

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

CLEITON FEITOSA DO NASCIMENTO

**Propriedades estruturais, microestruturais e elétricas
da cerâmica BaSnO₃**

São Carlos, SP
2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

CLEITON FEITOSA DO NASCIMENTO

Propriedades estruturais, microestruturais e elétricas
da cerâmica BaSnO_3

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais

Orientador: Dr. Antonio Carlos Hernandes

São Carlos, SP
2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Nascimento, Cleiton Feitosa do

Propriedades estruturais, microestruturais e elétricas da cerâmica BaSnO_3 / Cleiton Feitosa do Nascimento; orientador Antonio Carlos Hernandes.--São Carlos, 2009.

75 p.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Sensores de gases. 2. Umidade. 3. Microestrutura. 4. Atmosferas. I. Título.

Dedicatória

*Dedico a meus pais João e Cleusa, minhas
irmãs Val e Di, a minha noiva Poliana,
amigos e a todos aqueles que me deram força
para completar mais esta etapa da vida.*

Agradecimentos

Agradeço...

...aos meus pais João S. Nascimento e Josefa Cleusa F. Nascimento, pois sempre estiveram incondicionalmente ao meu lado;

...a minha noiva Poliana pelo apoio e compreensão nos momentos difíceis;

...ao meu orientador professor Dr. Antonio Carlos Hernandez pela valiosa orientação, e por ter dividido comigo sua experiência para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho;

...aos meus colegas do GCCMC pela convivência, amizade e a contribuição dada ao trabalho;

...aos técnicos do GCCMC, Dra. Maria Inês Basso Bernardi, Msc. Eng. Luis Carlos Caraschi, Geraldo Frigo, Cássio Dominicucci e Manoel Roncon pelo apoio e amizade;

...aos professores do GCCMC que direta ou indiretamente contribuíram nas discussões do trabalho;

...a secretária Érica pelas informações prestadas, amizade e pelo cafezinho da tarde;

...a CAPES pelo apoio financeiro;

...enfim a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para conclusão deste trabalho.

Resumo

NASCIMENTO, C. F. **Propriedades estruturais, microestruturais e elétricas da cerâmica BaSnO₃**. 2009. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

As propriedades de superfícies de pós cerâmicos desempenham um papel importante na produção de dispositivos de alta qualidade, elevado desempenho e confiabilidade. Muitas dessas propriedades estão relacionadas a interações com o meio em que o material está presente. Um exemplo, são materiais cerâmicos utilizados em sensores de gases. A perovisquita BaSnO₃ (estanato de bário) é um de material cerâmico promissor a sensor de gás. Neste sentido, a proposta do presente trabalho consistiu em realizar a síntese do composto BaSnO₃ por reação no estado sólido e preparar cerâmicas com o objetivo de estudar suas propriedades estruturais, microestruturais e seu comportamento elétrico em função da atmosfera. As amostras foram caracterizadas utilizando-se as técnicas de termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial, difratometria de raios x, microscopia eletrônica de varredura, dilatometria e espectroscopia de impedância. Para a produção do BaSnO₃ foram utilizadas duas metodologias de síntese. A primeira, chamada de rota 1, a preparação foi realizada a partir da mistura direta dos pós precursores, sem aquecimento prévio. A segunda metodologia, denominada rota 2, os pós precursores foram submetidos a um aquecimento separadamente antes da mistura e síntese. Os resultados obtidos utilizando a rota 1 mostraram a presença de fases secundárias (SnO₂ e BaCO₃) ao material pretendido, além da formação de fase líquida durante o processo de sinterização das cerâmicas. Contudo, os resultados obtidos com o procedimento adotado na rota 2 mostraram apenas a presença da fase desejada e ausência de fase líquida durante a sinterização. Com o objetivo de assegurar que a presença de fases secundárias na rota 1 e a fase líquida observadas nas microestruturas foram devido a presença de água adsorvida nos pós precursores, corpos cerâmicos à verde produzidos pela rota 2 foram submetidos a imersão em água por aproximadamente 10 horas antes da sinterização. Este procedimento não resultou no aparecimento de fases secundárias, como era esperado, porém verificou-se a formação de fase líquida durante o processo de sinterização. As cerâmicas assim processadas apresentaram menor densidade relativa e maior tamanho médio de grão. Para a caracterização elétrica das cerâmicas foram utilizados as seguintes atmosferas: ar, em condição de pressão distinta, argônio contendo 5% de hidrogênio e argônio contendo 15% de hidrogênio. Os resultados mostraram que o estanato de bário apresenta significativa sensibilidade relativa da condutividade elétrica para as atmosferas estudadas a temperaturas acima de 100°C.

Palavras-Chave: Sensores de Gases. Umidade. Microestrutura. Atmosferas.

Abstract

NASCIMENTO, C. F. **Structural properties, the microstructural and electrical ceramics BaSnO₃**. 2009. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

The surface properties of ceramic powders play an important role in the production of devices of high quality, high performance and reliability. Many of these properties are related to interactions with the environment. One example, ceramics are used in gas sensor devices. A ceramic material that has been reported as promising gas sensor is perovskite BaSnO₃ (barium stannate). In this work we performed the synthesis of the BaSnO₃ compound by solid state reaction to study its structural properties, microstructure and electrical behavior in function of atmosphere. The samples were characterized by thermogravimetry, differential scanning calorimetry, x-ray diffraction, scanning electron microscopy, dilatometry and impedance spectroscopy. For the production of BaSnO₃ used two methods of synthesis. the first method, called route 1, the preparation was performed directly from the mixing of powder precursors. The second, named as route 2, the precursor powders were subjected to heating separately before mixing. The results obtained using the route 1 showed the presence of secondary phases (SnO₂ and BaCO₃) and the formation of liquid phase during sintering of the ceramics. The results obtained with the procedure adopted in the route 2 showed only the presence of the desired (BaSnO₃) phase and no liquid phase during sintering. In order to investigate what the effects caused by the water adsorption by perovskite BaSnO₃, the green-ceramic bodies produced by route 2 were submitted to immersion in water prior to sintering. This procedure did not result in the appearance of secondary phases, but was verified the presence of the liquid phase, and the ceramics showed lower density and larger average grain size. For the electrical characterization we used the following atmospheres: vacuum, air, argon containing 5% hydrogen and argon containing 15% hydrogen. The results showed that the barium stannate shows a significant sensitivity to the conductivity in the studied atmospheres at temperatures above 100°C.

Keywords: Gas Sensors. Humidity. Microstructure. Atmospheres.

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Representação da estrutura cristalina do composto BaSnO_3 (6).	18
Figura 2.2 - Diagrama de fase parcial do sistema BaO-SnO_2 (14).	19
Figura 2.3 - Representação do processo de sinterização envolvendo a densificação e o crescimento de grão (28).	21
Figura 2.4 - Mecanismos de transporte de massa no processo de sinterização por fase sólida: evaporação/condensação, escoamento viscoso, difusão superficial, difusão volumétrica, difusão pelo contorno de grão.	22
Figura 2.5 - Fluxo de vacâncias e conseqüente fluxo de átomos na direção oposta, formando o pescoço (28).	23
Figura 2.6 - Formação dos pescoços a partir do fluxo de átomos entre regiões com diferentes curvaturas, de acordo com o gradiente de pressão entre estas regiões (28).	24
Figura 2.7 - Bandas de energia para um semiconductor: (a) antes; (b) depois de uma excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução.	26
Figura 2.8 - (a) Esquema da banda de energia para um nível de impureza localizada dentro do espaçamento entre as bandas; (b) Excitação de um estado doador em que um elétron livre é gerado na banda de condução.	27
Figura 2.9 - (a) Nível de impureza receptor localizado dentro do espaçamento entre bandas, imediatamente acima da parte superior da banda de valência; (b) Excitação de um elétron para o nível receptor, deixando para trás um buraco na banda de valência.	29
Figura 2.10 - Representação esquemática da detecção de moléculas de gás (30).	32
Figura 2.11 - Esquema da reação entre CO e oxigênio absorvido na superfície de SnO_2 (30).	33

Figura 2.12 - (a) Microestrutura de um corpo cerâmico sinterizado. (b) Representação desta microestrutura segundo o modelo de <i>brick layer</i> . (c) Circuito equivalente usado para analisar a impedância deste sistema , onde um elemento RC representa os grãos, e o outro o contorno de grão (35).	36
Figura 2.13 - (a) Diagrama de impedância no plano complexo, com o centro do semicírculo localizado sobre o eixo da abscissa. (b) Diagrama de impedância com o semicírculo descentralizado de um ângulo θ (35).	37
Figura 3.1 - Procedimento experimental utilizado na preparação da cerâmica BaSnO ₃ pela rota 1. Ilustramos a disposição das cerâmicas no cadinho durante a sinterização.	41
Figura 3.2 - Procedimento experimental utilizado na preparação da cerâmica BaSnO ₃ pela rota 2. Ilustramos a disposição das cerâmicas no cadinho durante a sinterização.	42
Figura 3.3 - Esquema do equipamento utilizado para medidas de densidade pelo método de Arquimedes.	45
Figura 3.4 - Câmara construída para caracterização elétrica.	46
Figura 3.5 - Imagem ilustrando os equipamentos utilizados na caracterização elétrica.	47
Figura 4.1 - TG/DSC dos pós precursores homogeneizados por 24h na rota 1.	48
Figura 4.2 - Difratoograma de raio x obtido do pó calcinado a 1100°C/5h utilizando a rota 1.	49
Figura 4.3 - Difratoogramas de raio x dos corpos cerâmicos sinterizados em diferentes temperaturas pelo procedimento adotado na rota 1.	50
Figura 4.4 - Difratoograma de raio x dos corpos cerâmicos sinterizados em diferentes temperaturas pelo procedimento adotado na rota 1 ilustrando a presença de fase amorfa nas amostras.	50
Figura 4.5 - Difratoograma de raio x do pó calcinado a 1100°C/10h utilizando a rota 2.	51
Figura 4.6 - Difratoograma de raio x das amostras sinterizadas a 1400°C/3h utilizando o procedimento de preparação da rota 2: (a) cerâmicas secas (b) cerâmicas imersas em água destilada.	52
Figura 4.7 - Retração linear em função da temperatura de sinterização em forno elétrico para as cerâmicas produzidas pelas rotas 1 e 2.	53
Figura 4.8 - Taxa de retração linear em função da temperatura de sinterização em forno elétrico para as cerâmicas produzidas pelas rotas 1 e 2.	53

Figura 4.9 - Medidas de densidade obtidas utilizando o método de Arquimedes para os corpos cerâmicos preparados pela rota 1.	54
Figura 4.10 - Micrografias da cerâmica sinterizada a 1400°C por 3h na rota 1: (a) superfície (b) fratura.	55
Figura 4.11 - Diagrama de fase para uma região eutética do sistema BaO-BaCO ₃ : (l) P _{CO₂} = 0,035 atm, (m) P _{CO₂} = 0,098 atm, (n) P _{CO₂} = 0,208 atm, (p) P _{CO₂} = 0,4 atm, (q) P _{CO₂} = 1 atm, (r) P _{CO₂} = 5 atm, (s) P _{CO₂} = 10 atm e (t) P _{CO₂} = 20 atm (36). . .	57
Figura 4.12 - Micrografias da cerâmica sinterizada a 1150°C por 3h na rota 1: (a) superfície (b) fratura.	58
Figura 4.13 - Micrografias da cerâmica sinterizada a 1400°C por 4h na rota 1: (a) superfície (b) fratura.	59
Figura 4.14 - Micrografias da cerâmica sinterizada a 1400°C por 3h na rota 2 (seca): (a) superfície (b) fratura.	60
Figura 4.15 - Micrografias da cerâmica sinterizada a 1400°C por 3h na rota 2 (imersa em água): (a) superfície (b) fratura. As setas na região destacada indicam a fase vítrea.	61
Figura 4.16 - Condutividade elétrica em função da frequência para as cerâmicas sinterizadas a 1400°C por 3h pela rota 2 (cerâmicas secas): (a) Pressão ambiente (b) Pressão de ≈ 4 Pa.	62
Figura 4.17 - Condutividade elétrica em função da pressão para as cerâmicas sinterizadas a 1400°C por 3h pela rota 2 (cerâmicas secas).	64
Figura 4.18 - Condutividade elétrica em função da frequência para as cerâmicas sinterizadas a 1400°C por 3h pela rota 2 (cerâmicas imersas em água): (a) Pressão ambiente (b) Pressão de ≈ 4Pa.	64
Figura 4.19 - Condutividade elétrica em função da pressão para as cerâmicas sinterizadas a 1400°C por 3h pela rota 2 (cerâmicas imersas em água).	65
Figura 4.20 - Condutividade elétrica em função da frequência para as cerâmicas sinterizadas a 1400°C por 3h pela rota 2 (cerâmicas imersas em água) na presença dos gases: (a) Argônio + 5% hidrogênio (b) Argônio + 15% hidrogênio.	66

Figura 4.21 - Comparação das medidas de condutividade elétrica para diferentes condições de atmosferas para as cerâmicas sinterizadas pela rota 2 (cerâmicas imersas em água).	66
Figura 4.22 - Sensibilidade relativa do BaSnO ₃ para as atmosferas de hidrogênio em relação a atmosfera ambiente (ar).	67

