800°C	400°C	600°C	400°C	600°C
Tempo do tratamento térmico	12h	10h	10h	10h	10h
pH	2	2	9	2	9
DSC-TG	Sim	Sim	Sim	Não	Não
Intervalo de temperatura DSC-TG	25-1000°C	25-1000°C	25-1000°C	-	-
Taxa de aquecimento DSC-TG	5°C/min	10°C/mim	10°C/mim	-	-
Atmosfera da DSC-TG	Ar seco/N ₂	Ar seco	Ar seco	-	-
Difração de Raios X – DRX	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Passo de varredura do DRX	0,02°	0,02°	0,02°	0,02°	0,02°

As amostras BT4 e BT6 são repetições das amostras BT2 e BT3, para confirmar os resultados obtidos nas análises por difração de raios X.

Essas caracterizações forneceram informações importantes servindo de base para produção inicial de filmes finos do mesmo composto, um componente cuja camada de material se encontra na faixa de nanômetros até vários micrômetros de espessura.

4.2.4. Preparo do filme fino de BaTiO₃

Neste estudo os pós e filmes finos foram obtidos através do Método Pechini^[20,22], de duas maneiras diferentes, a primeira forma mais direta, ou seja, sem o controle efetivo do potencial de Hidrogênio - pH, e numa forma alternativa na qual o pH das amostras foi ajustado para os valores 2, caráter ácido, e 9, caráter básico^[36,37]. Após a obtenção dos pós as amostras foram caracterizadas.

Terminada a etapa de caracterização dos pós de BaTiO₃ através de TG/DSC e DRX, foi iniciado o processo de testes para a obtenção dos filmes finos com o restante das resinas poliméricas dos compostos BT-2, BT-3 e BT-6, utilizadas para produção do pó na etapa anterior.

Nesta etapa foi utilizada a técnica *Dip Coating*. Durante a execução desta fase se fez

necessário a construção de um equipamento eletromecânico assistido por computadores que realizasse o *Dip Coating*.

A figura 14 mostra uma foto do equipamento de *Dip Coating*, *home-made*. Esse equipamento é composto por um sistema de hastes verticais e horizontais, no qual se encontra o dispositivo com uma garra “jacaré” onde são fixados os substratos de vidro, um computador auxilia no movimento vertical de subida e descida da haste horizontal onde está a garra. O tempo e a velocidade de descida e duração dos mergulhos são controlados por meio do computador.



Figura 14. Equipamento utilizado no processo *Dip Coating*.

Para a obtenção dos filmes foi realizado um movimento de subida e descida contínuo do substrato na solução de BaTiO_3 , obtida pelo método Pechini, mantendo uniforme a frequência de descida e de subida durante os mergulhos da lâmina.

Utilizando as sobras dos compostos acima citados, que não foram usados para síntese do pó de BaTiO_3 , após aquecer a solução até 60°C para torná-la líquida, aplicamos esta resina sobre lâminas finas de vidro, limpas com ácido clorídrico e água, em separado, obtendo assim os primeiros filmes finos. Mergulhamos as lâminas uma a uma, 10 vezes em cada solução

preparada anteriormente, de modo separado e contínuo, posteriormente levando-as ao forno para secagem em temperatura de 400°C por 4 horas, como sugerido pela literatura [35,36].

O resultado desse processo pode ser acompanhado na fotografia dos filmes finos, mostradas na figura 15, onde temos 3 substratos de dimensões aproximadas de 1,0 cm x 2,5 cm, com BT2, BT3 e BT6, respectivamente.

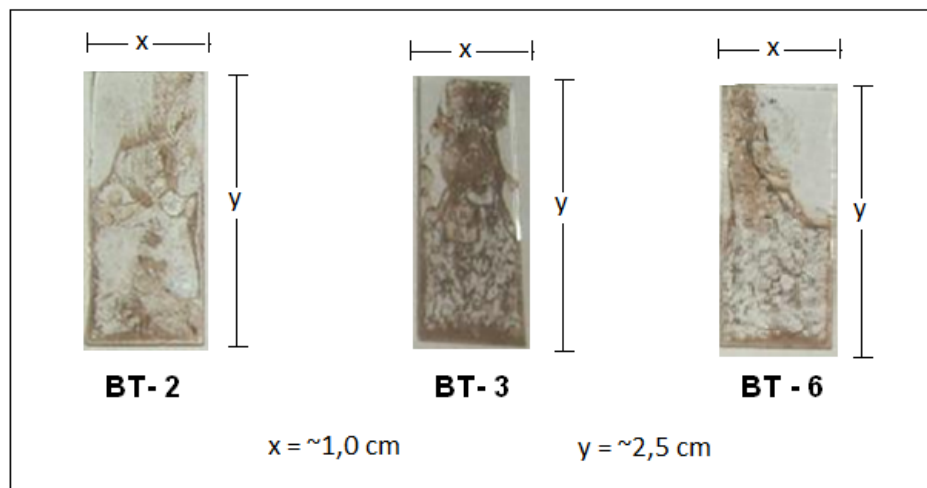


Figura 15. Fotografia das lâminas de teste com filmes finos de BaTiO₃.

Após a etapa de tratamento térmico das lâminas foi observada carbonização das mesmas. Dois motivos foram atribuídos a essa carbonização, acredita-se num primeiro momento ser em função da temperatura de tratamento térmico, talvez elevada demais, e numa segunda interpretação, o fato da queima ter ocorrido refere-se à má distribuição da solução sobre o substrato.

Constatou-se através dos filmes confeccionados, figura 15, que o processo de obtenção dos mesmos ainda não estava satisfatório e deveria passar por melhorias a fim de se chegar ao objetivo principal, para tal, foram executadas mudanças no que se refere ao controle no tempo de permanência da solução após a polimerização sobre a chapa de aquecimento, juntamente com alterações no tempo e na temperatura de aquecimento das lâminas com o composto durante tratamento térmico.

Algumas mudança na produção dos filmes finos de BaTiO₃ foram realizadas, como

alterar o tempo em que a solução ficou sobre a chapa de aquecimento após a polimerização, um intervalo de tempo a mais após a formação do polímero poderia causar alterações que seriam imperceptíveis no restante do processo, e que seriam detectadas somente num momento posterior quando das análises térmicas e estruturais.

Dessa forma o tempo máximo de permanência da solução sobre a chapa de aquecimento não ultrapassou 10 minutos, sendo que esta era mantida constantemente a temperatura de 60°C.

Após o teste inicial e depois das correções mencionadas para produção dos filmes finos de BaTiO₃, foi dada continuidade nos trabalhos com a confecção de novos filmes finos de BaTiO₃, ainda através das soluções restantes de BT-2 e BT-3 utilizadas para produção do pó do composto, e também pela síntese de novas soluções de BaTiO₃, denominadas BT-7 e BT-8, mantendo-se intactos o método e todos os procedimentos adotados no preparado das soluções anteriores.

Nesse momento algumas variáveis foram testadas, como duração dos “mergulhos” realizados; influência do pH, onde foram utilizados os valores 2 (ácido) e 9 (básico); frequência dos mergulhos realizados; e também foi testada a temperatura de tratamento térmico dos filmes obtidos.

A fotografia de alguns filmes obtidos são mostradas na figura 16. Os parâmetros utilizados para obtenção dos filmes e as técnicas de caracterização empregadas estão indicadas na tabela 04.

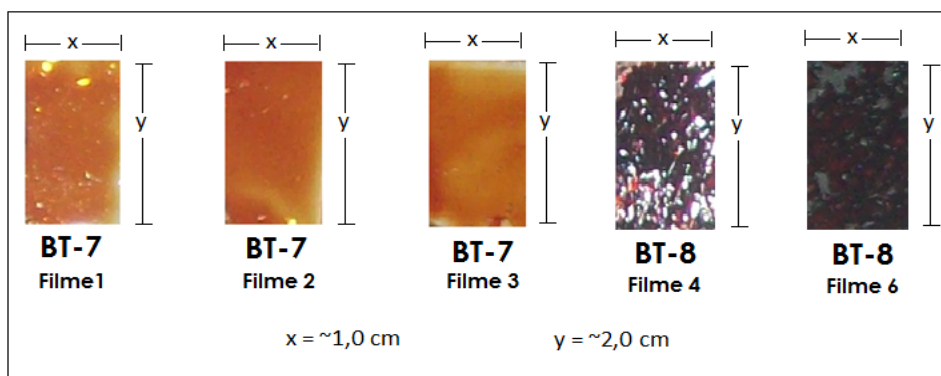


Figura 16. Fotografia de filmes finos de BaTiO₃ obtido a partir das soluções BT-7 e BT-8.

Tabela 4. Parâmetros utilizados para obtenção e submissão à caracterização de amostras de BaTiO₃.

Procedimento/Técnica	AMOSTRAS							
	BT-7	BT-7	BT-7	BT-8	BT-8	BT-8	BT-2	BT-3
Número do filme fino	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatura do tratamento térmico	200°C	200°C	300°C	200°C	200°C	300°C	200°C	300°C
Tempo do tratamento térmico	10h	10h	10h	10h	10h	10h	10h	10h
pH	2	2	2	9	9	9	2	9
Frequência de mergulho	10 X	20 X	20 X	10 X	20 X	20 X	20 X	20 X
Análises Realizadas								
A.F.M.	SIM	SIM	SIM	NÃO	SIM	SIM	NÃO	NÃO
Fotometria: Absorbância	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM	NÃO	SIM	SIM

Os filmes finos de BaTiO₃ tiveram sua morfologia superficial analisada por AFM, e a faixa de absorção foi verificada através da Fotometria - Absorbância. A figura 17 mostra o fluxograma das etapas utilizadas para a obtenção dos filmes finos.

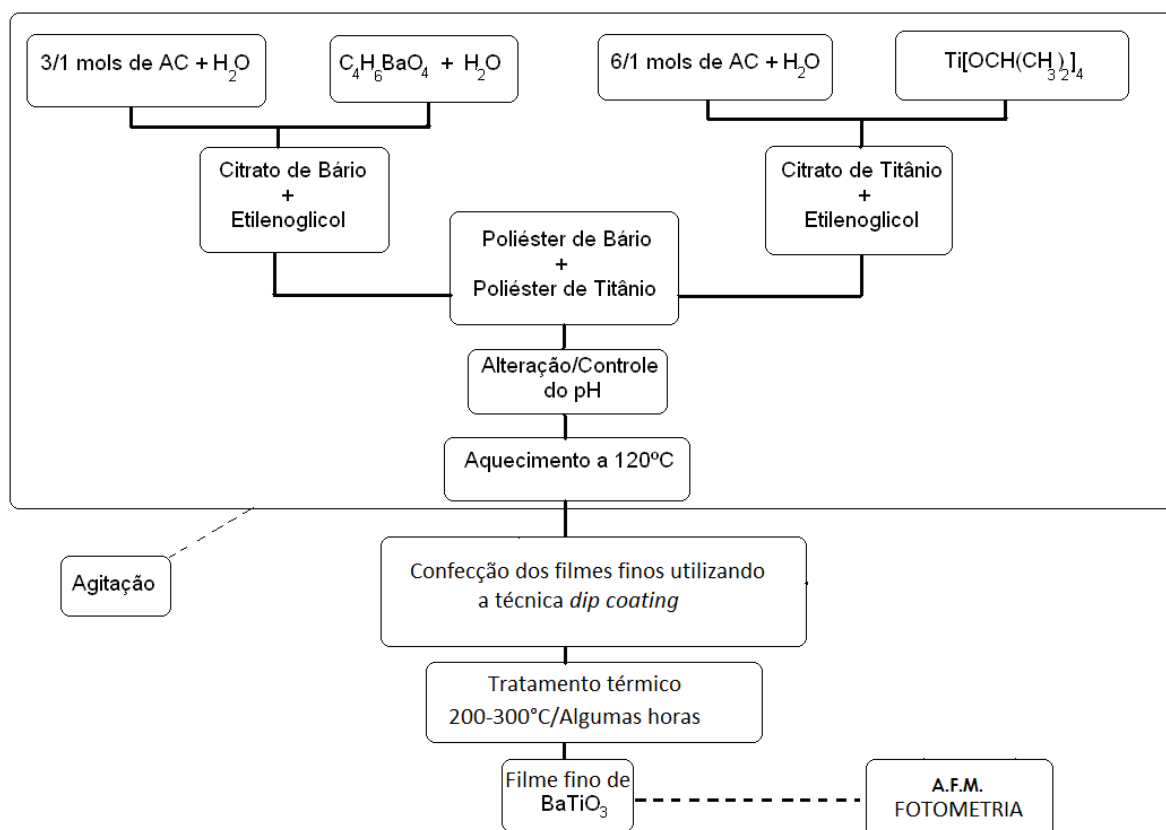


Figura 17. Fluxograma das etapas envolvidas no trabalho para formação do pó de BaTiO₃

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Pó de BaTiO₃

Nesta seção serão expostos resultados obtidos pelas caracterizações térmica e estrutural, TG-DSC e DRX, respectivamente, para o pó de BaTiO₃ obtido através do Método Pechini, conforme descrito no item 4.2.3.

5.1.1. Análise TG e DSC

Por meio das derivadas da TG e dos principais picos de perda de massa obtidos das análises térmicas, determinamos o intervalo de decomposição do polímero. O propósito desta análise de DSC foi identificar quais ciclos térmicos de calcinação seriam ideais para obter o óxido amorfo.

Na figura 18 é mostrada a curva de DSC/TG do pó de BaTiO₃, amostra BT1. A curva de decomposição térmica das amostras caracteriza-se por um processo de múltiplas reações endotérmicas e exotérmicas (ver curva de DSC), seguidas por perdas de massa (ver curva de TG), desde a temperatura ambiente até aproximadamente 750°C.

Pode-se observar uma primeira região, próxima a 100°C, que existe uma perda de massa, curva de TG. Essa perda deve estar associada à eliminação da água existente na resina polimérica. A partir de 550°C ocorre uma intensa perda de massa que pode ser creditada a pirólise do polímero com liberação de CO₂.

Duran e colaboradores ^[37], explicam que esse processo de análise térmica, para o Método Pechini, pode ser subdividido em três etapas:

- i. Da temperatura ambiente até 190°C, é atribuída principalmente a reações de desidratação do polímero;

- ii. Na etapa seguinte, de 190°C a 600°C, ocorrem principalmente as reações de combustão/oxidação seguidas por formação de fases intermediárias de Carbonato de Bário (BaCO_3);
- iii. No terceiro intervalo, compreendendo entre 600°C e 750°C, há principalmente a quebra das últimas cadeias orgânicas e a formação da fase cristalina.

Uma diferença notável nas curvas de TG/DSC é percebida quando se altera a atmosfera interna de ar seco para gás nitrogênio. No caso da utilização de ar seco temos um pico exotérmico em aproximadamente 600°C (linha contínua verde), o que não é observado na atmosfera de N_2 . No entanto, para atmosfera de N_2 pode ser notado um pico endotérmico em aproximadamente 720°C (linha contínua vermelha), o que não é visto em atmosfera de ar seco.

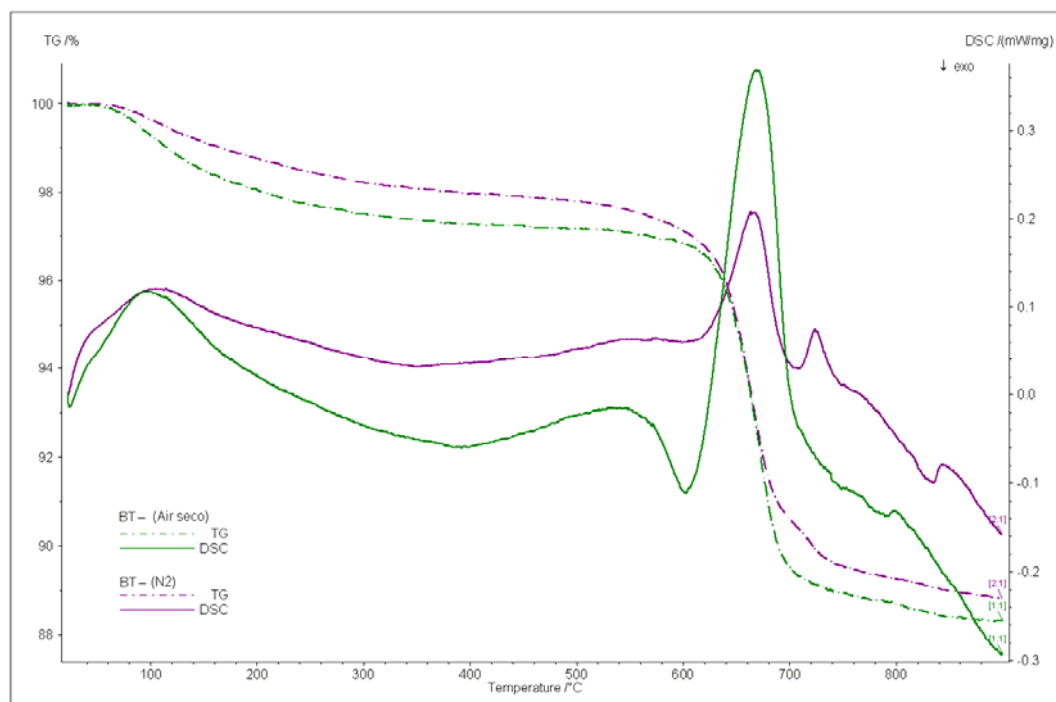


Figura 18. Análise Térmica (TG/DSC) do BT1 em atmosfera de ar seco e N_2 . As linhas contínuas representam as curvas de DSC, e as tracejadas as curvas de TG (verde em atmosfera de ar seco, e vermelha em atmosfera de N_2 para ambas as situações).

As figuras 19 e 20 mostram as curvas de perda de massa (TG) e de sua derivada (DTG) da perda de massa em função da temperatura para as amostras BT2 e BT3

respectivamente. Pode-se observar que as decomposições são muito semelhantes à amostra BT1 da figura 18, e que os principais picos de perda de massa ficam muito próximos dos picos da primeira amostra (BT1), demonstrando a mesma característica de decomposição dos precursores poliméricos.

Nas curvas de DSC das amostras BT2 e BT3, o pico endotérmico, que pode ser observado entre 600° e 700°C, refere-se à decomposição do Carbonato de Bário e à formação dos titanatos, como constatado por Hennings e Mayr ^[38], nas observações das curvas de DSC realizadas sobre suas amostras.

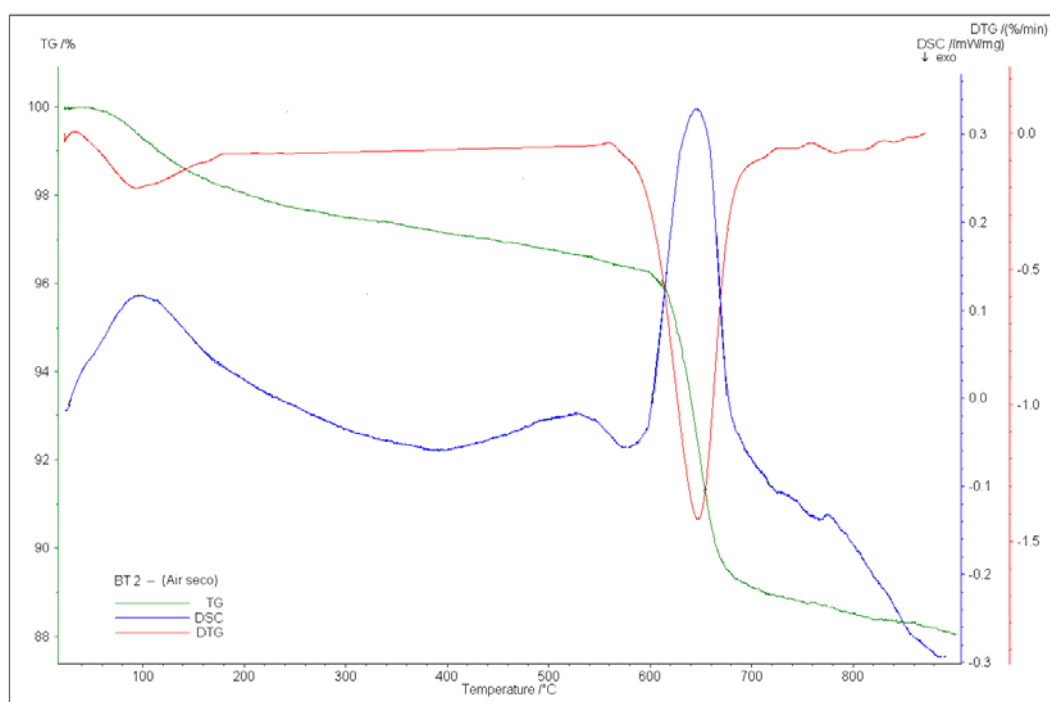


Figura 19. Análise Térmica de TG/DSC para a amostra BT2 em atmosfera de ar seco.

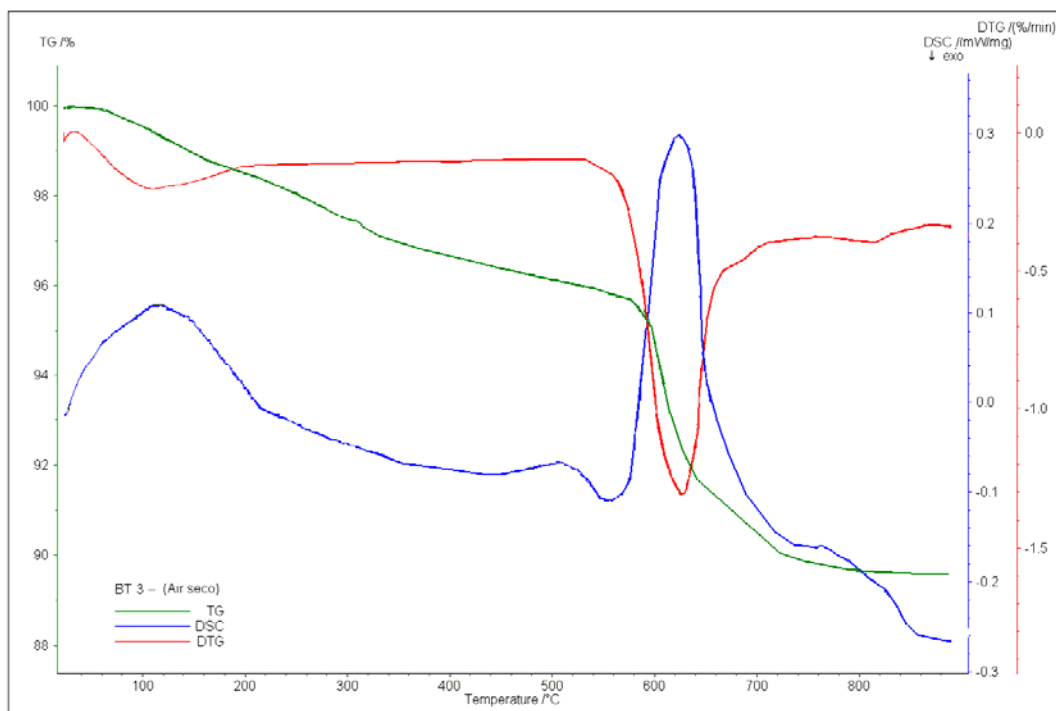


Figura 20. Análise Térmica de TG/DSC para a amostra BT3, em atmosfera de ar seco.

Observamos através das análises térmicas realizadas para as amostras BT1, BT2 e BT3 um comportamento semelhante no que se refere às curvas de TG, DSC e DTG, analisadas numa mesma faixa de temperatura. Pode ser observado também que a partir de 700°C não há formação de nenhum pico representativo nas curvas de DSC, porém ocorrem ainda perdas de massa que se acredita estar relacionadas à reação do carbonato residual formando o titanato de bário, como pode ser visto na curva de TG.

Os resultados obtidos com as análises térmicas sugerem a formação de fase cristalina para o pó de BaTiO₃ a partir de 620°C, e eliminação de toda matéria orgânica a partir de 750°C [39].

5.1.2. Difractometria de raios X - DRX

Com base nos resultados de análise térmica, calcinamos os pós de BaTiO_3 em temperaturas que variavam de 400°C e 800°C por algumas horas, para obter pós amorfos e adquirir mais informações a respeito da temperatura onde ocorre a formação da fase cristalina para o composto analisado. Após as amostras de BaTiO_3 foram caracterizadas pela análise de DRX. Os difratogramas das amostras BT1, BT2, BT3, BT4 e BT6 foram obtidos em modo de varredura contínuo em um difratômetro.