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Precursores utilizados para a síntese do material cerâmico.	39
Tabela 4.1 - Densidades relativa com suas respectivas temperaturas e tempo de sinterização dos corpos cerâmicos obtidos pela rota 1.	54
Tabela 4.2 - Densidades relativa e tamanho médio dos grãos com suas respectivas temperaturas e tempo de sinterização para os corpos cerâmicos obtidos pela rota 2. . .	60

Sumário

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	15
1.1 Introdução	15
1.2 Objetivos	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 O composto BaSnO ₃	18
2.2 Sinterização	21
2.2.1 Sinterização com fase líquida	24
2.3 Propriedades Elétricas dos Semicondutores	25
2.3.1 Estruturas de bandas de energia em sólidos	25
2.3.2 Condutividade elétrica intrínseca	26
2.3.3 Condutividade elétrica extrínseca do tipo n	27
2.3.4 Condutividade elétrica extrínseca do tipo p	28
2.4 Sensores de Gás	30
2.5 Espectroscopia de Impedância	35
3 MATERIAS E MÉTODOS	39
3.1 Síntese e Preparação dos Corpos Cerâmicos de BaSnO ₃	39
3.2 Caracterização Física	43
3.2.1 Análise térmica	43
3.2.2 Difração de raios X	43
3.2.3 Ensaio de dilatométrica	44

3.2.4 Medidas de densidade	44
3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura	45
3.2.6 Caracterização elétrica	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 Análise Térmica	48
4.2 Análise Estrutural	49
4.3 Ensaio de Dilatometria	52
4.4 Densidade e Microestrutura dos Corpos Cerâmicos	54
4.5 Caracterização Elétrica	62
5 CONCLUSÕES	68
5.1 Propostas para Trabalhos Futuros	68
REFERÊNCIAS	70

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

Compostos semicondutores e suas propriedades específicas de interfaces e superfícies são amplamente utilizados nos dispositivos eletrônicos. Em sensores de gases, por exemplo, o sinal químico é transportado diretamente à estrutura eletrônica do material o que altera suas características elétricas. Dentre os materiais conhecidos com essa propriedade, o dióxido de estanho (SnO_2) é largamente utilizado em aplicações como sensores de gases devido, a sua estabilidade em altas temperaturas e a sua dependência de reações de oxidação e redução das moléculas do gás na superfície do óxido (1).

As propriedades das superfícies óxidas podem variar de maneira significativa em relação à concentração de defeitos presentes, tais como vacâncias de ânions ou cátions intersticiais. Um cristal de SnO_2 , por exemplo, é em sua forma ideal, um material isolante, contudo, devido a presença de vacâncias de oxigênio torna-se, naturalmente, um semicondutor tipo-n. A química do oxigênio nos grãos da superfície, geralmente porosa, do material SnO_2 , é extremamente dependente da atmosfera do gás circundante e isto é refletido facilmente nas medidas da condutividade elétrica. O SnO_2 é particularmente interessante em aplicações como sensor devido aos seus elevados valores de área superficial (mesmo após sinterização), o que permite uma elevada sensibilidade à adsorção de gases, os quais podem ser obtidos em temperaturas de operações relativamente baixas (2).

Estas propriedades do dióxido de estanho o torna interessante para ser estudado em associação a outros óxidos. Dentre esses materiais podemos citar óxidos que venham a formar compostos com estrutura cristalina perovisquita. O Grupo de Pesquisa Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (CCMC) junto ao Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da Universidade de São Paulo (USP), tem estudado compostos perovisquitas há mais de 20 anos.

Óxidos com estrutura perovisquita têm uma fórmula geral ABO_3 (A= íons mono ou divalentes, B= íons tri, tetra e pentavalentes e O oxigênio) e continuam sendo tema de pesquisa devido a simplicidade de estrutura cristalina, quando comparada a outros compostos multicom-

ponentes, e a uma vasta gama de aplicações tecnológicas associadas. As propriedades físicas para uma perovisquita pode ser facilmente ajustada pela substituição adequada dos sítios A e/ou B para a estrutura ABO_3 . Isto têm resultado na produção de um grande número de compostos eletricamente neutros ou com deficiência de carga, que são adequadamente utilizados para muitas aplicações industriais, como sensores de umidade, capacitores cerâmicos multicamadas, memórias de computadores, sensores piezelétricos, entre outras (3–5).

Estanatos alcalinos terrosos do tipo $M\text{SnO}_3$, onde $M = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{e Sr}$, pertencem a família da perovisquita, e são de particular interesse do ponto de vista fundamental e tecnológico, devido as suas propriedades dielétricas e semicondutoras. Estes materiais vem sendo estudados pelas potenciais aplicações na indústria, tais como: componentes cerâmicos dielétricos; sensores multifuncionais para detectar temperatura, gás e umidade; capacitores multicamadas, etc (6).

Dentre as perovisquitas mencionadas acima, o composto BaSnO_3 (estanato de bário) de estrutura cúbica e pertencente ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$, vem sendo estudado como promissor material a ser utilizado em aplicações de sensor de gases e umidade. A condutividade elétrica em óxidos semicondutores pode ser alterada pela adsorção de gases do ambiente. Esta propriedade dos semicondutores têm sido explorada e usada em sensores fabricados para detecção de gases inflamáveis e tóxicos semelhantes aos hidrocarbonetos (7, 8). Estanato de bário na forma puro ou dopado têm sido empregado como material sensor para vários tipos de gases, incluindo CO , H_2 , Cl_2 , NO_x , Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) e umidade. O estanato de bário também tem sido usado na preparação de sensores multifuncionais (temperatura - umidade - sensores de gases) em combinação com BaTiO_3 (7–10).

Neste trabalho, o interesse no composto BaSnO_3 está na sua capacidade de interagir com a atmosfera a qual esta inserida, com a possibilidade deste ser um promissor material para ser utilizado como sensor de gases e/ou sensor de umidade. A procura de materiais que possam ser utilizados no monitoramento de gases de ambientes é de grande importância tecnológica, uma vez que este aspecto recai sobre o controle de processos industriais, hospitalares, laboratoriais, entre outras possibilidades de aplicações. A escolha da síntese por reação no estado sólido (Mistura de Óxidos ou MO) para obter a cerâmica de BaSnO_3 deve-se a simplicidade do método, assim como ao elevado rendimento do produto final.

1.2 Objetivos

A proposta deste trabalho consiste na síntese do composto BaSnO_3 , da preparação da cerâmica perovisquita de fase cúbica (estanato de bário), pelo método de reação no estado sólido, com a finalidade de investigar suas propriedades estruturais e microestruturais, e determinar suas propriedades elétricas em função da temperatura e atmosfera.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O composto BaSnO₃

Cristais do BaSnO₃ pertencem ao sistema perovisquita de estrutura cúbica (grupo espacial Pm3m), consistindo de uma estrutura octaédrica de SnO₆ compartilhando os vértices com os íons do bário, como ilustra a figura (2.1) (6, 11). A perovisquita BaSnO₃ ideal e na ausência de defeitos é um material isolante. Contudo, a criação de defeitos na estrutura do composto leva a uma significativa modificação em suas propriedades físicas, tornando-o um semicondutor do tipo-n com um "band gap" de 3,4 eV. Este valor de "band gap" esta dentro da região de 3-3,5 eV, que são geralmente desejados para sensores de gases (11–13).

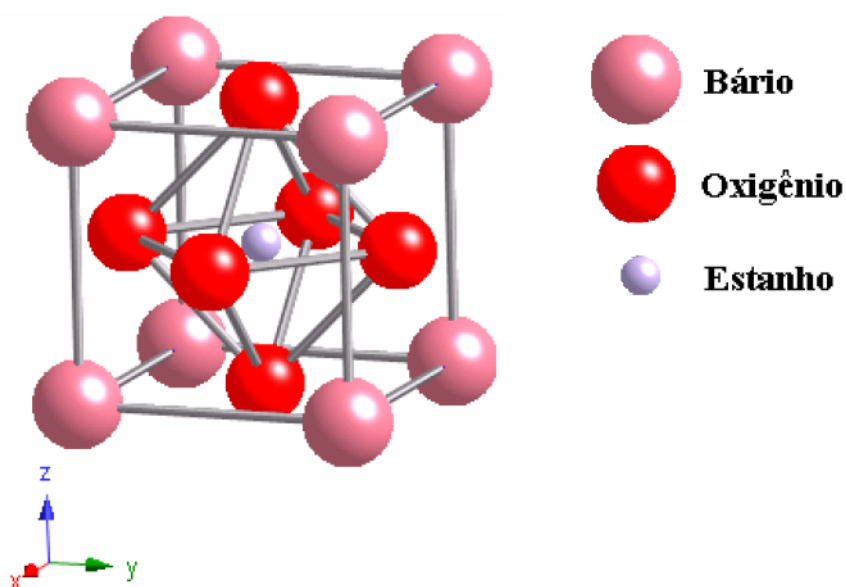


Figura 2.1 – Representação da estrutura cristalina do composto BaSnO₃ (6).

Apesar da importância tecnológica, os estanatos não tem sido amplamente e sistematicamente estudados como os titanatos. Por exemplo, não se encontra dados sobre a estabilidade térmica do BaSnO₃ ou de outros compostos do sistema binário AO-SnO₂. O único diagrama de fase do sistema BaO – SnO₂ é parcial, figura (2.2) (14).

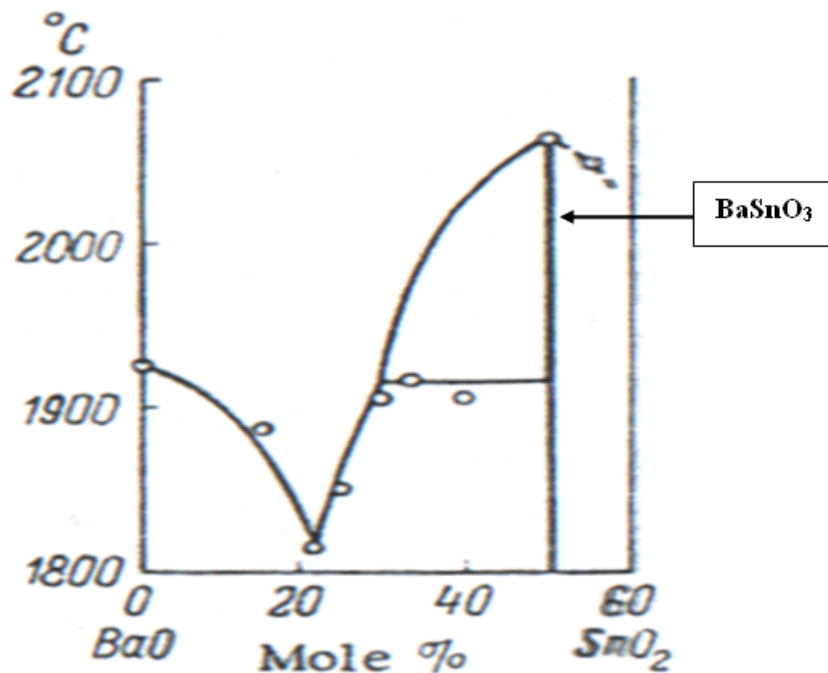


Figura 2.2 – Diagrama de fase parcial do sistema BaO-SnO₂ (14).

Diferentes métodos de preparação do BaSnO₃ são reportados na literatura. No entanto, o mais usado tem sido a síntese por reação no estado sólido, por meio da mistura dos compostos BaCO₃ e SnO₂ e calcinação em altas temperaturas, no intervalo de 1200°C a 1400°C. Esses estudos revelaram uma grande dificuldade na síntese do estanato de bário a temperaturas abaixo de 1000°C (14–16).

Em virtude disso outros métodos de síntese tem sido investigados para a preparação do composto BaSnO₃. Coffen (1953) tem reportado a preparação de BaSnO₃ envolvendo a coprecipitação de bário metaestanoato hidratado, a partir de solução aquosa (BaSnO₃.3H₂O) (17). Entretanto, Savos'kina et. al. (1984) observou que durante a co-precipitação, sempre que ocorreu a formação do estanato de bário hidratado, uma solução sólida de hidróxido bário estanho BaSn(OH)₆ também foi formada, de tal modo que no aquecimento abaixo de 1000°C, a fase pura do estanato de bário foi frequentemente difícil de ser encontrada (18).

Gallagher e Johnson (1972) descreveram a preparação do BaSnO₃ por decomposição térmica dos compostos BaSn(C₂O₄)₂.0.5H₂O e Ba₂Sn(C₂O₄)₄.6H₂O a temperaturas abaixo de 1000°C. Os compostos se decompõem para formar BaCO₃ e SnO₂, que reagem rapidamente e completamente entre 600 e 700°C para formar o estanato de bário sem a formação de fases intermediárias (19).

Alguns autores reportaram a preparação do BaSnO₃ pelo método hidrotermal com a possibilidade de utilizar temperaturas relativamente baixas (260 a 400°C). Kutty e Vivekanadan

(1987) publicaram o primeiro trabalho sobre a preparação do estanato de bário pelo método hidrotermal. O composto foi preparado com o gel de $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e a solução de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ em autoclave de teflon a temperaturas de $150 - 260^\circ\text{C}$. Nessas condições invariavelmente se obtém a fase hidratada $\text{BaSn}(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. A fase do BaSnO_3 foi obtida após a calcinação da fase hidratada a temperatura de 260°C em ar. O tamanho de partículas obtidos neste trabalho foram de $0,2$ a $0,6 \mu\text{m}$ (20).

Recentemente, Lu et. al. (2007, 2008) têm estudado a preparação do estanato de bário pela síntese hidrotermal. Os resultados obtidos mostraram a redução da temperatura de síntese para 250°C na preparação do estanato de bário. A fase do BaSnO_3 é obtida a partir da decomposição da fase cristalina hidratada do $\text{BaSn}(\text{OH})_6$; uma fase metaestável que não se transforma diretamente na fase BaSnO_3 , mas em uma fase amorfa. Os núcleos de BaSnO_3 se formam na fase amorfa e depois crescem. Uma explicação para este fato foi que a ordem de agrupamento é destruída com a desidroxilação*, esse grau de desordem aumenta com a temperatura e, como consequência, a cristalinidade das partículas de BaSnOH_6 se tornam amorfas. Baseado na nova ordem de agrupamento do estado amorfo, os núcleos de BaSnO_3 são formados pela superação das barreiras de energia tais como a energia livre da formação dos núcleos de um cristal (21–23).

As propriedades elétricas do estanato de bário também têm sido estudadas. Upadhyay e Singh (1998, 2008) tem investigado a condutividade do BaSnO_3 , no intervalo de temperaturas 148K a 520K e na faixa de frequências de 10^{-2} a 10^6 Hz. Os resultados obtidos mostraram que a condutividade a temperaturas próximas a ambiente (300K) e a baixas frequências (1 a 10 Hz) esta em torno de $10^{-9} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Foi proposto por estes autores, que o mecanismo de condução na região de baixas temperaturas (148K a 420K) foi devido a saltos entre os portadores de cargas dos sítios Sn^{4+} e Sn^{2+} , e em altas temperaturas (420K a 520K) é devido a excitação dos portadores de carga nas margens da banda condução e saltos em energias próximas a ela (24, 25).

Dentre as diversas aplicações para o BaSnO_3 , a aplicação como sensor de gases é reportado em vários trabalhos. Os resultados obtidos mostraram que o BaSnO_3 é um promissor material para detecção de gases da família dos hidrocarbonetos (7, 9, 26, 27).

* Processo em que se dá o rompimento das ligações de hidroxilas (OH^-) do composto.

2.2 Sinterização

A sinterização pode ser descrita como o processo no qual pós compactados, cristalinos ou não, são tratados termicamente de modo a formar um único sólido coerente (28).

A sinterização se realiza quando partículas micrométricas ou submicrométricas do pó estão em estreito contato entre si, e a temperatura supera aproximadamente 80% da temperatura de fusão do material. Na maioria dos casos industriais, o material que está sendo sinterizado é multicomponente e a temperatura ultrapassa a temperatura de fusão de algum componente. A formação de uma fase líquida que consiga molhar todas as partículas sólidas é a base da técnica conhecida como *sinterização com fase líquida*.

O quociente (área superficial / volume da partícula) depende da forma da partícula e, em geral, esta razão varia inversamente com o diâmetro da partícula. A energia livre[†] total de um grande número de partículas finas é então maior do que a de um número menor de partículas maiores ou a de um bloco sólido de igual volume. É razoável supor que a força impulsora da sinterização de um pó fino é a redução da área total da superfície e da energia livre total.

A redução da energia livre superficial do sistema pode ocorrer de duas formas (figura (2.3)): i) pela redução da área superficial e das interfaces do compacto (crescimento de grãos); ii) pela substituição das interfaces sólido-gás por interfaces sólido-sólido (densificação), que são menos energéticas. Deste modo, as modificações estruturais que ocorrem durante a sinterização resultam sempre da combinação dos efeitos de crescimento de grãos e densificação.

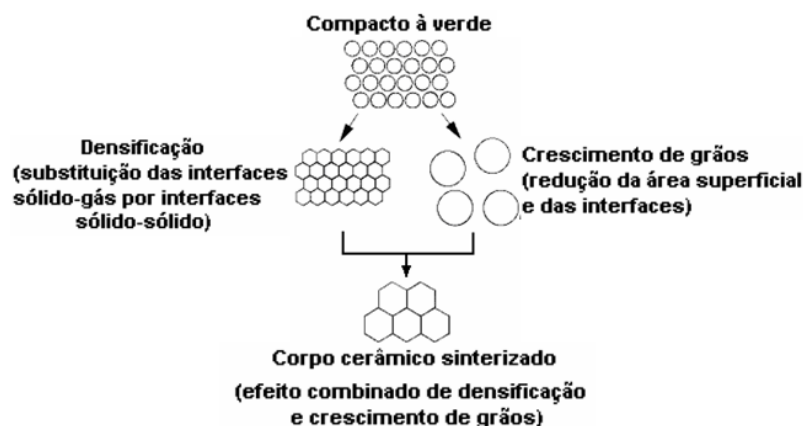


Figura 2.3 – Representação do processo de sinterização envolvendo a densificação e o crescimento de grão (28).

[†] Energia Livre é a energia disponível para reação. Existem dois conceitos: Energia Livre de Helmholtz (A) $\rightarrow A = E - TS$ e Energia Livre de Gibbs (G) $\rightarrow G = H - TS$. E é a energia interna, T é a temperatura, S é a entropia e H é a entalpia.

Os mecanismos de transporte de massa responsáveis pela sinterização incluem: difusão volumétrica (via retículo cristalino), difusão superficial, difusão através dos contornos de grão, fluxo viscoso e evaporação/condensação (figura (2.4)).



Figura 2.4 – Mecanismos de transporte de massa no processo de sinterização por fase sólida: evaporação/condensação, escoamento viscoso, difusão superficial, difusão volumétrica, difusão pelo contorno de grão.

Alguns processos que provocam os movimentos mostrados são:

- Evaporação-condensação: evaporação, a partir da superfície convexa de uma partícula e condensação na superfície côncava do pescoço. Este tipo de sinterização é pouco comum em materiais cerâmicos e o exemplo conhecido é da sinterização do cloreto de sódio, NaCl. Neste caso não ocorre contração entre as partículas;

- Difusão na superfície para a região do pescoço. Neste caso também não ocorre contração.

Processos que produzem contração volumétrica são os mais comuns em sinterização. Os mecanismos de transporte de massa são:

- Escoamento viscoso. A superfície ou toda a partícula encontra-se num estado de líquido de alta viscosidade. Líquido porque o transporte de massa é macroscópico, resultado do escoamento de material para o pescoço. Muitas vezes este estado é chamado, na literatura, de plástico;

- Difusão atômica: i - difusão volumétrica a partir da região de contato entre partículas para o pescoço; e ii - difusão no contorno de grão entre as partículas. Já foram propostas várias equações para a velocidade segundo a qual cada um destes processos transporta um dado volume de material.

No nível atômico, a força-motriz para a sinterização está relacionada a diferença de cur-

vaturas na superfície das partículas, que cria uma diferença na concentração de vacâncias e no potencial químico, levando ao transporte de massa. A concentração de vacâncias depende da energia superficial e do raio de curvatura, de acordo com a equação de Gibbs-Thomson,

$$C(r) = C_{\infty} \exp\left(\frac{2\gamma\Omega}{rKT}\right) \quad (2.1)$$

onde $C(r)$ é a concentração de vacâncias na superfície com raio de curvatura r , C_{∞} é a concentração de vacâncias no plano, γ é a energia superficial, K é a constante de Boltzman e Ω é o volume ocupado por uma vacância. Deste modo, a concentração de vacâncias será diferente em regiões com diferentes curvaturas, resultando em gradientes de vacâncias, e conseqüentemente em fluxo de vacâncias. A taxa de transporte de vacâncias é descrita pela lei de Fick para a difusão:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.2)$$

onde J é o fluxo de vacâncias, D é o coeficiente de difusão e dC/dx é o gradiente de concentração de vacâncias.

Durante o estágio inicial de sinterização haverá um fluxo total de vacâncias a partir do pescoço formado entre as partículas, como ilustra a figura (2.5). Este fluxo de vacâncias é equivalente ao fluxo de átomos na direção oposta, o que resulta na formação dos pescoços.

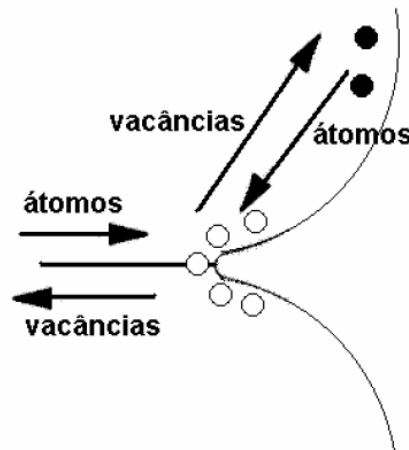


Figura 2.5 – Fluxo de vacâncias e conseqüente fluxo de átomos na direção oposta, formando o pescoço (28).

Pode-se também representar a força motriz para o movimento dos átomos como resultante de um gradiente de pressão no sólido em regiões próximas as superfícies de diferentes curvaturas. Esta representação leva a um fluxo associado a difusão atômica que pode ser escrito como,

$$J = -\frac{D}{KT} \frac{dP}{dx} \quad (2.3)$$

onde dP/dx é o gradiente de pressão. Esta pressão, normal a superfície e inversamente proporcional ao raio de curvatura, é menor na região do pescoço, onde o raio de curvatura é negativo. Os átomos tendem a se mover das regiões de maior para menor pressão, figura (2.6).



Figura 2.6 – Formação dos pescoços a partir do fluxo de átomos entre regiões com diferentes curvaturas, de acordo com o gradiente de pressão entre estas regiões (28).

Qualquer combinação dos processos mencionados acima é possível em todos os estágios de sinterização, e em todos os casos a força-motriz é a redução de energia livre total do sistema. A sinterização de um material provoca usualmente muitas mudanças nas suas propriedades. Nas cerâmicas, o processo de sinterização aumenta a resistência mecânica, a condutividade térmica e muitas vezes possibilita a produção de peças transparentes ou translúcidas.

2.2.1 Sinterização com fase líquida

A presença de uma segunda fase pode acelerar o transporte de massa porque pode transportar muito mais material em muito menos tempo, se comparado com os processos difusionais que são em escala atômica. A presença de uma fase líquida capaz de dissolver algumas partículas sólidas produz um caminho de transporte que utiliza o sistema de poros abertos e os contornos de grão. Se a viscosidade da fase líquida é adequada e o líquido molha a fase sólida, ele penetrará nos contatos entre as partículas e produzirá o rearranjo das partículas, contribuindo para a densificação do corpo que está sinterizando. Uma fase vítrea "cola" as partículas. Quando o corpo resfria, esta fase líquida solidifica-se como fase vítrea que une o conjunto das partículas que compõem a peça sinterizada. A densificação é muito mais rápida na sinterização com fase

líquida do que na sinterização por fase sólida.

2.3 Propriedades Elétricas dos Semicondutores

Corrente elétrica é o resultado do movimento de partículas eletricamente carregadas em resposta a um campo elétrico externamente aplicado. Partículas positivamente carregadas são aceleradas no sentido do campo, e as negativamente em sentido oposto. Materiais com *condução eletrônica* apresenta portadores eletrônicos, enquanto para materiais iônicos, é possível um movimento líquido de íons carregados (*condução iônica*) para produzir a corrente.

2.3.1 Estruturas de bandas de energia em sólidos

Um sólido pode ser pensado como sendo formado por um grande número, digamos N , de átomos inicialmente separados entre si, que são subsequentemente trazidos próximos e ligados para formar um arranjo atômico ordenado encontrado no material cristalino. Em distâncias de separação relativamente grandes, cada átomo é independente de todos os outros e terá níveis de energia atômicos e configurações eletrônicas como se ele estivesse isolado. Entretanto, à medida em que os átomos atingem estreita proximidade entre si, elétrons recebem ações ou são perturbados, pelos elétrons e núcleos de átomos vizinhos. Esta influência é tal que cada estado atômico distinto pode se dividir numa série de estados eletrônicos estreitamente espaçados no sólido, para formar o que é denominada uma *banda de energia eletrônica*. As propriedades elétricas de um material sólido são uma consequência de sua estrutura de banda eletrônica, isto é, o arranjo das bandas eletrônicas mais externas e a maneira na qual elas são preenchidas com elétrons. Neste sentido, a banda que contém os elétrons de mais alta energia ou elétrons de valência é denominada *banda de valência*; a *banda de condução* é a próxima banda de maior energia, que é, sob muitas circunstâncias, virtualmente desocupada por elétrons (29).

2.3.2 Condutividade elétrica intrínseca

Os semicondutores são caracterizados por um intervalo de energia não muito grande (entre 0,5 e 3,5 eV) entre a banda de valência e a banda de condução e apresentam condutividade entre 10^{-6} e 10^4 $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ a temperatura ambiente e podem ser classificados como intrínsecos ou extrínsecos.