Para a amostra BT1 o difratograma obtido sugere a formação do BaTiO_3 (figura 21). Constatamos também a formação de BaCO_3 junto a amostra^[40], observando dados catalogados do Centro Internacional de Dados de Difração, JCPDS. Esta análise foi empregada para a determinação da evolução da formação de fase do titanato.

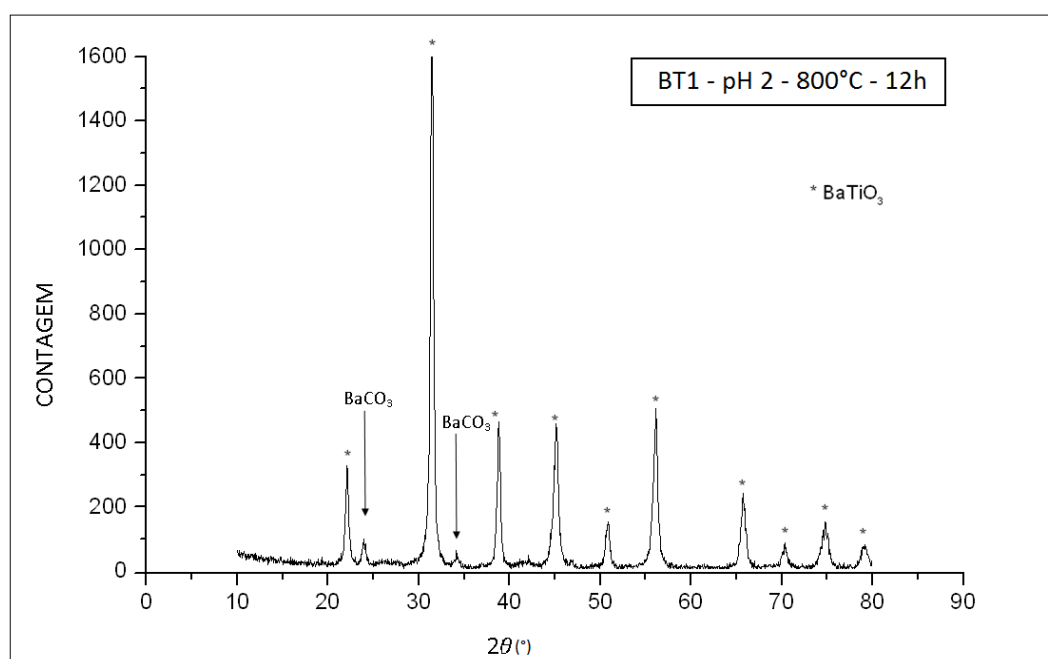


Figura 21. Difratograma para amostra BT1 com pH ácido (pH 2) tratada em 800°C por 12 horas.

Os difratogramas de raios X dos pós sintetizados com variação de pH e de temperatura de tratamento, podem ser observados nas figuras 22, 23, 24 e 25. Os picos identificados são característicos do titanato de bário, conforme anexos 1 e 2, para os difratogramas das amostras BT2 e BT3, e pode-se observar um efeito, causado pelo aumento da temperatura de

calcinação, que é o aumento da intensidade dos picos de difração, que sugerem um aumento da cristalinidade e do tamanho do cristalito para temperaturas de calcinação mais altas.

Outra informação importante que podemos coletar a partir dos difratogramas, diz respeito à formação BaCO_3 , na amostra BT3, figura 23, assim como na amostra BT1 da figura 21. Nota-se que a variação do valor pH, ou mudança na temperatura de tratamento térmico para o pó obtido, num primeiro momento não produziu qualquer efeito que impedisse a formação de BaCO_3 .

Já nos difratogramas das amostras BT4 e BT6, figuras 24 e 25, respectivamente, foi observado a formação de BaCO_3 , em praticamente 100% das duas amostras analisadas, confirmadas pelo anexo 3. Alguns fatores que poderiam ter afetado na formação do BaTiO_3 e que não forma controlados referem-se a temperatura e umidade externa, principalmente esta última, já que as partículas de água presentes na atmosfera poderiam sequestrar o titânio do isopropóxido, não permitindo a sua ligação com o bário para formação do BaTiO_3 .

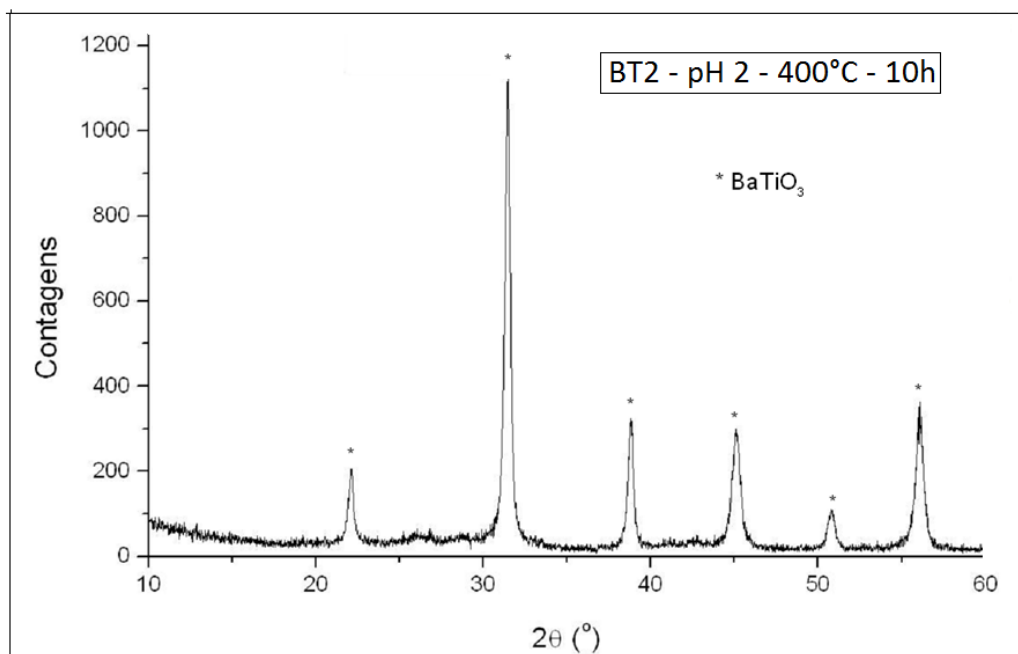


Figura 22. Difratograma para BT2 com pH ácido (pH 2), tratada em 400°C por 10 horas.

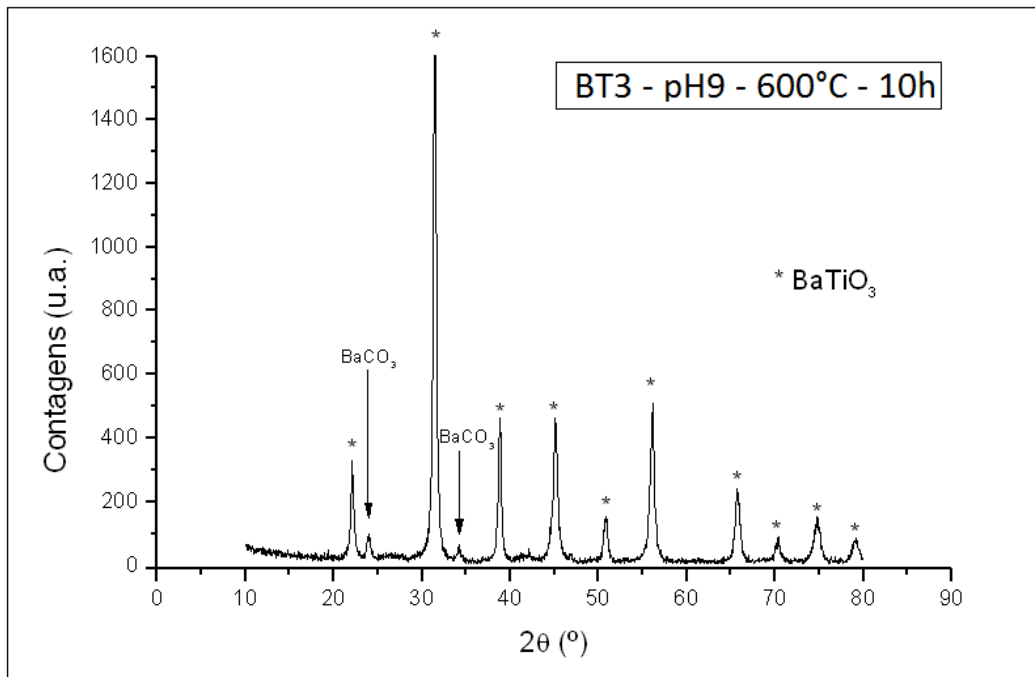


Figura 23. Difratoograma para BT3 com pH básico (pH 9), tratada em 600°C por 10 horas.

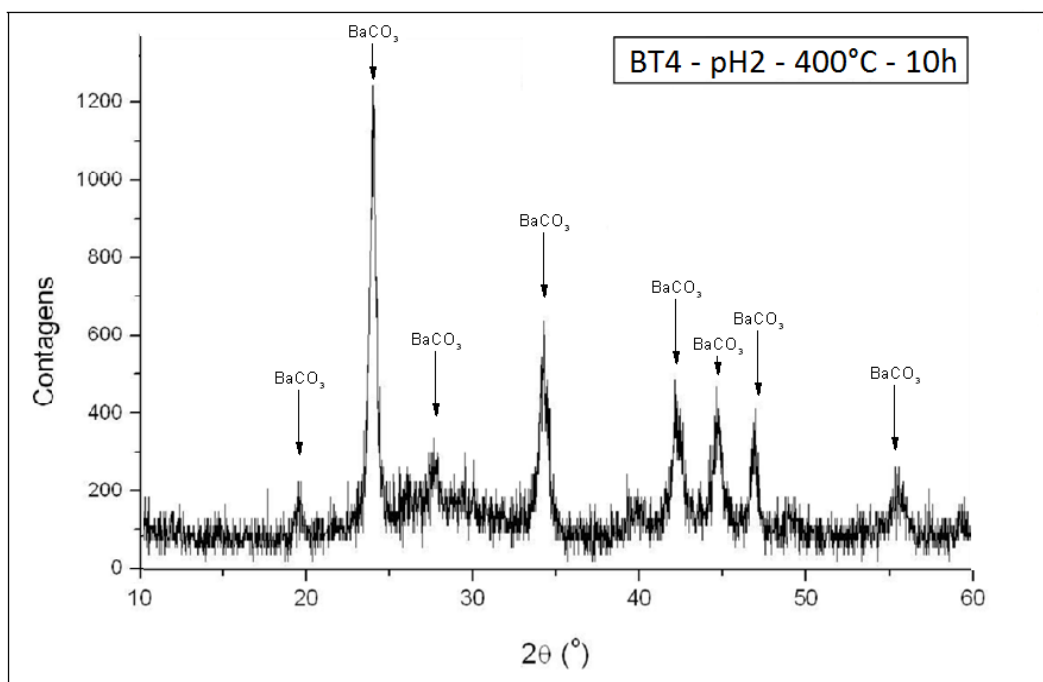


Figura 24. Difratoograma para BT4 com pH ácido (pH2), tratada em 400°C por 10 horas.