Nos semicondutores intrínsecos a condutividade está fundamentada na estrutura eletrônica do material isento de impurezas. Quando os elétrons são excitados termicamente da banda de valência para a banda de condução nota-se um aumento da condutividade do semicondutor, ocorrendo formação de buracos na banda de valência. Tanto elétrons promovidos para a banda de condução quanto os buracos da banda de valência podem conduzir eletricidade, conforme figura (2.7).

Uma vez que existem dois portadores de cargas (elétrons livres e buracos) em um semicondutor intrínseco, a expressão para a condução elétrica, deve levar em consideração a contribuição da corrente devido aos elétrons livres ou de condução e a corrente devido ao buraco, conforme equação (2.4):

$$\sigma = \eta |e| (\mu_e) + p |e| (\mu_b) \quad (2.4)$$

onde η representa o número de elétrons livres ou de condução por unidade de volume (cm^3), p é o número de buracos por metro cúbico, $|e|$ é a magnitude absoluta da carga do elétron, μ_e é a mobilidade das espécies portadoras de cargas e μ_b a mobilidade do buraco.

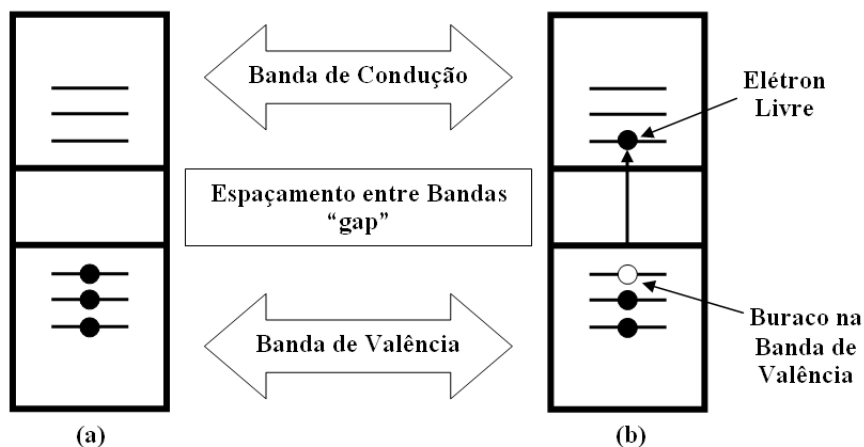


Figura 2.7 – Bandas de energia para um semicondutor: (a) antes; (b) depois de uma excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução.

A magnitude de μ_b é sempre menor que a magnitude de μ_e para os semicondutores. Para

semicondutores intrínsecos, cada elétron promovido através dos espaçamentos entre as bandas deixa para trás um buraco na banda de valência, desta forma, $\eta = p$ e a condutividade passa a ser dada pela equação (2.5),

$$\sigma = \eta |e| (\mu_e + \mu_b) = p |e| (\mu_e + \mu_b). \quad (2.5)$$

2.3.3 Condutividade elétrica extrínseca do tipo n

Nos semicondutores extrínsecos a condutividade está fundamentada na presença de impurezas ou átomos dopantes deliberadamente adicionados à rede do semiconductor.

Quando um dopante com números de elétrons de valência maior que o da matriz substitui um átomo da rede cristalina, temos um elétron fracamente ligado a esta impureza, ocupando um estado de energia situado dentro do intervalo de energia (entre as bandas de valência e condução) e imediatamente abaixo da parte inferior da banda de condução conforme ilustrado na figura (2.8a).

A energia de ligação do elétron corresponde à energia exigida para excitar um desses estados de impureza para um estado dentro da banda de condução. Cada evento de excitação supre ou doa um único elétron para a banda de condução, uma impureza deste tipo é chamada de doadora, conforme figura (2.8b).

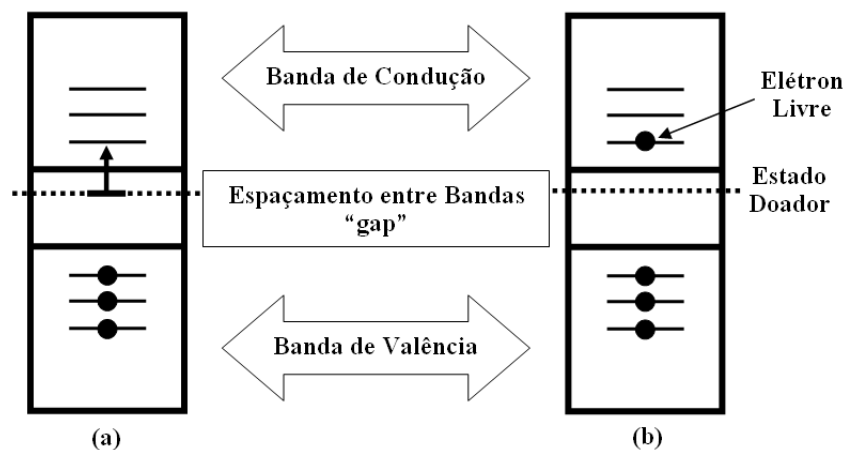


Figura 2.8 – (a) Esquema da banda de energia para um nível de impureza localizada dentro do espaçamento entre as bandas; (b) Excitação de um estado doador em que um elétron livre é gerado na banda de condução.

Uma vez que cada elétron doador é excitado de um nível de impureza, nenhum buraco correspondente é criado dentro da banda de valência. Este dopante comporta-se então, como um doador de elétrons, e a condutividade predominante serão dependentes da concentração do número de portadores de carga negativa na banda de condução.

A temperatura ambiente, a energia térmica disponível é suficiente para excitar grandes números de elétrons nos estados doadores; além disto, ocorrem algumas transições intrínsecas banda de valência - banda de condução, mas em extensão desprezível. Desta forma, o número de elétrons da banda de condução excede em muito o número de buracos na banda de valência (ou $\eta \gg p$). A condutividade é então escrita como (2.6),

$$\sigma = \eta |e| \mu_e \quad (2.6)$$

onde η é o número de elétrons livres na banda de condução por unidade de volume (cm^3), $|e|$ é a magnitude absoluta da carga de um elétron ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C) e μ_e é a mobilidade das espécies portadoras de carga ($\text{cm}^2 \cdot \text{Volt}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Um material deste tipo é chamado de semiconductor intrínseco do tipo n. Os elétrons são os portadores de majoritários em virtude de sua densidade ou concentração; os buracos, por outro lado, são os portadores minoritários de carga.

Para semicondutores do tipo n, o nível de Fermi é deslocado para cima no espaçamento entre as bandas, até dentro da vizinhança do estado doador; a sua posição exata é uma função tanto da temperatura como da concentração de doadores (29).

2.3.4 Condutividade elétrica extrínseca do tipo p

Quando um dopante, com um número de elétrons de valência menor que o da matriz, substitui um átomo na rede cristalina, temos uma deficiência eletrônica, interpretado como um buraco ligado ao átomo dopante, ocupando um estado de energia também situado dentro do intervalo entre as bandas. Entretanto, muito próximo da parte superior da banda de valência, conforme ilustrado na figura (2.9a).

Imagina-se que um buraco seja criado na banda de valência pela excitação térmica de um elétron para o estado eletrônico da impureza, como ilustrado na figura (2.9b). Com transição, apenas um portador é produzido, sendo este um buraco na banda de valência; um elétron livre

não é criado no nível da impureza ou na banda de condução.

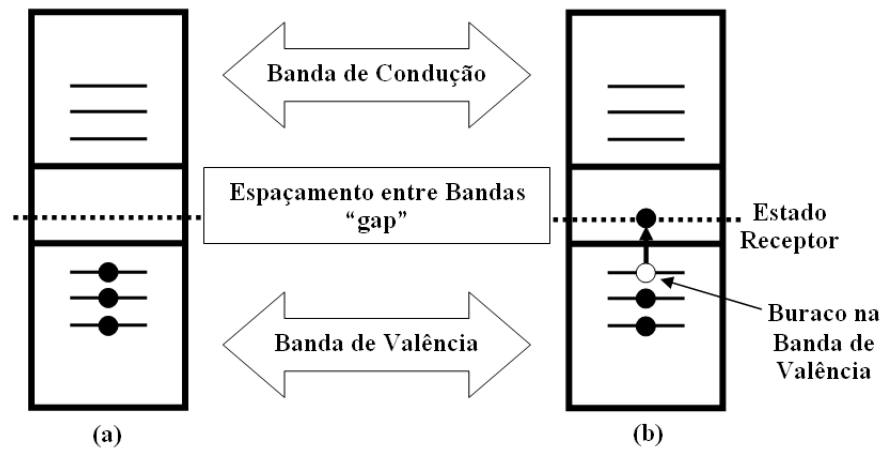


Figura 2.9 – (a) Nível de impureza receptor localizado dentro do espaçamento entre bandas, imediatamente acima da parte superior da banda de valência; (b) Excitação de um elétron para o nível receptor, deixando para trás um buraco na banda de valência.

Uma impureza deste tipo é chamada de receptora, pois ela é capaz de aceitar um elétron da banda de valência, deixando para trás um buraco. Segue-se que o nível de energia dentro do espaçamento entre as bandas, que é introduzido por este tipo de impurezas, é chamado de estado receptor. A condutividade agora depende da concentração de portadores de carga positiva na banda de valência, caracterizando um semicondutor extrínseco do tipo p. Para este tipo de condução extrínseca os buracos estão presentes em concentrações muito mais altas do que os elétrons, isto é, ($p \gg n$). Obviamente, os buracos são os portadores principais, e os elétrons estão presentes em concentrações minoritárias (29). A condutividade pode ser representada pela equação (2.7).

$$\sigma = p|e|\mu_b \quad (2.7)$$

Nos semicondutores extrínsecos, grandes números de transportadores de carga (elétrons, buracos, dependendo do tipo de impureza) são criados a temperatura ambiente pela energia térmica disponível. Como consequência, condutividades elétricas relativamente grandes a temperatura ambiente são obtidas para os semicondutores extrínsecos. A condutividade elétrica de um material é diretamente relacionada com a concentração e mobilidade de defeito eletrônico, dado pela equação (2.7). A condutividade de um material é determinada a partir de medidas de resistência elétrica, a qual pode ser obtida pela diferença de potencial (ddp) gerada pela passagem de corrente elétrica, de acordo com a Lei de Ohm dada pela equação (2.8):

$$R = \frac{V}{I} \quad (2.8)$$

onde V é a ddp (Volts) e I a corrente elétrica (Ampère). A resistência R é uma propriedade

particular de cada amostra, enquanto que a resistividade, ρ , uma grandeza relacionada com a resistência, e propriedade específica de cada material. Para materiais isotrópicos, as propriedades elétricas são as mesmas em todas as direções cristalográficas, a resistividade é dada pela equação (2.9):

$$\rho = \frac{E}{J} = \frac{V/l}{I/A} = R \frac{A}{l} \quad (2.9)$$

onde ρ a resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}$), E o campo elétrico ($\text{volt} \cdot \text{cm}^{-1}$), J a densidade de corrente ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$), V a tensão (Volts), l o comprimento (espessura) da amostra (cm), I a intensidade de corrente (Ampère), R resistência (Ω) e A área da superfície da amostra (cm^2). A condutividade elétrica σ de um sistema é definida pela equação (2.10),

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.10)$$

sendo σ dado em ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (29).

2.4 Sensores de Gás

A crescente importância que hoje assume a análise da composição de gases é justificada pela preocupação cada vez maior em relação a economia de energia, de matérias primas, controle de qualidade, otimização de processos industriais, proteção ambiental e otimização de técnicas de diagnóstico biomédico, entre outras. Os avanços tecnológicos na área de materiais bem como os elevados índices de integração de circuitos que permitem dispor hoje em dia de complexas funções, e algoritmos de cálculo, fez com que o progresso da instrumentação analítica ocorresse pela evolução dos sensores e da eletrônica associada.

Os instrumentos de pequeno porte e transportáveis têm incentivado a pesquisa de novos materiais que sejam estáveis e cujos princípios ativos sejam correlacionados com as substâncias que devem ser monitoradas. Destaque especial tem assumido, na atualidade, os sensores fabricados com cerâmicas condutoras, particularmente as semicondutoras como o SnO_2 e as que apresentam condutividade iônica como ZrO_2 . Essa tecnologia assume um papel importante no desenvolvimento da instrumentação e dos próprios elementos sensíveis, proporcionando uma diminuição de custos e aumento notável na capacidade de processamento da informação, com a padronização de circuitos integrados cada vez mais complexos.

Sensores de gás semicondutores são amplamente usados em sistemas para detecção ou

monitoração de gases inflamáveis ou não. O mecanismo sensível do sensor consiste na mudança de condutividade, a qual resulta da interação química ou física entre os gases e a superfície do sensor. Esses tipos de sensores são candidatos promissores para muitas aplicações devido ao tamanho e peso reduzidos, alta sensibilidade, longa duração, etc. No entanto, a seletividade dos sensores de gás é um problema ainda não resolvido apesar de numerosos estudos nesse sentido. As principais características dos sensores, as quais devem ser otimizadas, são: tempo de resposta, sensibilidade, estabilidade em longo prazo e seletividade. Referente a sensores de gás de filme espesso e óxido de estanho sintetizado, a sensibilidade e estabilidade em longo prazo não dependem unicamente das propriedades catalíticas, mas também das propriedades básicas do material como microestrutura e concentração de elétrons no corpo. Simultaneamente, estas propriedades influem na razão da dimensão do cristal e a camada de depleção de elétrons dentro dos cristais individuais, razão pela qual o sensor é essencialmente sensível. No entanto, problemas de estabilidade e longo prazo são causados por mudanças na resistência elétrica e no tamanho do cristal (30).

A condutância elétrica de tal material depende de diferentes fenômenos que ocorrem na superfície, efeito catalítico na fronteira de grãos, na superfície de grãos e na interface material/eletrodo. As propriedades morfológicas do óxido semicondutor e a natureza dos eletrodos também afetam este fenômeno. A condutância elétrica também depende do comportamento intrínseco do material e pode ser aproximado estudando os defeitos químicos presentes no óxido semicondutor. Os íons negativos de oxigênio se aderem à superfície do óxido semicondutor, retraindo os elétrons da banda de condução e assim criando uma região de depleção próxima da superfície desses grãos. Essa zona de depleção aumenta a barreira de potencial já existente devido à granulação do composto, aumentando desse modo a resistividade do material de uma maneira global. Em presença de um gás capaz de promover reações de oxidação, o sensor perde seus íons adsorvidos, ocasionando a liberação de elétrons na banda de condução, fato que diminui a resistividade do material (30, 31).

As propriedades elétricas dos sensores baseados em óxidos semicondutores podem ser descritas por um circuito elétrico equivalente simples, ilustrado na figura (2.10), desde que o comportamento corrente-tensão (I-V) sob condições de corrente direta (d.c.) ou corrente alternada (a.c.) seja controlado com amplitudes pequenas de tensão. Quando o sensor é exposto a um gás ocorrem mudanças da característica corrente-tensão (I-V), o qual pode ser atribuído a mudanças nos parâmetros dos componentes do circuito equivalente. Um possível primeiro passo para uma descrição quantitativa do comportamento do sensor é modelado pela introdução de um circuito elétrico equivalente, o qual descreve formalmente a impedância destes sensores controlados com baixos níveis de tensão, diferentes frequências, pressão parcial e temperatura com uma

estrutura específica do sensor.

As mudanças na condutância elétrica $G_i = R_i^{-1}$ que ocorrem na superfície, no corpo, nos contatos ou nas fronteiras dos grãos podem ser formalmente descrita por variações de corrente alternada, dependentes da frequência, controlados com baixas tensões. Isto pode ser descrito por variações da impedância complexa Z (30).

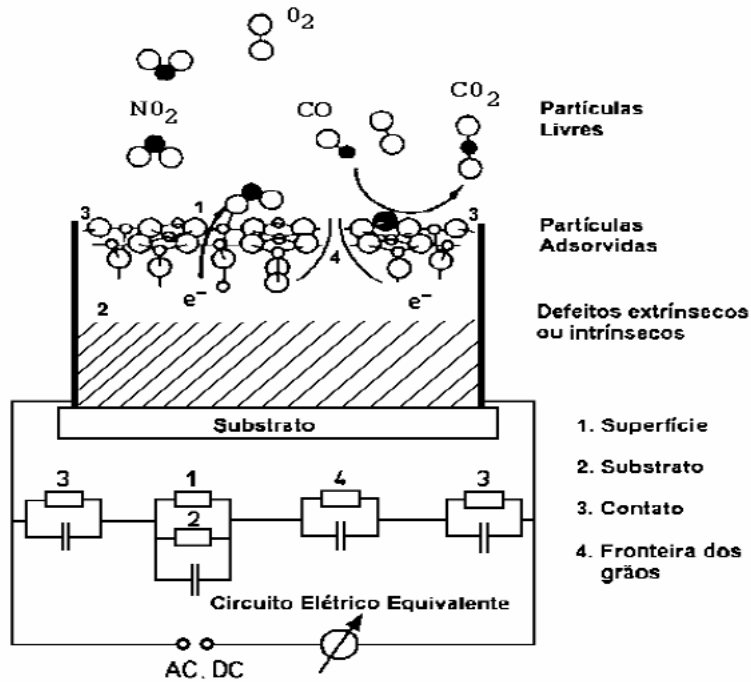
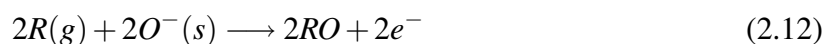


Figura 2.10 – Representação esquemática da detecção de moléculas de gás (30).

O comportamento de uma camada semicondutora porosa de óxido de estanho ou outro óxido de metal pode ser interpretado em termos da adsorção de gás o qual difunde-se livremente, mas também reage quimicamente. Sob condições ambientais, a camada de óxido adsorve quimicamente oxigênio removendo assim elétrons da banda de condução e capturando-os em áreas porosas intergranulares nas camadas sinterizadas (30).



A introdução de uma substância gasosa R no caso agentes redutores inicia difusão dentro do semicondutor seguido de uma reação com oxigênio da superfície $O(s)$ o qual libera os elétrons capturados.



Os elétrons liberados entram na banda de condução do semiconductor modificando a condutividade elétrica. Isto é, quando o sensor é aquecido a altas temperaturas, em torno de 400°C, sem a presença de oxigênio, elétrons livres fluem facilmente através das fronteiras de grãos do dióxido de estanho (SnO_2). Em ar limpo, o oxigênio, o qual captura elétrons livres por eletro-afinidade, é adsorvido sobre a superfície do SnO_2 formando uma barreira de potencial nas fronteiras dos grãos. Esta barreira de potencial restringe o fluxo de elétrons causando o aumento da resistência elétrica, figura (2.11a).

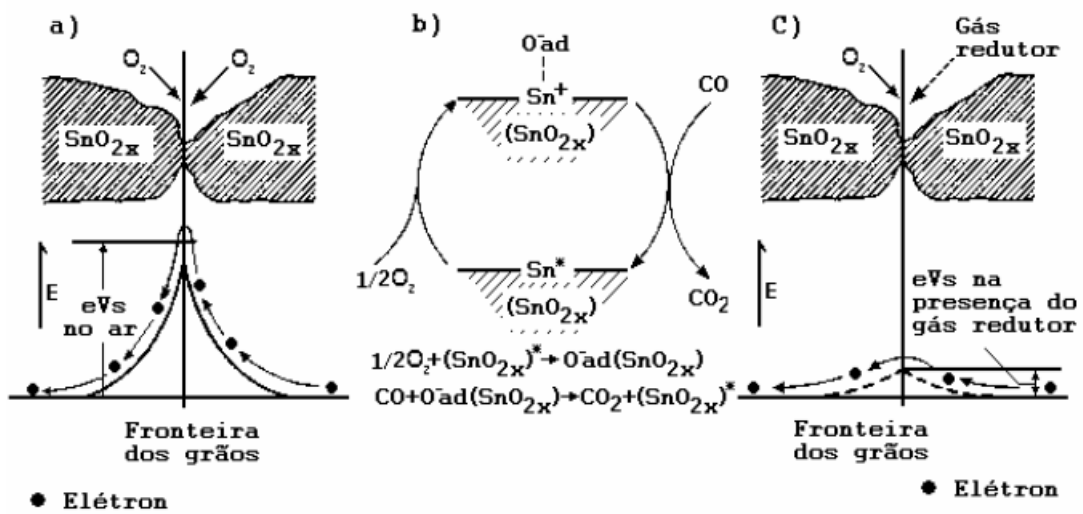


Figura 2.11 – Esquema da reação entre CO e oxigênio adsorvido na superfície de SnO_2 (30).

Quando o sensor é exposto a uma atmosfera contendo gases redutores (gases combustíveis, CO, etc.), a superfície de dióxido de estanho adsorve estas moléculas de gases causando oxidação, figura (2.11b). Isto diminui a barreira de potencial permitindo o fluxo de elétrons mais facilmente, diminuindo de esse modo a resistência elétrica do sensor, figura (2.11c) (30).

Lampe et. al. (1995) reportaram o estudo em filmes finos de BaSnO_3 em atmosferas de monóxido de carbono (CO) e a influência da umidade no processo de condução do material. A reação da superfície do metal-óxido com CO é discutido com o modelo de algumas reações: Adsorção com transferência de elétrons,



adsorção sem transferência de elétrons,



reação com espécies adsorvidas,



formando uma superfície de complexos doadores,



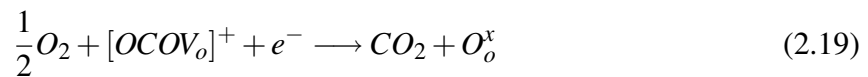
e formando vacâncias na superfície,



Reações com oxigênio podem ser: Adsorção com transferência de elétrons,



reação com superfícies complexas,



As reações (2.13), (2.14), (2.15) e (2.18) provavelmente não ocorrem à altas temperaturas. As reações (2.16), (2.17) e (2.19) são modelos para explicar a sensibilidade nas regiões de altas temperaturas. A sensibilidade para CO aumenta com o decréscimo da concentração de oxigênio. A influência da umidade na condutância do BaSnO₃ pode ser explicada pela forte adsorção de moléculas de água, que são tipos doadores, e um pequeno grupo de hidroxilas, que são tipos aceitadores. Os grupos de hidroxilas na superfície aumentam as reações com o oxigênio. Isto causa um decréscimo na sensibilidade para CO em altas concentrações de oxigênio (32).

Para garantir um desempenho ótimo de medidas com sensores de gás, a tarefa de um sistema de medida é ajustar todas as condições que são essenciais para o funcionamento dos sensores. Deste modo é possível conseguir informação sobre as propriedades e funcionamento do sensor sob a influência de gases, o qual é necessário para o entendimento, desenvolvimento e otimização do sensor.

2.5 Espectroscopia de Impedância

Quando um campo elétrico é aplicado a um sólido dielétrico pode produzir dois efeitos: polarização e/ou condução. No primeiro caso, a polarização pode ser eletrônica, iônica, ou pela reorientação local de defeitos que possuem momentos de dipolo. No segundo caso ocorre o movimento de translação de portadores de carga (vacâncias, íons intersticiais, etc) (33, 34).

Uma das técnicas utilizadas para caracterização dessas grandezas é a espectroscopia de impedância. Nesta técnica um potencial externo alternado $V^*(t) = V_0 e^{i\omega t}$ é aplicado a um material, e este responde com uma corrente $I^*(t) = I_0 e^{i(\omega t + \phi)}$, onde ϕ é o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica. A impedância do material é então definida como a razão $Z^*(\omega) = V^*(t)/I^*(t)$, onde o asterisco indica que as grandezas em questão são números complexos. Por levar em conta a defasagem entre o estímulo e a resposta do sistema, a impedância é um conceito mais geral do que a resistência elétrica. Na representação gráfica de $Z^* = Z' + iZ''$ em um sistema de eixos ortonormais, a parte real Z' tem a direção do eixo x , a parte imaginária Z'' tem a orientação do eixo y e o número complexo $i = \sqrt{-1} = \exp(i\pi/2)$ indica uma rotação de $\pi/2$ no plano xy , no sentido anti-horário (34).

Nesta técnica, as propriedades elétricas são obtidas a partir de um conjunto de medidas de Z^* , tomadas em um intervalo de frequências ω . Os dados experimentais de espectroscopia de impedância podem ser analisados em termos de quatro formalismos complexos: i) a impedância Z^* ; ii) o módulo elétrico M^* ; iii) a admitância Y^* ; iv) a permissividade ϵ^* . Estes formalismos estão inter-relacionados através das expressões:

$$M^* = i\omega C_0 Z^* \quad (2.20)$$

$$\epsilon^*(\omega) = Y^*(\omega)/i\omega C_0 = 1/i\omega C_0 Z^*(\omega) \quad (2.21)$$

$$Y^*(\omega) = 1/Z^*(\omega) \quad (2.22)$$

onde C_0 é a capacitância da célula de medida (34).

No ajuste dos dados experimentais, a resposta das amostras cerâmicas pode ser representadas por circuitos equivalentes que podem combinar resistores (R), capacitores (C) e indutores (I). A partir dos valores dos parâmetros determinados para R e C, são calculadas a resistividade, a condutividade e a permissividade relativa do material (34).