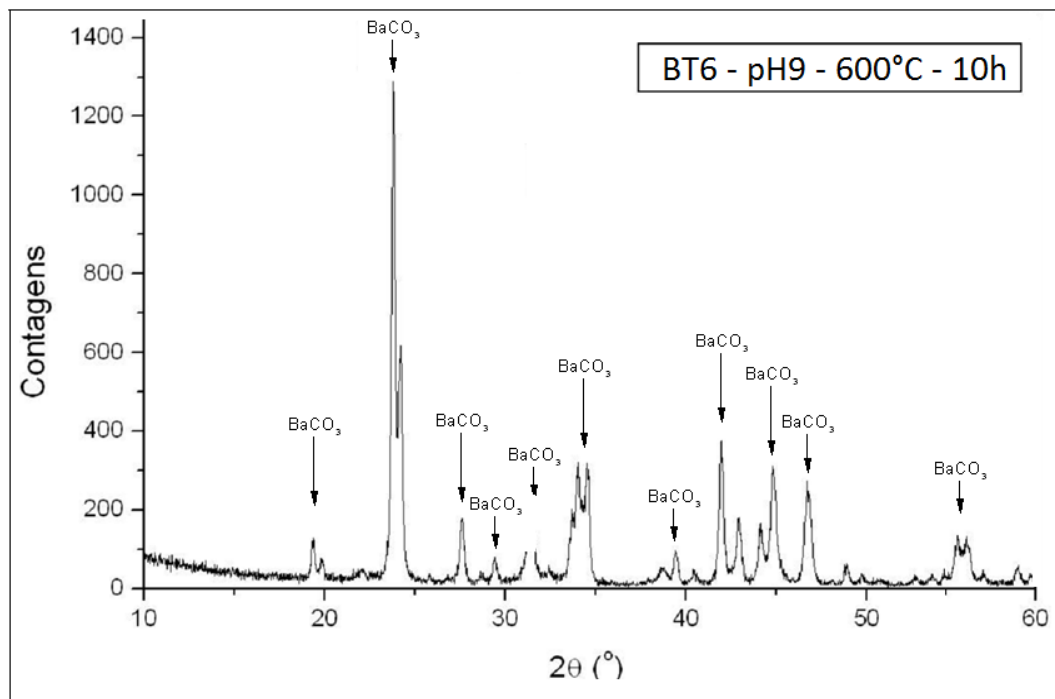


Figura 25. Difratoograma para BT6 com pH básico (pH 9), tratada em 600°C por 10 horas.

As análises estruturais feitas a partir dos difratogramas comprovam a formação do Titanato de Bário, bem como apontam a formação exclusiva de BaCO₃ para algumas amostras, conforme dados do JCPDS (anexo 1, 2 e 3), que disponibilizam os pontos onde ocorrem os picos de difração.

De posse desses dados, e com auxílio do software de análise do equipamento, calculamos através da equação de Scherrer^[40], a partir do difratograma da figura 21, o tamanho médio do cristalito, encontrando aproximadamente 22 nm para a amostra BT-1.

5.2. Filmes finos de BaTiO₃

Os filmes finos de BaTiO₃ obtidos foram submetidos as técnicas de caracterização de AFM, para obter imagens de grande ampliação da superfície dos filmes, e Fotometria: Absorbância, para observar a faixa de absorção do BaTiO₃ estando na forma de filmes finos^[41, 42].

5.2.1. Análise por AFM

A microestrutura dos filmes finos de BaTiO₃ depositados em substrato de vidro foi observada por AFM, nessa análise podemos verificar a superfície dos filmes finos de BaTiO₃, sua morfologia, formação de fissuras, rugosidade e distribuição do composto sobre o substrato.

As amostras foram analisadas em modo de não contato, prevalecendo as forças atrativas entre amostra e ponteira da sonda. Tais amostras apresentam boa uniformidade na distribuição da solução de BaTiO₃ sobre o substrato de vidro. Pode ser verificada aglomeração de partículas em praticamente todos os filmes, fissuras em alguns e alteração na rugosidade conforme temperatura de tratamento térmico dos filmes. Todos os filmes foram analisados em temperatura ambiente, abaixo da Temperatura de Curie, no regime em que o titanato de bário comporta-se como semicondutor.

Nas figuras 26 e 27 temos o filme 1 de BT-7 analisado numa área de 1,0 x 1,0 μm. Uma imagem superficial do filme é representada na figura 26, mostrando baixa formação de aglomerados de partículas, alguns pontos da superfície analisada apresentam concentração anômala com alguns micrômetros de espessura; pode ser notada ainda boa distribuição da solução no substrato e nenhuma fissura significativa no filme foi encontrada. Na figura 27, uma imagem tridimensional releva uma ligeira rugosidade, cuja dimensão média é de 2,78 nm, e evidencia uma estrutura granular da amostra, com grãos de crescimento na ordem de 0,1 μm.

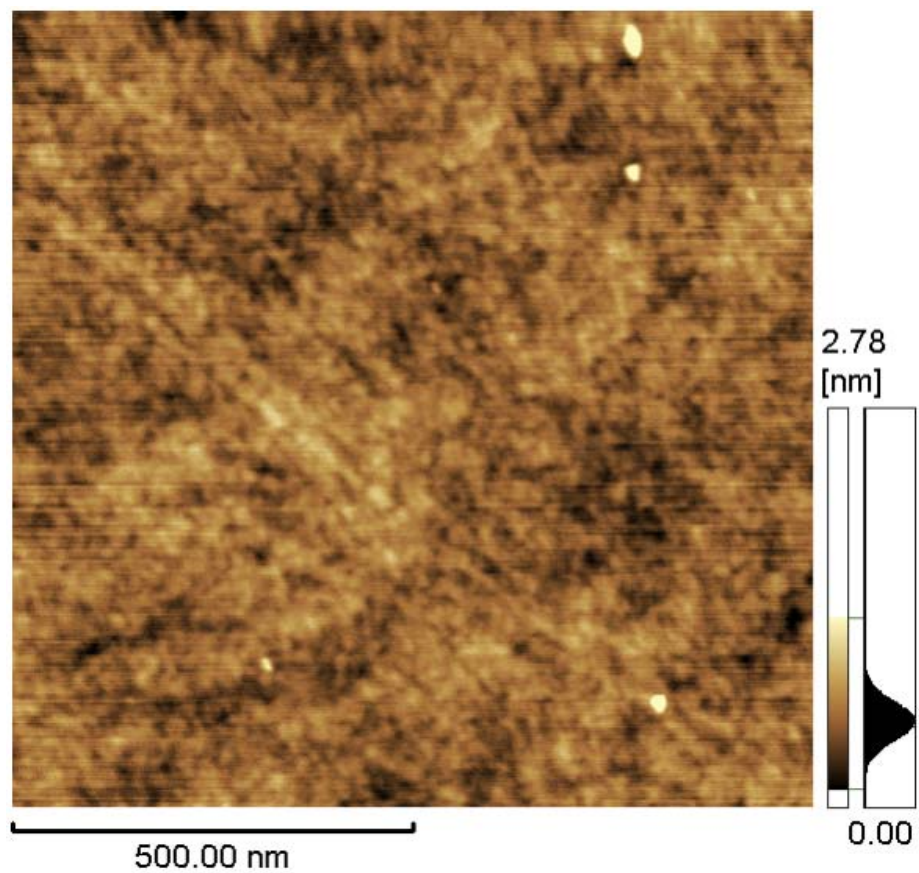


Figura 26. Imagem de AFM da superfície do Filme 1 BT-7.

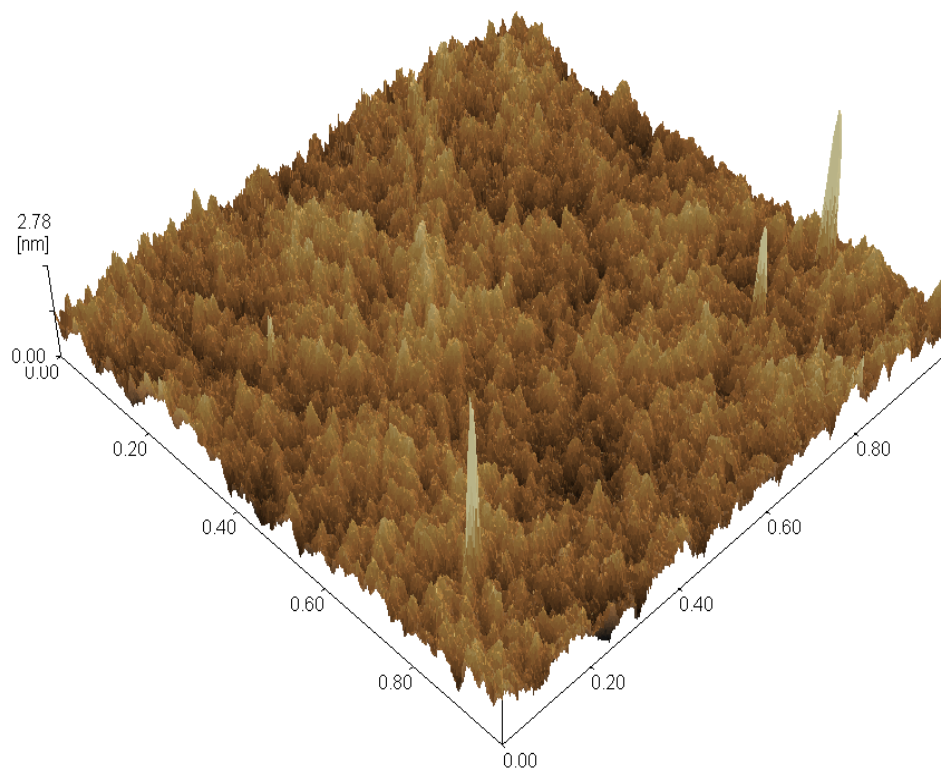


Figura 27. Imagem de AFM tridimensional do Filme 1 BT-7.

Nas figuras 28 e 29 temos o Filme 2 de BT-7 analisado numa área de 5,0 x 5,0 μm . Esta alteração na área analisada é em razão do aglomerado de partículas possuir dimensões maiores que os encontrados no filme 1 de BT-7, caso a área analisada fosse menor, a aproximação da ponteira, e o conseqüente contato direto com a amostra, faria com que o equipamento de leitura perdesse o sinal da superfície, visto que esta análise foi realizada em modo de não-contato.

É percebida na figura 28 a formação de uma fissura que pode ter relação com a deposição da solução sobre o substrato, uma vez que para essa amostra foram realizados 20 mergulhos no processo *dip coating* o que poderia causar um reforço na superfície e conseqüente formação desta fissura ^[34], porém nos demais filmes analisados e obtidos com a mesma frequência de mergulho nada foi observado, como será demonstrado adiante. Na figura 29 temos a imagem panorâmica deste filme, revelando uma rugosidade ligeiramente acentuada em comparação com o filme anterior, mas na mesma ordem de grandeza para uma mesma temperatura de tratamento térmico.

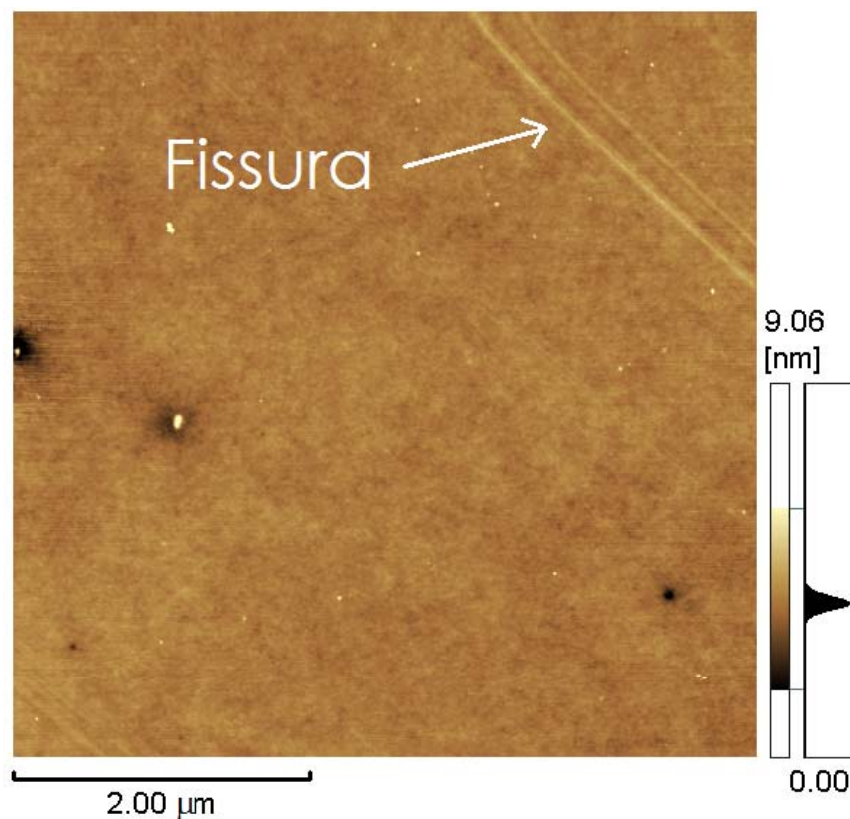


Figura 28. Imagem de AFM da superfície do Filme 2 BT-7.