Os modelos de análise que utilizam circuitos equivalentes possuem grande aplicabilidade em diversos tipos de sistemas, e em particular em cerâmicas, onde é possível associar blocos de circuitos as contribuições de grão e contorno de grão separadamente. O modelo *brick layer*

é bastante utilizado para representar o comportamento elétrico de cerâmicas. Como ilustra a figura (2.12), o modelo *brick layer* aproxima a microestrutura a um conjunto de grãos cúbicos separados por contornos de grão planos. As relaxações dielétricas de grão e contornos de grão obedecem ao mesmo formalismo matemático de um sistema composto por elementos RC paralelos ligados entre si em série. A impedância de cada bloco RC é dada pela expressão:

$$Z_{RC}^*(\omega) = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad (2.23)$$

que pode ser reescrita como

$$Z_{RC}^*(\omega) = \frac{R}{[1 + (\omega\tau)^2]} - i \frac{R\omega\tau}{[1 + (\omega\tau)^2]} = Z' - iZ'' \quad (2.24)$$

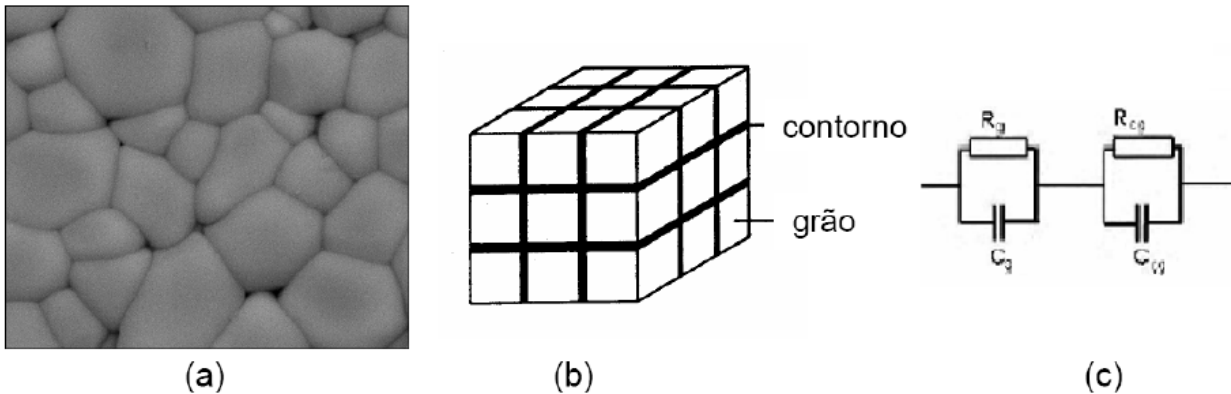


Figura 2.12 – (a) Microestrutura de um corpo cerâmico sinterizado. (b) Representação desta microestrutura segundo o modelo de *brick layer*. (c) Circuito equivalente usado para analisar a impedância deste sistema, onde um elemento RC representa os grãos, e o outro o contorno de grão (35).

Tomando a equação (2.24), e representando Z^* em função de Z' , tem-se:

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (2.25)$$

que é a equação de uma circunferência com raio $R/2$ e centro em $R/2$. Deste modo, a representação dos dados experimentais de impedância no plano complexo (conhecido como Cole-Cole) fornece um arco semicircular, figura (2.13a), cujo diâmetro equivale ao valor da resistência elétrica R . Neste semicírculo, cada ponto corresponde a um valor de frequência, e no ponto de máximo (que corresponde a frequência ω_0) tem-se:

$$Z' = Z'' = R/2 \quad (2.26)$$

A condição (2.26), combinada com a equação (2.24), resulta na relação:

$$\omega_0 \tau = 1 \quad (2.27)$$

onde ω_0 é a frequência de relaxação.

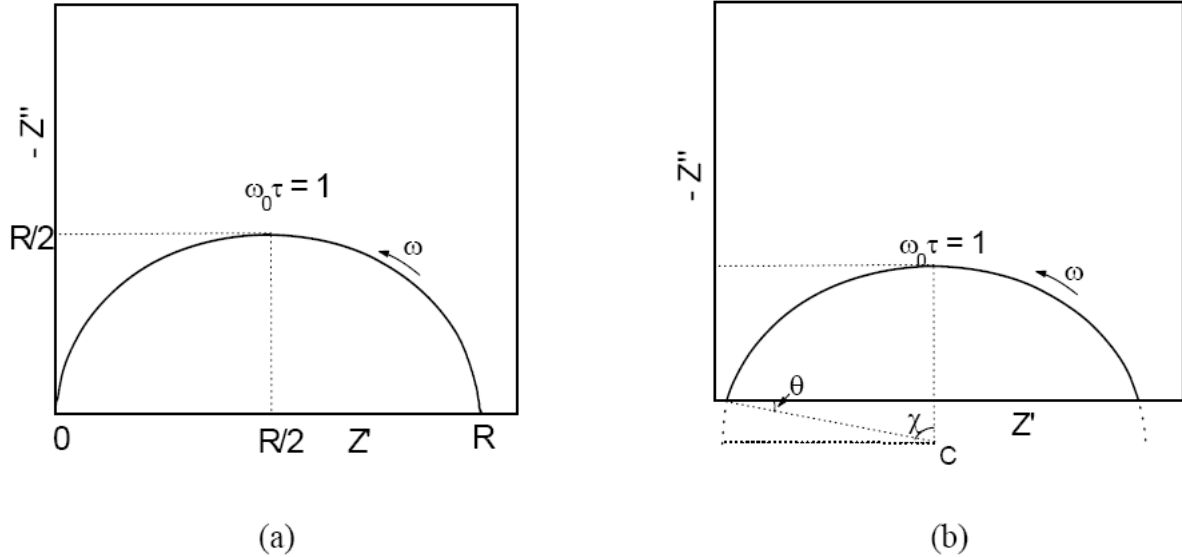


Figura 2.13 – (a) Diagrama de impedância no plano complexo, com o centro do semicírculo localizado sobre o eixo da abscissa. (b) Diagrama de impedância com o semicírculo descentralizado de um ângulo θ (35).

Na prática, no entanto, os dados experimentais nem sempre fornecem um semicírculo perfeito no plano complexo das impedâncias. Frequentemente o centro é deslocado do eixo das abscissas, como ilustra a figura (2.13b), e o arco fica descentralizado. Nestes casos o tempo de relaxação não possui um valor único, mas está distribuído em torno de um valor médio $\tau_m = \omega_{0m}^{-1}$. Quando isto ocorre, a equação (2.23) é substituída pela equação empírica:

$$Z^* = \frac{R}{1 + (i\omega RC)^\Psi} \quad (2.28)$$

onde o parâmetro Ψ assume valores entre zero e um, e depende do ângulo de descentralização θ (ver figura (2.13b)) através da relação:

$$\theta = (1 - \Psi) \frac{\pi}{2} \quad (2.29)$$

O parâmetro Ψ determina a largura da distribuição dos tempos de relaxação em torno do valor médio. Quando $\Psi = 1$, a equação (2.28) reduz-se a impedância de um elemento RC paralelo com valor único para τ . Para valores $\Psi < 1$, o circuito equivalente é composto por um resistor em paralelo com um elemento de fase constante (CPE), e haverá uma distribuição

de valores possíveis para τ . O elemento de fase constante recebe esta designação porque sua impedância, $Z_{CPE} = (i\omega C)^{-\Psi}$, é caracterizada pelo fato de possuir um ângulo de fase $(i)^{-\Psi}$ que é constante para qualquer valor ω (34).

Cada elemento RC gera um semicírculo no diagrama complexo, dessa forma, os materiais cerâmicos geralmente possuem diagramas com dois semicírculos. De uma maneira geral, o arco correspondente aos contornos de grãos aparece em um intervalo de frequências mais baixas, enquanto que, a contribuição intra-grão é observada na região de frequências mais altas (34).

A partir dos valores de resistência, obtido nos ajustes dos dados experimentais, é possível calcular a condutividade elétrica, a qual em sistemas cristalinos é termicamente ativada e obedece a lei de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{K_B T}\right) = \frac{l}{RA} \quad (2.30)$$

onde E_a é a energia de ativação do processo de condução, K_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em Kelvin, σ_0 é condutividade quando $T \rightarrow \infty$, l é a espessura da amostra, A é a área da seção transversal (área do eletrodo) e R é a resistência. Desta forma, chega-se aos valores de energia de ativação dos processos condutivos através do coeficiente angular do diagrama de $\ln \sigma$ em função de $1/T$ (34).

3 *MATERIAS E MÉTODOS*

Os materiais e métodos utilizados na execução deste trabalho são discutidos a seguir com ênfase nos aspectos relacionados a obtenção dos corpos cerâmicos.

3.1 Síntese e Preparação dos Corpos Cerâmicos de BaSnO₃

O BaSnO₃ foi preparado a partir da síntese por reação no estado sólido, da mistura estequiométrica dos óxidos precursores listados na tabela (3.1). A reação química é representada pela equação (3.1).

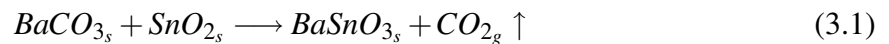


Tabela 3.1 – Precursores utilizados para a síntese do material cerâmico.

Produto	Fórmula	Origem	Pureza (%)	PM (g/mol)	Ponto de fusão (°C)
Carbonato de Bário	BaCO ₃	Alfa Aesar	99,8	150,69	811
Óxido de Estanho	SnO ₂	Alfa Aesar	99,9	197,35	1630

Duas rotas de síntese foram utilizadas. Na primeira, denominada rota 1, ver figura (3.1), os precursores (BaCO₃ e SnO₂) como adquiridos, foram pesados em proporção estequiométrica, e posteriormente homogeneizados. Para se obter uma homogeneidade mais efetiva, os pós foram acondicionados em recipiente plástico juntamente com esferas de ZrO₂ (com diâmetro de 1mm) e álcool isopropílico, como solvente para o meio de moagem. Utilizou-se a proporção em volume de 10 : 60 : 30, para os óxidos precursores, esferas de ZrO₂ e álcool isopropílico respectivamente. A mistura em frasco selado foi levado a um moinho de bolas (Marconi, modelo MA500) por 24 horas. Após esta etapa, foi seca e calcinada a 1100°C por 5 horas, com taxa de aquecimento de 10°C/min. O pó assim obtido foi usado para confecção dos corpos cerâmicos e analisado por difração de raios x. Desse pó foram produzidos corpos cerâmicos por pren-

sagem uniaxial utilizando uma pressão de 16 MPa. Para melhorar a compactação dos corpos cerâmicos à verde foi utilizado ligante (Acetato de polivinila-PVA) misturado ao pó calcinado. As dimensões dos corpos cerâmicos foram de 6mm de diâmetro e 2mm de espessura. Para eliminar o ligante foi utilizado um patamar de temperatura de 400°C por 2 horas com uma taxa de aquecimento de 2°C/min. Estes corpos cerâmicos foram densificados em várias temperaturas no intervalo de 1150°C a 1400°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Verificou-se nos resultados de difração de raio x do pó calcinado e dos corpos cerâmicos a presença das fases secundárias (BaCO_3 e SnO_2).

Em virtude desse resultado o processo de preparação do pó foi revisto com a finalidade de otimizar a síntese. Adotou-se adotada a rota de preparação ilustrada na figura (3.2); denominada rota 2. Outro ponto revisto foi a espessura e a posição das amostras durante a sinterização. Isto foi motivado pela diferença observada na microestrutura ao longo da espessura das amostras sinterizadas na posição horizontal utilizando a rota 1. Para obter uma possível homogeneidade na microestrutura dos corpos cerâmicos a espessura das amostras foi reduzida e estes foram sinterizados na posição vertical.

A rota 2 foi adotada para garantir estequiometria da mistura. O procedimento seguido na rota 2, compreende no aquecimento dos pós precursores separadamente a temperatura de 300°C por 1 hora. Os pós foram então pesados em proporção estequiométrica e homogeneizados no moinho de bolas. Na etapa seguinte, o pó homogeneizado foi calcinado a temperatura de 1100°C por 5 horas, e para melhor homegenização da reação, o pó foi retirada do forno e misturado no almofariz, calcinado novamente a temperatura de 1100°C por 5 horas, totalizando 10 horas de calcinação. O pó resultante da calcinação foi conformado em corpos cerâmicos por prensagem uniaxial (16 MPa) com dimensões de 1mm de espessura e 6mm de diâmetro. Estes corpos cerâmicos foram divididos em 2 lotes. O primeiro lote destes corpos cerâmicos à verde foram sinterizados a temperatura de 1400°C por 3 horas. No segundo, com a finalidade de investigar os efeitos da água adsorvida, foram submetidos ao processo de imersão em água destilada por um período de aproximadamente 10 horas e, em seguida, foram sinterizados a temperatura de 1400°C por 3 horas. As taxas de aquecimento foram as mesmas utilizadas na rota 1.