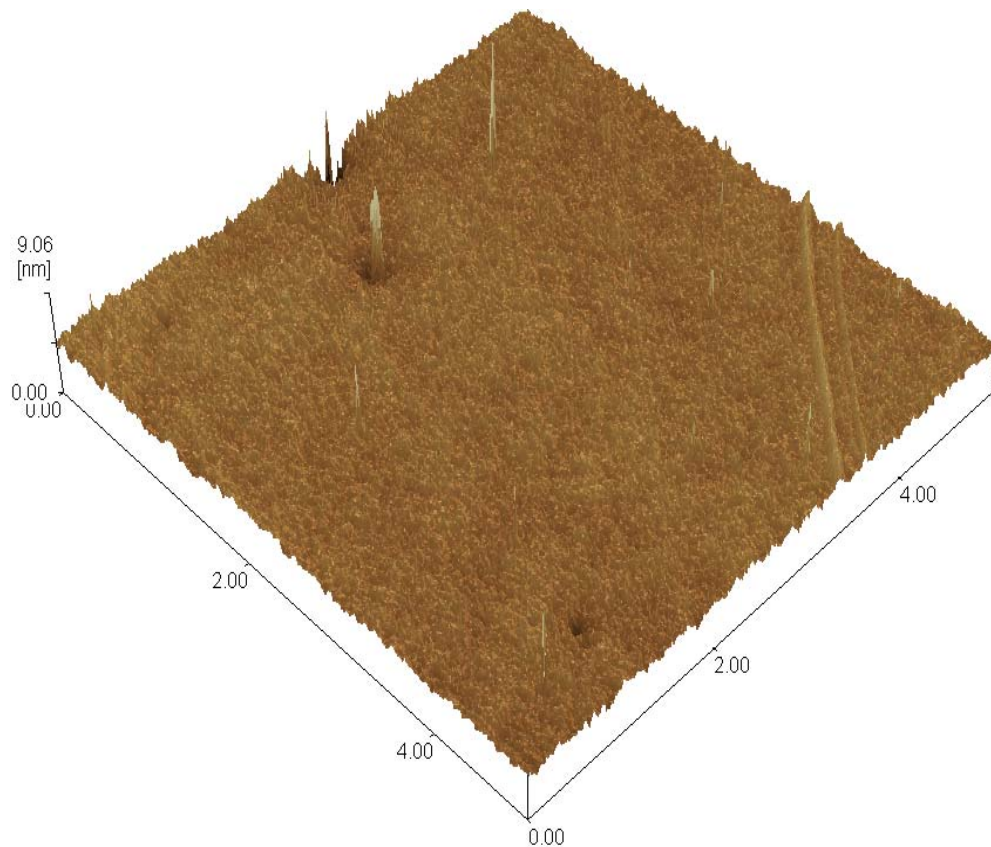


Figura 29. Imagem de AFM tridimensional do Filme 2 BT-7.

Nas figuras 30 e 31 temos o filme 3 de BT-7, que foi analisado também numa área de $5,0 \times 5,0 \mu\text{m}$, pelo mesmo motivo da aglomeração de partículas do filme 2 da mesma amostra. Pode ser notada uma configuração superficial que leva a interpretação de formação de multicamadas, figura 30.

Um significativo aumento da rugosidade, em média $27,34 \text{ nm}$ sobre a superfície da amostra pode ser visualizado na figura 31, que é explicado pela influência no aumento da temperatura de tratamento térmico do filme fino, causando uma degeneração na estrutura do material.

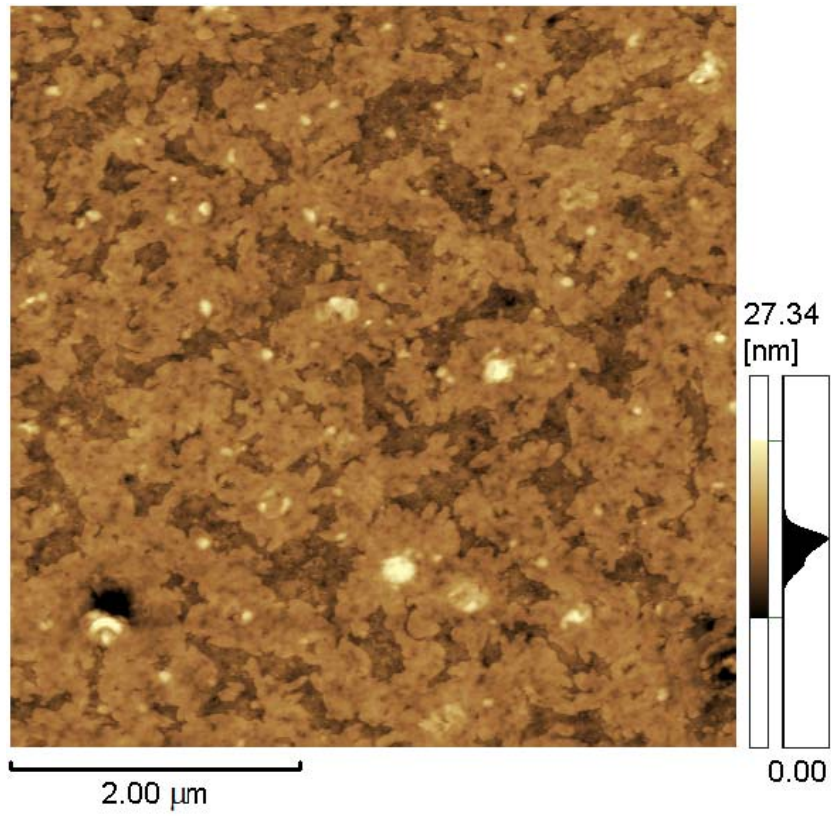


Figura 30. Imagem de AFM da superfície do Filme 3 BT-7.

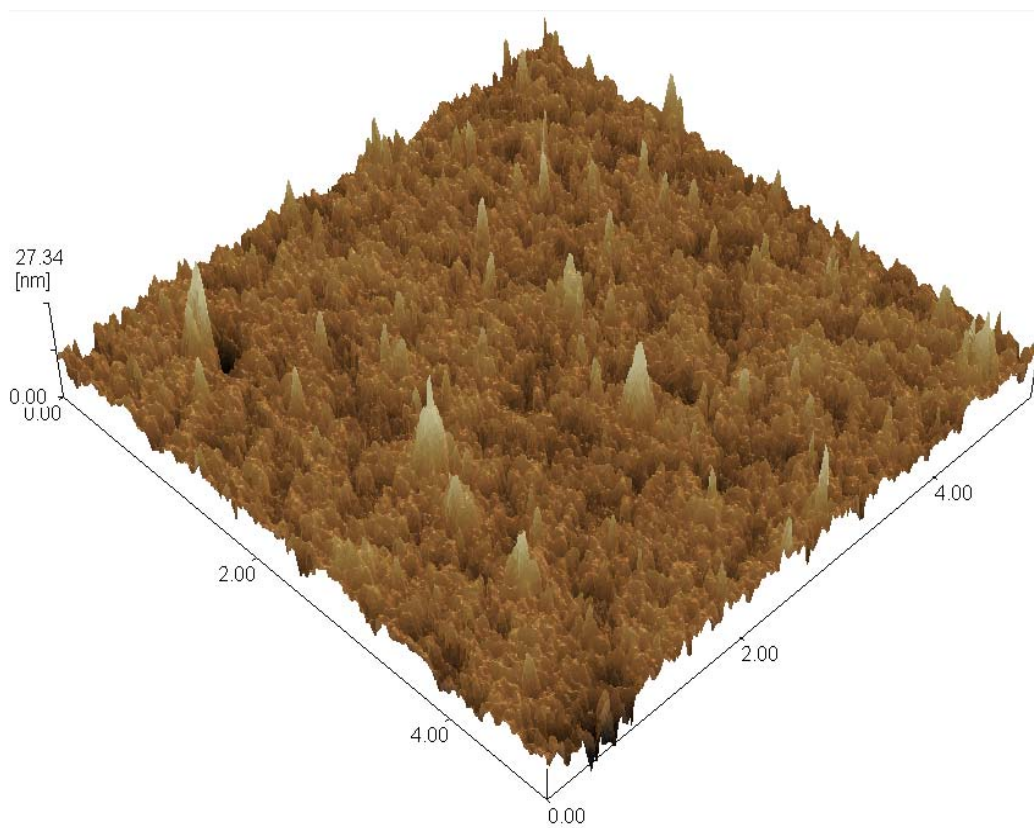


Figura 31. Imagem de AFM tridimensional do Filme 3 BT-7.

As próximas imagens obtidas por microscopia de força atômica, figura 32 e figura 33, revelam que não houve mudança significativa na superfície dos filmes finos devida a alteração do pH da substância depositada, de ácido (pH 2) para básico (pH 9).

Assim como nas demais amostras pode ser observada a formação de aglomerados de partículas de BaTiO₃, de diferentes tamanhos, e pode ser constatado o aumento de rugosidade com o aumento da temperatura de tratamento térmico, figuras 34 e 35.

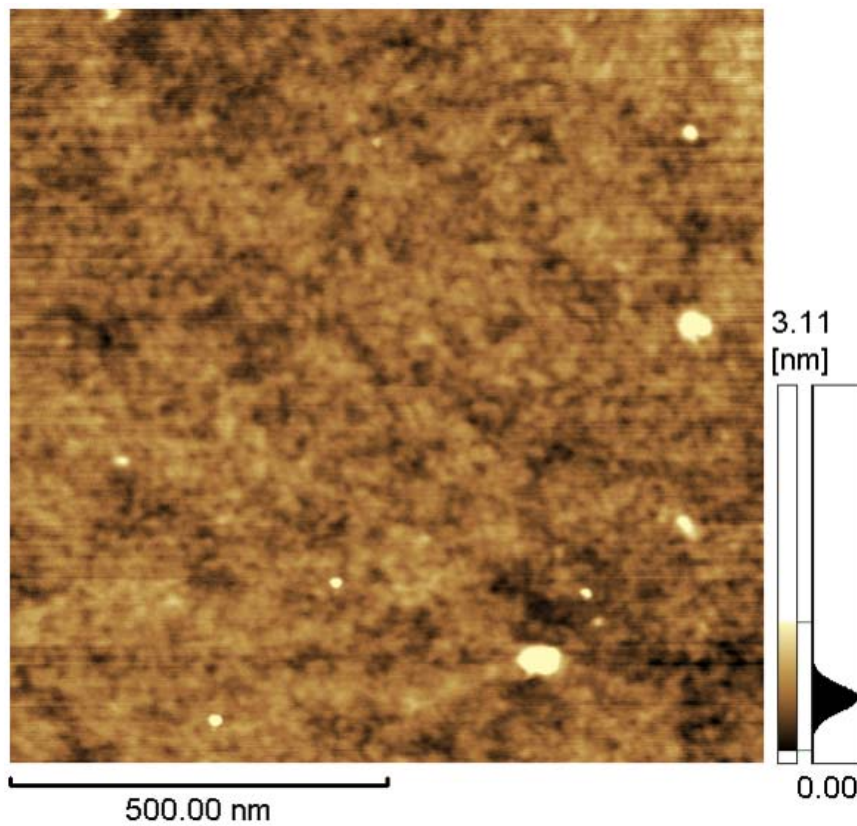


Figura 32. Imagem de AFM da superfície do Filme 5 BT-8.

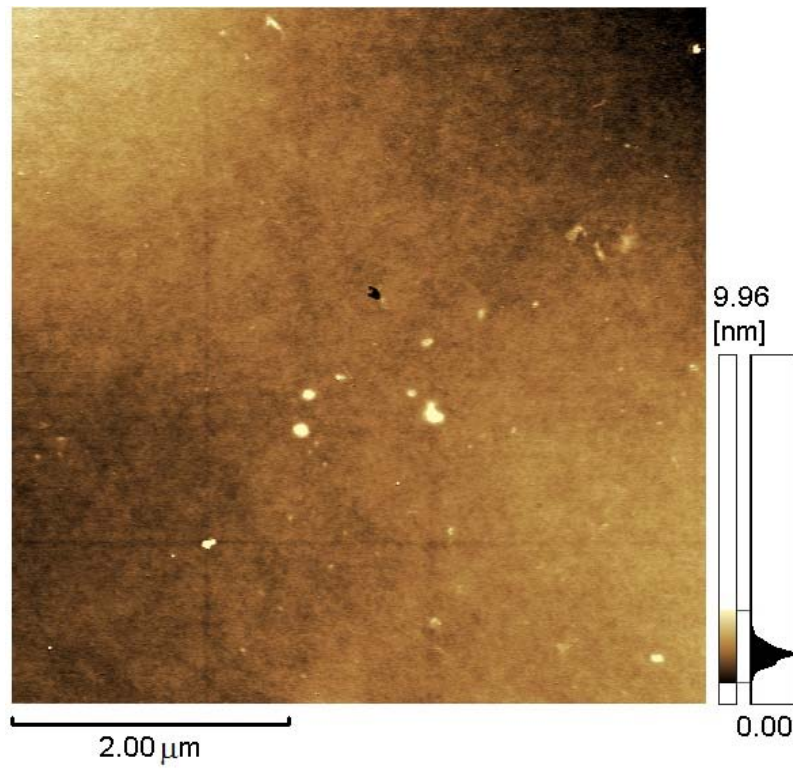


Figura 33. Imagem de AFM da superfície do Filme 6 BT-8.

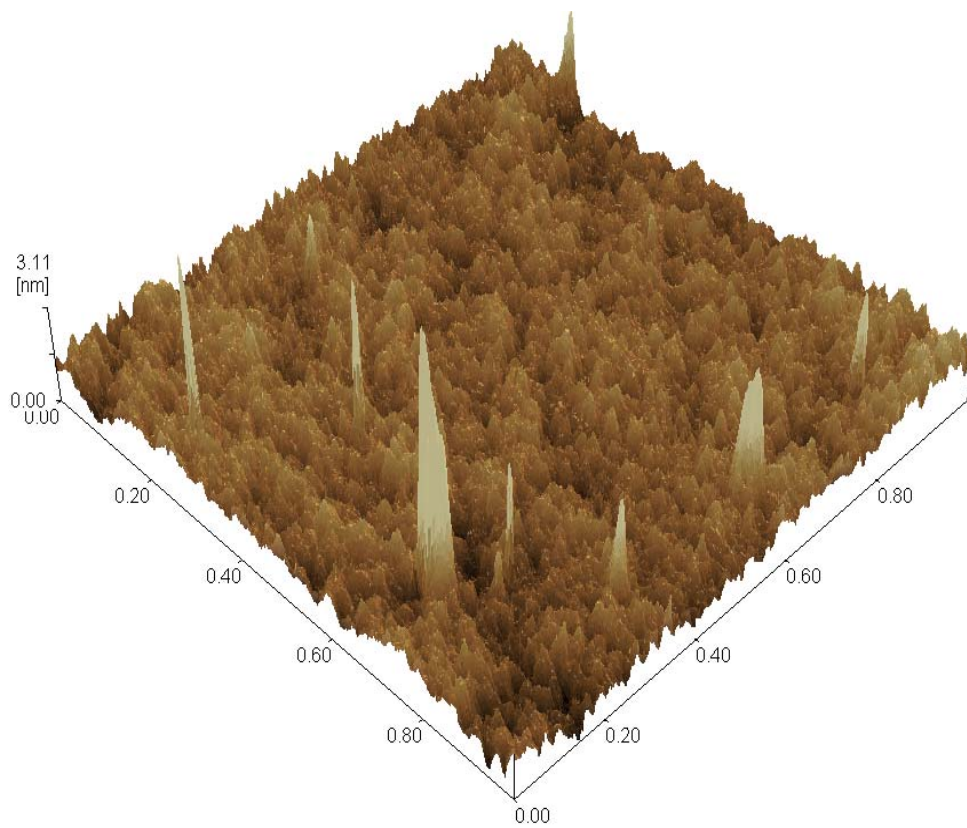


Figura 34. Imagem de AFM tridimensional do Filme 5 BT-8.

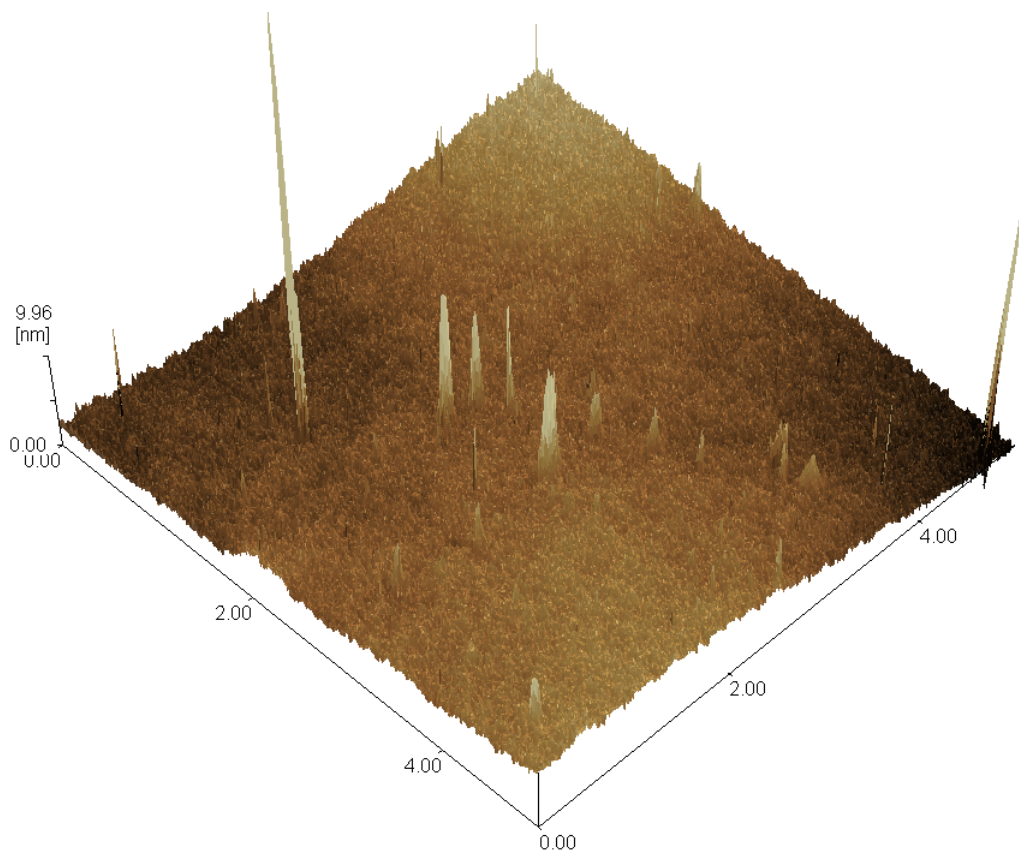


Figura 35. Imagem de AFM tridimensional do Filme 6 BT-8.

5.2.2. Medidas de Fotometria: Absorbância

Por meio das medidas de Fotometria, mais especificadamente de Absorbância, determinamos a faixa de absorção do BaTiO_3 depositado sobre o vidro. O propósito desta análise de fotometria foi testar a resposta do titanato de bário para absorbância na faixa de 300 nm a 1200 nm, mantendo uma faixa de segurança, para evitar possíveis erros nas medidas em razão da faixa que o aparelho pode ser utilizado que varia de 280 nm até 1450 nm.

As análises de absorbância foram realizadas com o equipamento lendo apenas a absorbância do filme fino, subtraindo o espectro de absorção do substrato de vidro utilizado como base para deposição da solução de BaTiO_3 , para formação dos filmes finos. Estes espectros permitem fazer as comparações com as absorbâncias encontradas nos diversos filmes analisados.

As medidas de absorvância realizadas para as amostras BT-7 filme 1, BT-7 filme 2, BT-7 filme 3, BT-8 filme 5, BT-8 filme 6, BT-2 filme 7 e BT-3 filme 8, são representadas pelas figuras 36 à 42, respectivamente, e mostram um nível de absorção elevado para radiação de comprimento de onda correspondente desde a região do Ultravioleta (UV), cerca de 200 nm, mantendo esse nível na região do visível, para comprimentos de onda de até 500 nm. Pode ser observado que a partir de 500 nm até 900 nm ocorre significativa queda da absorvância, aumento da transmitância, a qual atinge seu máximo valor em 900 nm, para o BT-7 e BT-2, figuras 36, 37, 38 e 41, respectivamente.

Um aumento na faixa de transmitância máxima também pode ser observado para as amostras BT-8 e BT-3, figuras 39, 40 e 42, respectivamente, ficando entre 900 nm e 1050nm, o que pode ser creditado a alteração do pH, de ácido para caráter básico, já que este influência diretamente na coloração final do filme, e conseqüente absorção da radiação incidente.

A coloração final do filme fino de BaTiO₃, apresenta uma cor âmbar para os filmes produzidos a partir das soluções ácidas, em que o pH foi mantido em 2, e vermelho escuro para filmes obtidos a partir das soluções básicas, cujo pH era 9.

Neste trabalho foram realizadas medidas de absorvância com o intuito de avaliar a resposta do titanato de bário para absorvância na faixa de 300nm a 1400 nm, compreendendo principalmente a região do visível no espectro eletromagnético.

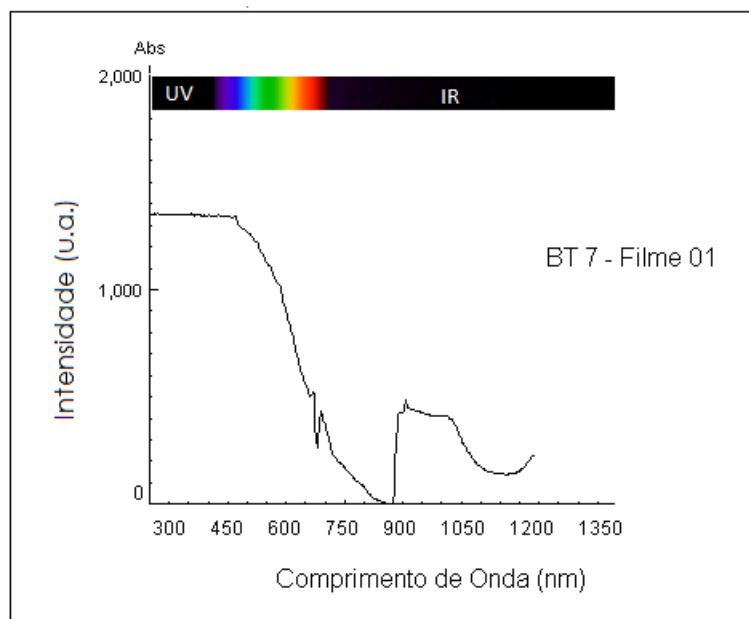


Figura 36. Absorvância para o BT-7 Filme 01.

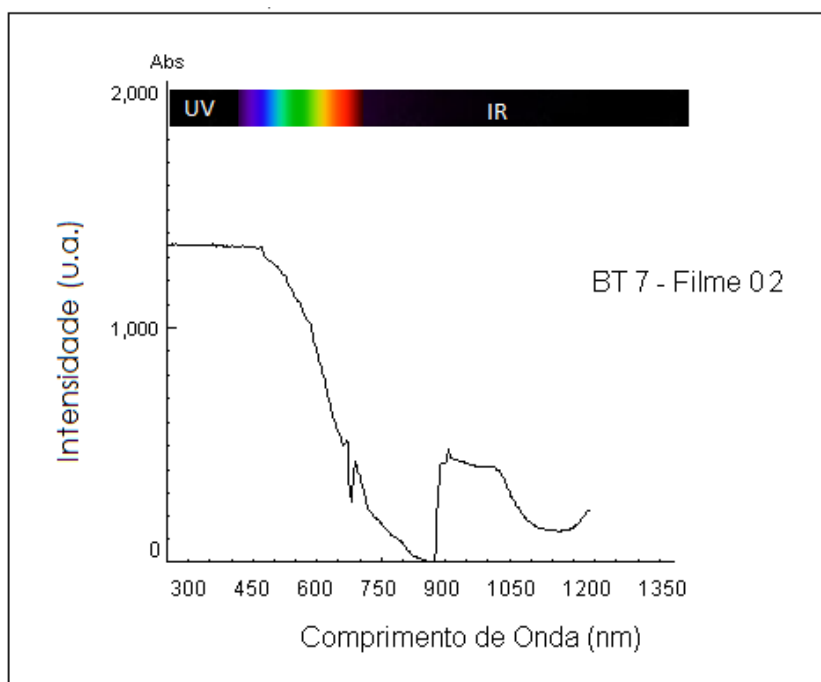


Figura 37. Absorbância para o BT-7 Filme 02.