Rota 1

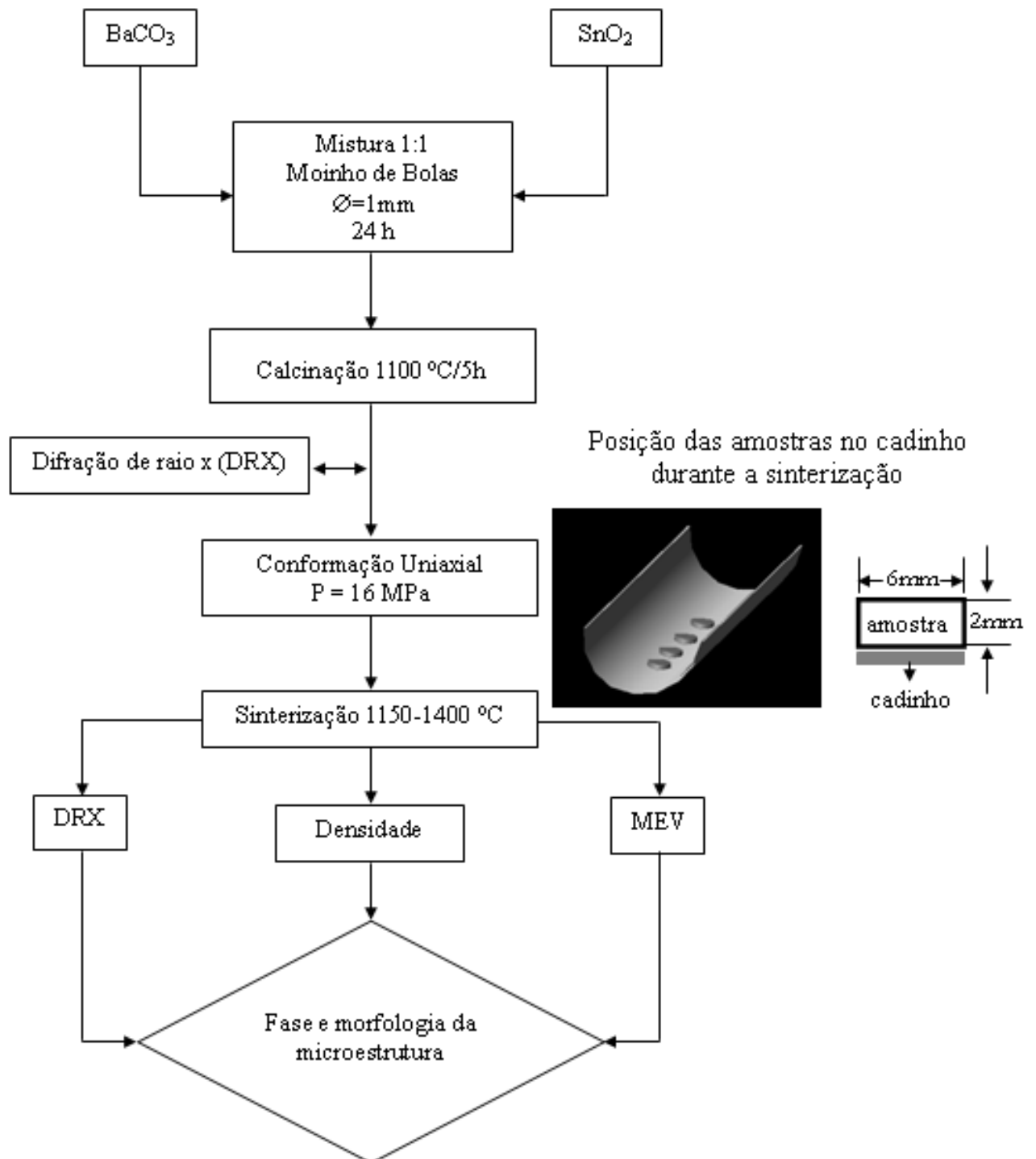


Figura 3.1 – Procedimento experimental utilizado na preparação da cerâmica BaSnO₃ pela rota 1. Ilustramos a disposição das cerâmicas no cadinho durante a sinterização.

Rota 2

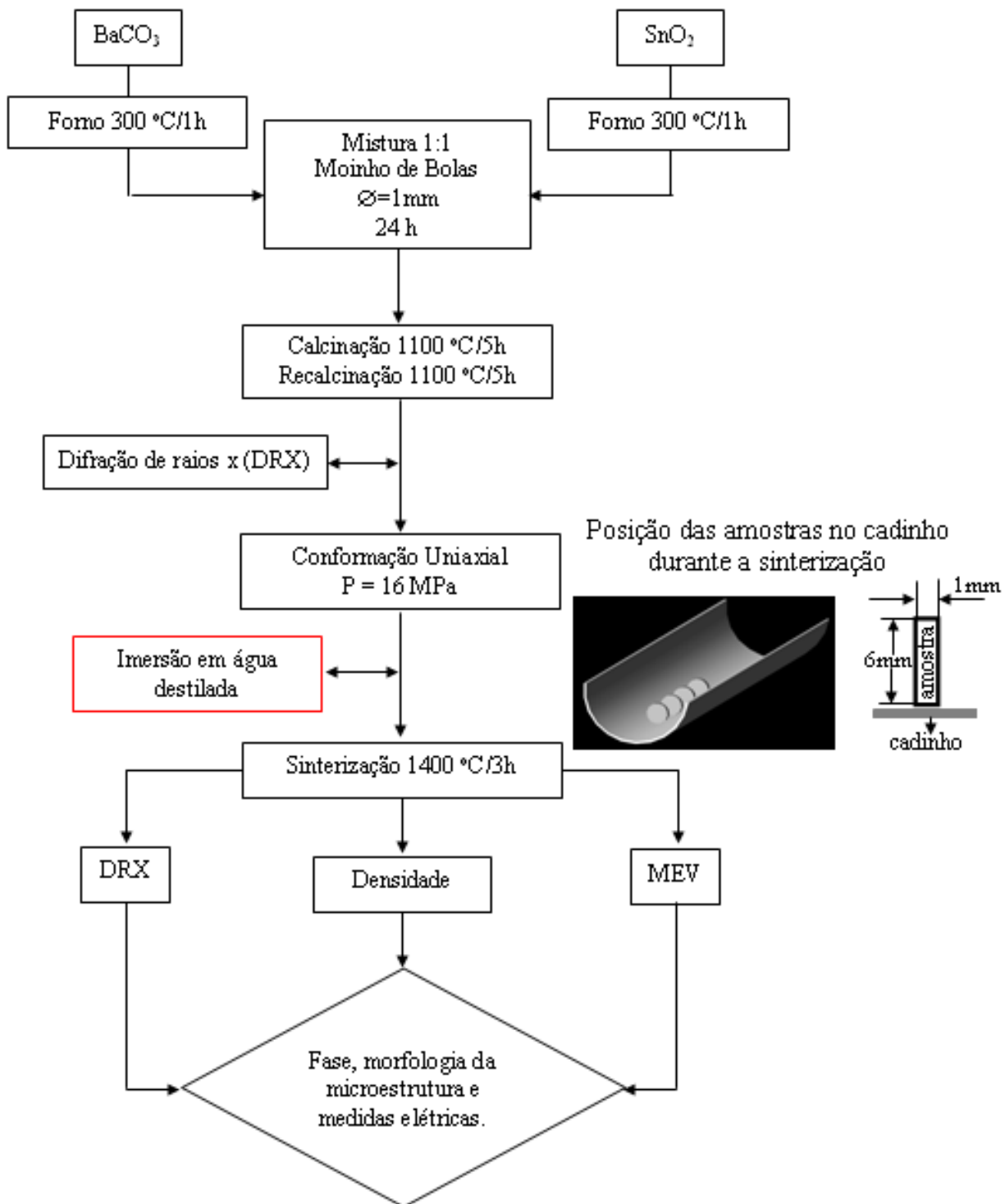


Figura 3.2 – Procedimento experimental utilizado na preparação da cerâmica BaSnO₃ pela rota 2. Ilustramos a disposição das cerâmicas no cadinho durante a sinterização.

3.2 Caracterização Física

Nesta seção são apresentadas resumidamente as técnicas de caracterização utilizadas no trabalho. Os equipamentos utilizados estão sediados no Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (CCMC) do Instituto de Física de São Carlos-USP.

3.2.1 Análise térmica

A decomposição térmica da mistura dos precursores (BaCO_3 e SnO_2) utilizados na preparação do BaSnO_3 foi analisada através de ensaios termogravimétricos (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) (STA Netzsch Tasc 414/4) sob atmosfera de ar sintético (fluxo de 35 mL/mim) entre as temperaturas de 25°C e 1500°C com taxa de aquecimento de 10°C/mim. A análise térmica foi realizada com o objetivo de identificar as possíveis reações envolvidas na decomposição da mistura dos precursores.

3.2.2 Difração de raios X

A fase estrutural do material foi determinada por difração de raios X com o difratômetro da Rigaku Geigerflex com linha de emissão $K\alpha$ do Cu ($\lambda_{\text{Cu}K\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$) e potência de 5000 Watts. O sistema de medidas é composto basicamente de uma fonte monocromática de raios X incidindo na amostra a ser estudada, e um detetor para coletar os raios difratados. Utilizou-se um intervalo de varredura de $2\theta = 20$ a 80° em varredura contínua. Foram utilizadas amostras na forma de pó pulverizadas no porta amostra do difratômetro. A análise das fases cristalinas encontradas no material foram realizadas por comparação com as fichas cristalográficas encontradas na base de dados JCPDS.

3.2.3 Ensaio de dilatométrica

Os ensaios dilatométricos tiveram por objetivo a otimização dos ciclos térmicos de sinterização do BaSnO₃ em forno elétrico. A dilatométrica determina a retração linear ($\Delta L/L_0$) do corpo de prova, quando submetido a um programa controlado de aquecimento. O sistema de medidas é formado basicamente por um forno tubular por onde passa um fluxo de gás contendo um porta-amostras e uma ponta sensível a variações da ordem de centésimos de microns nas dimensões lineares da amostra. O equipamento é interfaciado a uma unidade de controle e gerenciamento dos dados.

Os corpos de prova utilizados foram cilíndricos, com dimensões de 6mm em diâmetro por 6-7mm de altura, conformados por prensagem uniaxial a 16 MPa. Os ensaios de dilatométrica (dilatómetro NETZSCH - 402 PC) foram realizados em atmosfera de ar sintético, sob taxa de 5°C/min no intervalo de temperatura de 25°C a 1400°C.

3.2.4 Medidas de densidade

As densidades dos corpos sinterizados foram determinadas utilizando a lei de Arquimedes. De acordo com Arquimedes, o volume de um sólido pode ser determinado medindo-se o empuxo sofrido pelo sólido, quando este é mergulhado em um líquido de densidade conhecida. Para materiais porosos, o volume considerado é o volume total do sólido, somando-se ao volume do corpo os volumes de poros abertos e fechados.

Utilizou-se uma balança digital (Mettler Toledo, modelo AG285) equipada com aparato próprio para medida de densidade (figura 3.3). Primeiramente foram medidas as massas secas (M_{SE}) das amostras. Em seguida, os corpos foram imersos em água destilada a 100°C por um período de 2 horas. Para medir a massa úmida, o excesso de água é retirado da amostra com um papel toalha. As amostras, então, são colocadas sobre a balança e determina-se a massa úmida (M_U). Em seguida, a amostra é colocada sobre a cesta de metal imersa em água destilada e, assim, determina-se a massa suspensa (M_{SU}). Durante todo o processo a temperatura da água foi monitorada para determinação da densidade do líquido. As densidades foram calculadas utilizando a equação (3.2):

$$\rho_s = \left(\frac{M_{SE}}{M_U - M_{SU}} \right) \rho_l \quad (3.2)$$

em que ρ_l é a densidade do líquido, em nosso caso água, corrigida para a temperatura ambiente e ρ_s é a densidade do corpo cerâmico.

Uma outra maneira de representar a densidade de um material é dada pela densidade relativa (ρ_r), em porcentagem:

$$\rho_r(\%) = \frac{\rho_s * 100}{\rho_T} = \left(\frac{M_{SE}}{M_U - M_{SU}} \right) \frac{100}{\rho_T} \quad (3.3)$$

onde ρ_T é a densidade teórica do material.

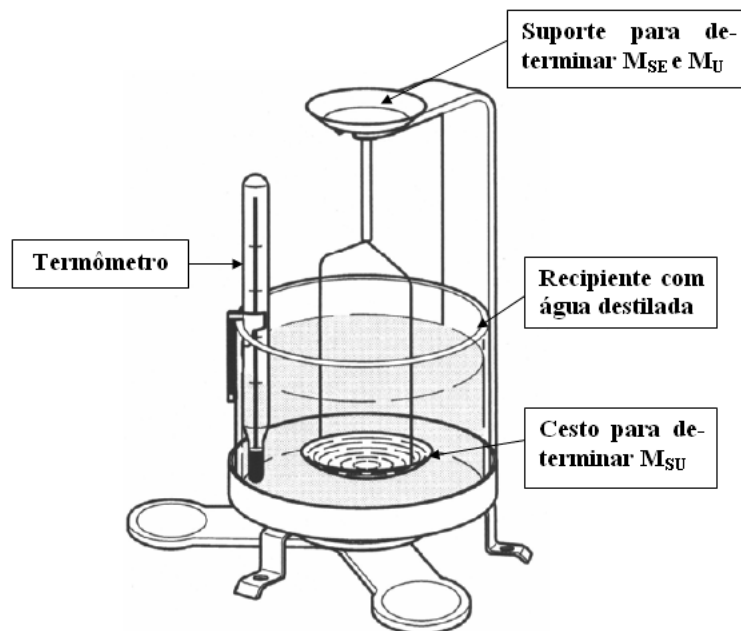


Figura 3.3 – Esquema do equipamento utilizado para medidas de densidade pelo método de Arquimedes.

3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura

Utilizou-se a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para o acompanhamento da microestrutura das cerâmicas após a sinterização. A preparação das amostras para obtenção das imagens da microestrutura consistiu na limpeza dos corpos cerâmicos e na deposição de ouro sobre as superfícies a serem observadas. Foram obtidas imagens da superfície e da fratura das amostras. O equipamento utilizado para obter as micrografias foi o Microscópio Eletrônico de

Varredura ZEISS DSM 960 operando a 20 kV.