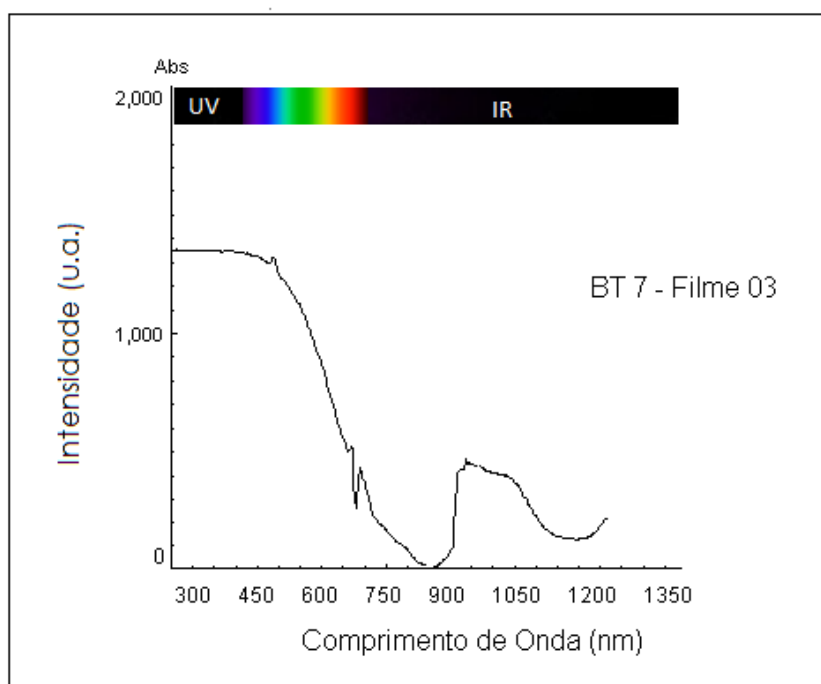


Figura 38. Absorbância para o BT-7 Filme 03.

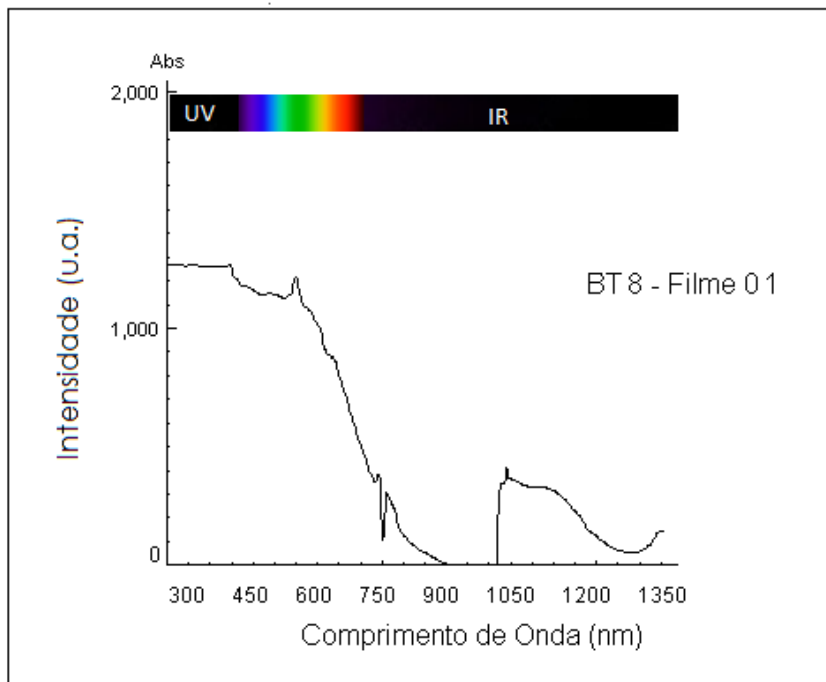


Figura 39. Absorbância para o BT-8 Filme 05.

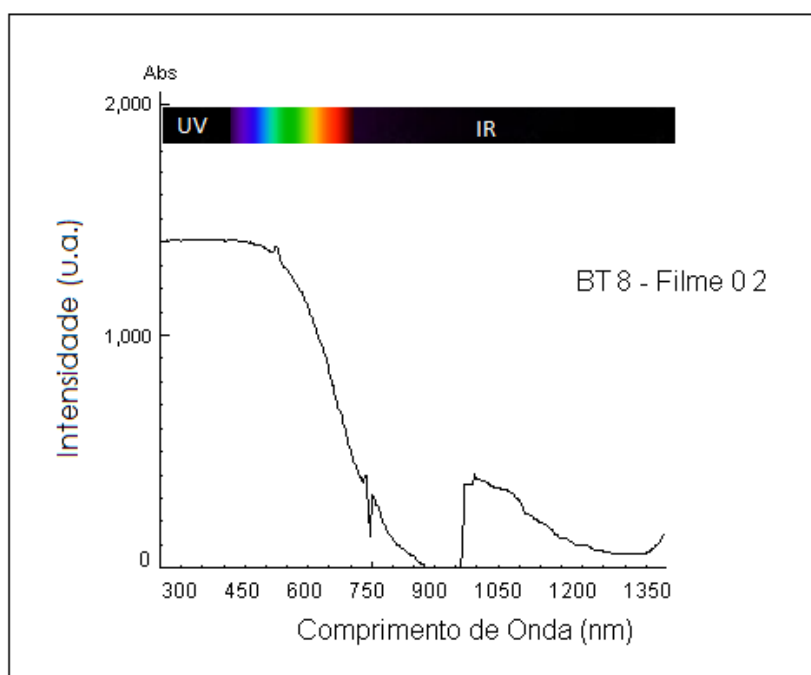


Figura 40. Absorbância para o BT-8 Filme 06.

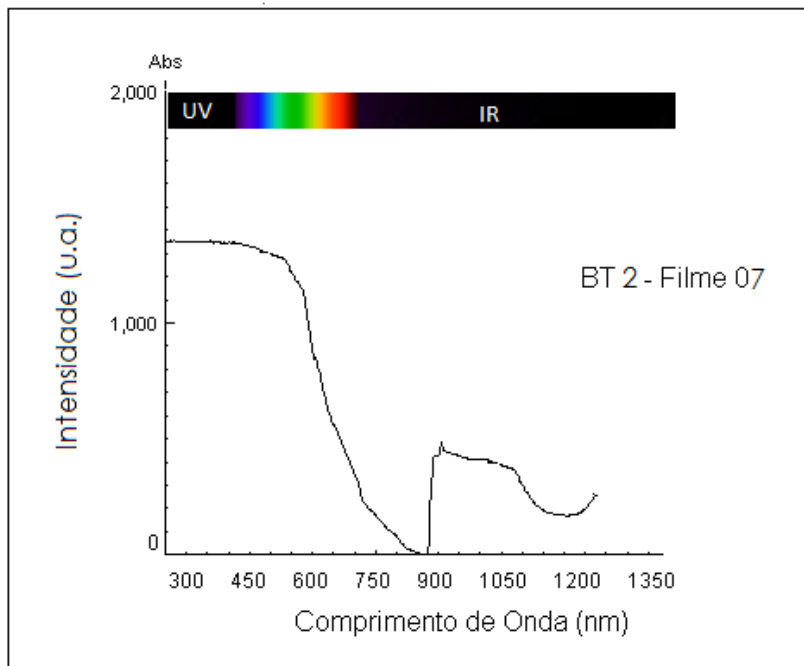


Figura 41. Absorbância para o BT- 2 Filme 07.

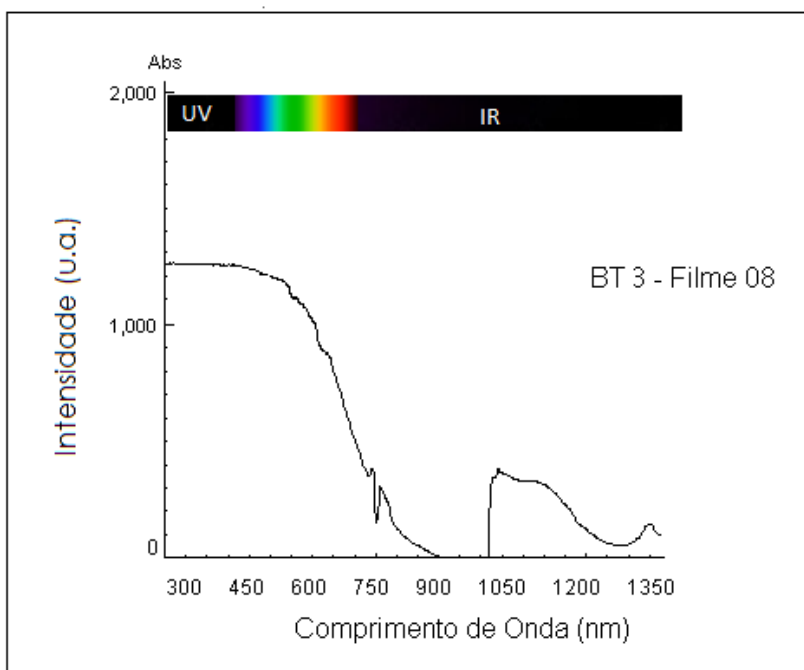


Figura 42. Absorbância para o BT- 3 Filme 08.

6. CONCLUSÕES

Pós e filmes finos de BaTiO₃ foram obtidos com sucesso por meio do método de precursores polimérico, método Pechini, que constituiu um método de fácil reprodução e baixo custo.

Todas as amostras preparadas se comportaram de forma parecida em relação às propriedades térmicas e estruturais analisadas. A Difração de Raios X demonstrou a formação de Titanato de Bário, assim como a formação de Carbonato de Bário, BaCO₃, para algumas amostras.

A formação do contaminante BaCO₃ a princípio não é influenciada pela alteração do pH, visto que algumas amostras com pH 2 (ácido) e outras amostras com pH 9 (básico) apresentavam formação deste composto.

As maiores diferenças visualmente encontradas nos filmes finos de BaTiO₃ dizem respeito a coloração final do filme fino de BaTiO₃, apresentando uma cor âmbar para os filmes produzidos a partir das soluções ácidas, em que o pH foi mantido em 2, e vermelho escuro para filmes obtidos a partir das soluções básicas, cujo pH era 9.

Com relação as amostras submetidas a análises por AFM, em modo de não contato, apresentam com boa distribuição da solução de BaTiO₃ gerando uma superfície uniforme sobre o substrato utilizado.

Aglomerações de partículas foram constatadas em praticamente todos os filmes, em maior ou menor número, sendo muito difícil sua remoção. Já a rugosidade da superfície sofre alterações significativas com o aumento da temperatura de tratamento térmico dos filmes finos.

Outra diferença marcante pode ser encontrada nos gráficos de absorção, que demonstram um nível de absorção praticamente nulo na faixa próxima de 900 nm a 1050 nm, quando a amostra submetida a análise tem caráter básico (pH 9), enquanto que nas amostras

com pH ácido temos apenas um pico invertido em 900 nm, influência creditada a coloração do filme.

A frequência de mergulhos dos substratos de vidro nas soluções de BaTiO₃ produzem filmes de diferentes espessuras, quanto maior for a frequência maior a espessura, porém mais uniforme será o filme. Já o tempo de tratamento térmico, quando muito elevado, gera filmes “trincados”, com fissuras significativas, requerendo um controle efetivo deste tempo e da temperatura para o tratamento.

7. TRABALHOS FUTUROS

O trabalho realizado demonstrou-se de grande importância, visto a gama de informações que se pode tirar de um estudo mais abrangente sobre BaTiO₃. Dessa forma pensando em trabalhos futuros, artigos referentes a essa pesquisa serão escritos e submetidos, visando contemplar informações aqui demonstradas.

Serão realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV com o intuito de analisar a microestrutura da amostra, seu aspecto morfológico através de imagens de grande ampliação, e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X – EDS, que será utilizada para a análise elementar e/ou caracterização química das amostras. Essas caracterizações serão realizadas nos laboratórios da Unicentro e UEM, num futuro próximo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [01] LEITE, E.R.; PONTES, F.M.; LEE, E.J.H; AGUIAR, R.; LONGO, E. PONTES, D.S.L.; NUNES, M.S.J.; MACEDO, H.R.; PIZANI, P.S.; LANCIOTTI, F.; BOSCHI, T.M.; VARELA, J.A.; PASKOCIMAS, C.A. *A novel approach for the development of photoluminescent material*. **Applied physics A**, v. 74, p. 529-532. December 2001.
- [02] LEITE, E.R.; PONTES, CARREÑO, N.L.V.; LONGO, E. PONTES; PIZANI, P.S.; LANCIOTTI, F.; VARELA, J.A. *Photoluminescence in amorphous TiO₂-PbO systems*. **Applied physics A**, v. 73, p. 567-569. June 2001.
- [03] MAMBRINI, G. P.; MOREIRA, M. L.; GURGEL, M. F. C.; LEITE, E. R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A., LONGO, E.. *Photoluminescence of Barium Titanate and Barium Zirconate in Multilayer Disordered Thin Films at Room temperature*. **J. Phys. Chem. A**, v. 112, p. 8938-8942. 2008.
- [04] SADHANA, K.; KRISHNAVENI, T.; PRAVEENA, K. BHARADWAY, S.; MURTHY, SR. *Microwave sintering of nanobarium titanate*. **Scripta materialia**, v. 59, p. 495-498, April 2008.
- [05] TANGWIWAT, S.; MILNE, S.J. *Barium titanate sols prepared by a diol-based sol-gel route*. **Journal of non-crystalline solids**, v. 351, p 976-980. March 2005.
- [06] KHALIL, K. M. S. *Low temperature evolution of crystalline BaTiO₃ from alkali-metal free precursor using sol-gel process*. **Materials Innovat**, v. 2, p. 256-262. September 1998.
- [07] SCHWARTZ, R.W. *Chemical solution deposition of Perovskite thin films*. **Chemistry of materials**, v. 9. P. 2325-2340. November 1997.
- [08] CALLISTER, D.W. Jr. **Fundamentos da Ciência e Engenharia dos Materiais**. 2ªed. LTC Ltda, Grupo GEN: São Paulo, 2006.
- [09] ASKELAND, D.R.; PHULÉ, P.P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. 1ªed. Cengage

Learning, São Paulo, 2008.

[10] SHEN, C.; LIU, Q.; LIU, Q.F. *Photoluminescence properties of Er^{3+} doped $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ prepared by sol-gel synthesis.* **Materials science & engineering B**, v.111, p. 31-35. March 2004.

[11] SPORN, D.; MERKLEIN, W. GROND, S.; SEIFERT, BERGER, A. *Sol-gel processing of perovskite thin films.* **Microelectronic engineering**, v. 29, p. 161-168. 1995.

[12] YU, P.; CUI, B.; SHI, Q. *Preparation and characterizations of $BaTiO_3$ powders and ceramics by sol-gel process using oleic acid as surfactant.* **Materials science & engineering A**, v. 473, p. 34-41. March 2007.

[13] DESHPAND, S.B.; GODBOLE, P.D.; KHOLLAM, Y.B.; POTDAR, H.S. *Characterization of barium titanate: $BaTiO_3$ (BT) ceramics prepared from sol-gel derived BT powders.* **Journal of electroceramics**, v. 15, p 103-108. 2005.

[14] TANG, B.; ZHANG, S.R.; YUAN, Y.; YANG, L.B.; ZHOU, X.H. *Influence of tetragonality and secondary phase on the Curie temperature for barium titanate ceramics.* **Mater electron**, v. 19, p.1109-1113. November 2007.

[15] SCHALAG, S.; EICKE, H. F., *Size Driven Phase-Transition in Nanocrystalline. $BaTiO_3$.* **Solid State Communication**,v. 91, p. 883-887, 1994.

[16] BERNARDI, M. I. B. ; ANTONELLI, E. ; FEITOSA, C. A. C. ; MAIA, L. J. Q. ; HERNANDES, A. C. . *$BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ nanopowders prepared by the modified pechini method.* **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, p. 725-730, 2007.

[17] JUNG, Y. S.; NA, E.S.; PAIK, U.; LEE, J.; KIM, J. *A study on the phase transition and characteristics of rare earth elements doped $BaTiO_3$.* **Materials research bulletin**, V. 37, P. 1633-1640, May 2002.

[18] LIMA NOBRE, M. A. *Materiais Dielétricos suas Correlações: Propriedades e Defeitos;* **Apostila do Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – Laccf da UNESP.**

- [19] PEREIRA, R. A. *Influência do lantânio nas propriedades elétricas do titanato de bário obtido por síntese hidrotérmica*. **REM: R. Esc. Minas**, Ouro Preto, 59(2): 207-212. 2006.
- [20] ANTONELLI, E. ; BERNARDI, M. I. B. ; HERNANDES, A. C. . *Pós nanométricos de BaZrO₃: preparação e caracterização de cerâmicas (BaZr₃ nanometric powders: preparation and characterization of ceramics)*. **Cerâmica**, v. 51, p. 430-435, 2005.
- [21] RAPOSO, M. ; PONTES, R. S. ; MATTOSO, L. H. C. ; OLIVEIRA Jr, O. N. . *Kinetics Of Adsorption Of Poly(O-Methoxyaniline) Self-Assembled Films*. **Macromolecules**, Estados Unidos, v. 30, n. 20, p. 6095-6101, 1997.
- [22] ANTONELLI, E. *Deposição de nanopartículas de Ba(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O₃ pela técnica de eletroforese para fabricação de filmes espessos ferroelétricos sinterizados a laser, Ano de Obtenção: 2008. Tese de doutorado*. Instituto de Física de São Paulo, USP, São Paulo, 2008.
- [23] BADHEKA, P.; QI, L.; LEE, B.I. Phase transition in barium titanate nanocrystals by chemical treatment. **Journal of the European ceramic society**, v. 26, p. 1393-1400. March 2005.
- [24] KANATZIDIS, M. G.; POEPELMEIER, K. R. *Report from the third workshop on future directions of solid-state chemistry: The status of solid-state chemistry and its impact in the physical sciences*. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 36, p. 23-34. May 2006.
- [25] HUANG, Y.; LIN, J.; DU, H.; GAO, L.; HU, Y. *Preparation and photoluminescence properties of ZnO/amorphous-BaTiO₃ thin-films by sol-gel process*. **Materials letters**, v. 60, p. 3818-3821, 2006.
- [26] ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3ª edição. Bookman. Porto Alegre, 2006.
- [27] BAETEN, F.; DERKS, B.; COPPENS, W.; KLEEF, E.V. *Barium titanate characterization by differential scanning calorimetry*. **Journal of the European ceramic society**, v. 26, p. 589-592. March 2005.

- [28] IONASHIRO, M. **Princípios básicos para termogravimetria e análise diferencial/calorimetria exploratória diferencial**. Giz Editorial. Araraquara, 2004.
- [29] MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. Editora Artliber. São Paulo, 2009.
- [30] ANDRÉ, C.; CHESMAN, C.; MACEDO, A. **Física moderna: experimental e aplicada**. Editora Livraria da Física. São Paulo, 2004.
- [31] CARDOSO, C.X.; CAMPOS, J.S.C.; RIBEIRO, A.A.; NOBRE, M.A.L. *Análise estrutural de compósitos nanoestruturados de PVDF/CaCO₃*. **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais**. Foz do Iguaçu, 2006.
- [32] TIPLER, P.A.; LLEWELLYN, R.A. **Física Moderna**. 5ª Edição. Editora LTC, Grupo GEN. São Paulo, 2008.
- [33] GIESSIBL, F. J. *Advances in atomic force microscopy*. **Reviews of Modern Physics** v.75, p. 935- 949. 2003.
- [34] CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e engenharia de materiais – uma introdução**. 5ª edição. LTC Ltda: São Paulo, 2002.
- [35] YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties**. P.82-84 Springer. 1996.
- [36] ARYA, P.R.; JHA, P.; SUBBANNA, G.N.; CANGULI, A.K. *Polymeric citrate precursor route to the synthesis of nano-sized barium lead titanates*. **Materials research bulletin**, v. 38, p. 617-628. December 2002.
- [37] DURAN P.; CAPEL F.; TARTAJ J. *Formation, sintering and thermal expansion behaviour of Sr- and Mg-doped LaCrO₃ as SOFC interconnector prepared by the ethylene glycol polymerized complex solution synthesis method*. **Journal Materials Res**, v. 24, p. 2619-2629. 2004.

- [38] HENNINGS, D.; MAYR, W. *Thermal Decomposition of (BaTi) Citrates into. Barium Titanate. Journal of Solid State Chemistry*, v. 26, p.329-338,1978.
- [39] WENDHAUSEN, P. A. P.; RODRIGUES, G.V.; MARCHETTO, O. **Análises Térmicas**. Apostila utilizado no curós de Engenharia de Materiais. UFSC, 2009.
- [40] PRUZAN, P.; GOURDAIN, D.; CHERVIN, J.C.; CANNY, B.; COUZINET, B.; HANFLAND, M. *Equation of state of BaTiO₃ and KNbO₃ at room temperature up 30 GPa. Solid state communications*, v. 123, p. 21-26. May 2002.
- [41] CAPRA, A. R.. **Desenvolvimento de intermetálicos Fe/Al através de aspersão térmica e tratamento posterior**. 2005. P 134. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.
- [42] MARCOS, P.J.B.; **Efeitos de superfície na síntese e estabilização de materiais cerâmicos à base de ZrO₂ sintetizados pelo método Pechini**. TESE (doutorado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.

9. ANEXOS

Anexo 1

31-0174

Wavelength = 1.5405981

BaTiO ₃ Barium Titanium Oxide	2θ	Int	h	k	l
	22.984	14	1	0	0
	31.362	100	1	1	0
	38.645	30	2	0	0
Rad: CuKα λ: 1.5418 Filter Ni/beta M d-sp	45.927	35	2	0	0
	51.584	10	2	1	0
Cut off Int: Diffract I/Icor:	56.862	25	2	1	1
	65.444	15	2	2	0
Ref. Naka, S. et al. Bull. Chem. Soc. Jpn. 47. 1168 (1974)					
Sample was prepared by hydrolysis of titanium tetraisopropoxide in aqueous solution of barium hydroxide and has submicron size of particles. Absorbs about 6% of OH and alcoholic radicals. Metastable form It changes to stable tetragonal form above 800°C					

Anexo 2

05-0626

Wavelength = 1.5405

BaTiO ₃ Barium Titanium Oxide	2θ	Int	h	k	l
	22.037	12	0	0	1
	22.261	25	1	0	0
	31.496	100	1	0	1
Rad: CuKα λ: 1.5418 Filter Ni/beta M d-sp	31.645	100	1	1	0
	38.886	46	1	1	1
Cut off Int: Diffract I/Icor: 8.343	44.853	12	0	0	2
	45.375	37	2	0	0
Ref. Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3,45 (1954)	50.974	8	2	0	1
	55.951	7	2	1	0
	65.872	15	1	1	2
	70,845	6	2	0	1
Color: Colorless X-ray pattern at 26 C. Sample from National Lead Company. CAS #:12047-27-7. annealed at 1480 C in MgO. Spectroscopic analysis: <0.1% Bi, Sr; <0,01% Al, Ca, Fe, Mg, Pb, Si; <0,001% Mn, Sn. Inverts to cubic form at 120 C. Merck Index, 8th Ed., p. 122. PSC; tP5. Plus 10 additional reflections. Mwt 233.23. Volume [CD]: 64.41	75,035	8	2	1	1

Anexo 3

01-0506

Wavelength = 1.5405

BaCO3 Barium Carbon Oxide	2θ	Int	h	k	l
	19.560	7	1	0	1
	23.220	100	0	0	1
	23.750	8	0	0	2
Rad: CuKa1 λ: 1.5418 Filter Ni/beta M d-sp	27.850	2	0	1	2
	28.630	30	0	2	2
Cut off Int: Diffract I/Icor: 8.343	29.270	3	2	0	2
	32.140	20	0	3	2
Hanawalt. et al., <i>Anal. Chem.</i> , 10, 475, (1938)	32.030	2	3	1	0
	33.940	25	3	1	1
	34.850	39	1	2	3
	34.950	40	3	3	1
	38.560	2	4	0	0
	39.520	5	4	0	1
	41.380	1	2	2	4
	42.845	10	2	0	1
	43.099	8	2	1	1
	44.365	9	1	1	0
	44.988	8	1	1	0
	47.025	9	2	0	0
	48.851	3	2	0	1