3.2.6 Caracterização elétrica

As medidas de caracterização elétrica tem o objetivo de estudar os processos condutivos do material sob condições de temperatura e atmosfera controlada. Foram realizadas medidas elétricas em regime ac. Para realizar essas medidas foi utilizado o espectrômetro de impedância SOLARTRON 1260 aplicando a tensão de 1 Volt e variando a frequência de 1 a 10^6 Hz. As medidas foram realizadas em uma câmara desenvolvida no CCMC, figura (3.4), onde é possível o controle da atmosfera circundante e temperatura da amostra.

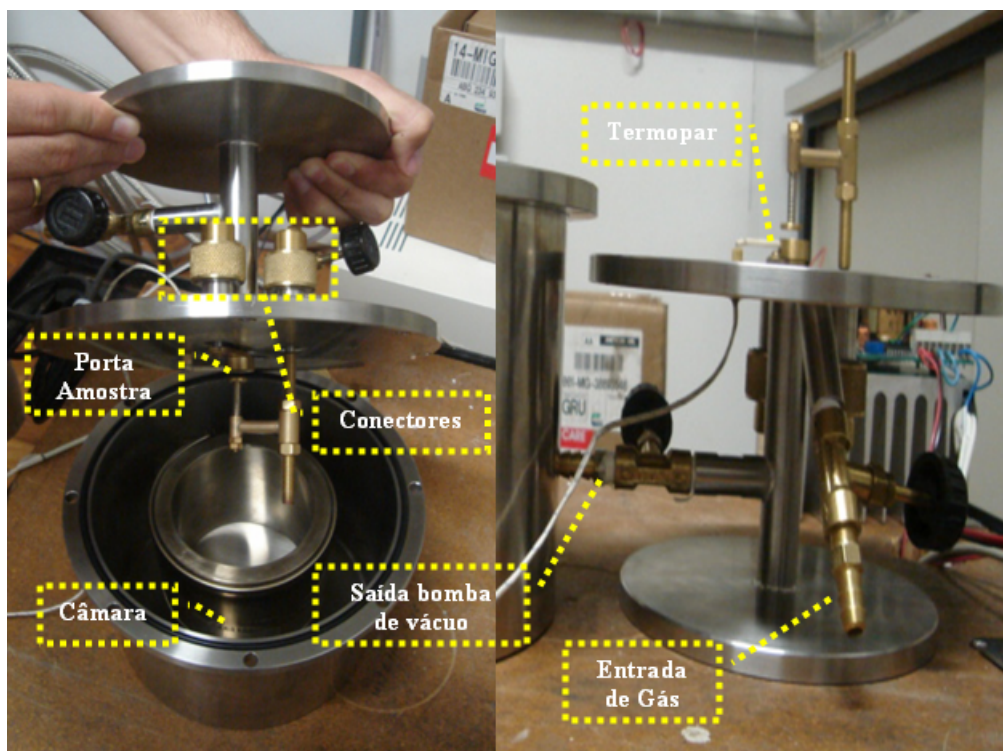


Figura 3.4 – Câmara construída para caracterização elétrica.

Para realização das medidas, as faces dos corpos cerâmicos foram polidas com lixa d'água 1600, e limpas em ultra-som enquanto imersas em banho de acetona. Após secas em estufa a temperatura de 100°C , as amostras receberam eletrodos de tinta de prata com auxílio de um pincel e foram tratadas a 400°C por 1h com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

As medidas da condutividade foram realizadas em atmosfera ambiente e em condições de baixa pressão em função da temperatura. Para realizar as medidas sob baixa pressão, a pressão

foi monitorada enquanto o sistema de vácuo atuava na câmara de medida. Para uma determinada temperatura foi estudado a condutividade da amostra em cinco condições de atmosfera, iniciando na atmosfera ambiente (ar - pressão de $\approx 10^5$ Pa ou 1 atm) a pressões de aproximadamente 4 Pa. A figura (3.5) ilustra os equipamentos utilizados na caracterização elétrica.

O estudo do comportamento elétrico das cerâmicas em atmosferas hidrogênio (H_2) também foi realizado. O procedimento para obter a atmosfera desejada seguiu a metodologia: acionamento do sistema de vácuo até atingir a pressão de 4Pa, fechamento da válvula do vácuo, abertura da válvula do gás e injeção do gás. Para este estudo foi utilizado duas misturas: gás argônio contendo 5% de hidrogênio e gás argônio contendo 15% de hidrogênio. A condutividade das amostras para uma determinada mistura do gás foi medida nas temperaturas de $75^\circ C$ a $150^\circ C$ com passo de incremento de temperatura de $25^\circ C$.

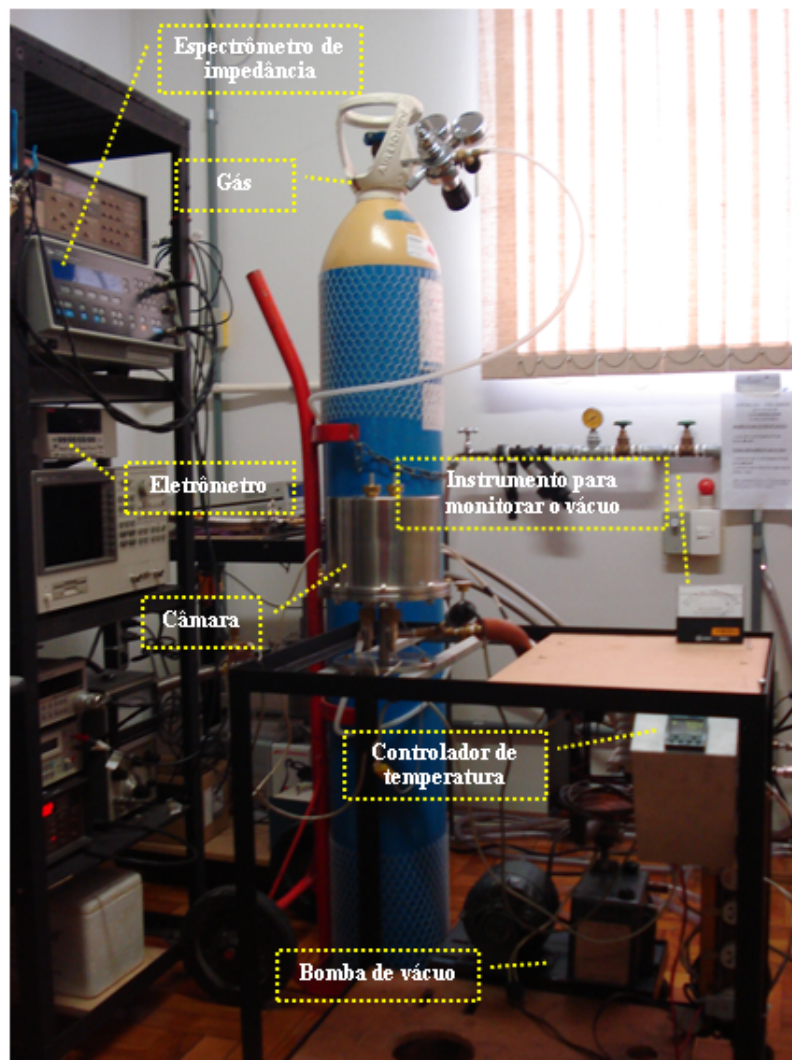


Figura 3.5 – Imagem ilustrando os equipamentos utilizados na caracterização elétrica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise Térmica

Curvas de TG e DSC foram obtidas para os precursores homogeneizados e moídos utilizando a rota 1. Estas curvas são apresentadas na figura (4.1). Observa-se na curva de TG a presença de uma perda de massa de 0,4% no intervalo de temperatura de 25°C – 500°C, a qual é atribuída a eliminação de água adsorvida fisicamente da atmosfera e a resíduos de álcool isopropílico usado durante a moagem. Entre 500°C e 1060°C é verificada uma perda de massa de 12,5%, atribuída a decomposição do BaCO₃, liberação de CO₂ e oxidação do material. Uma pequena perda de massa de 0,6% entre as temperaturas de 1060°C e 1500°C também é observada, a qual será discutida posteriormente.

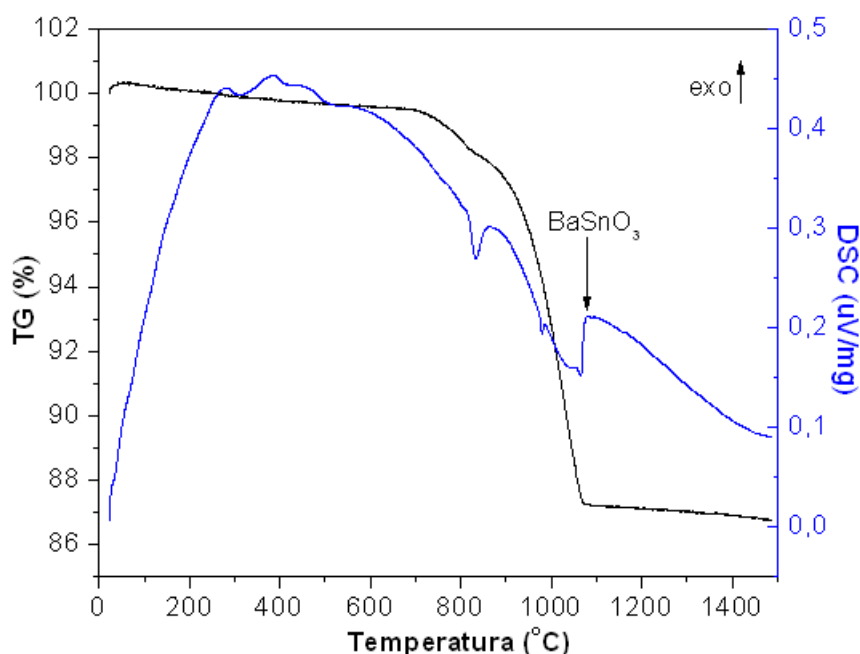


Figura 4.1 – TG/DSC dos pós precursores homogeneizados por 24h na rota 1.

A curva de DSC apresenta picos endotérmicos a 830°C e a 980°C, ambos correspondentes a transição estrutural do BaCO₃ de ortorrômbico-hexagonal e hexagonal-cúbico, respectivamente

(36, 37). O pico endotérmico em 1063°C está relacionado a uma reação entre BaO e o BaCO₃ residual, que será discutida nos resultados de densidade e microestrutura. O pico exotérmico em 1080°C corresponde a formação da fase do BaSnO₃.

4.2 Análise Estrutural

A figura (4.2) apresenta o difratograma de raio x do pó calcinado na rota 1. Neste difratograma é observado que a fase do BaSnO₃ foi formada, porém as fases dos precursores (BaCO₃ e SnO₂) utilizados na preparação do material também estão presentes. Na rota 1 os óxidos precursores como adquiridos são pesados em proporção estequiométrica e homogêneos. A presença de fases secundárias (BaCO₃ e SnO₂) é um forte indício de que os precursores utilizados continham água adsorvidas ou ligadas, o que alterou significativamente a proporção estequiométrica Ba:Sn para a formação do composto de fase única BaSnO₃.

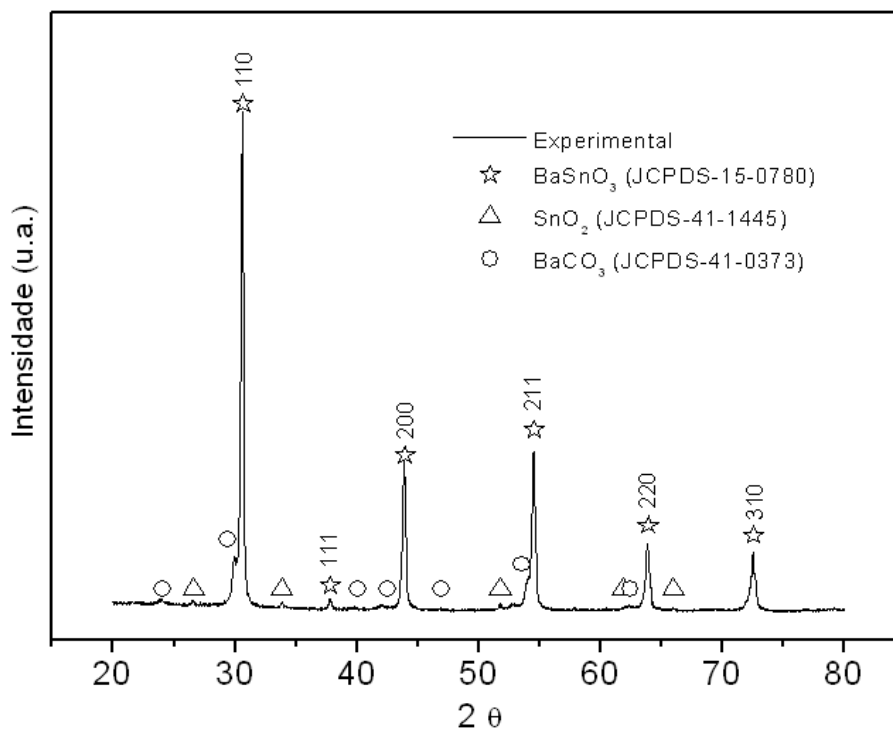


Figura 4.2 – Difratograma de raio x obtido do pó calcinado a 1100°C/5h utilizando a rota 1.

Na figura (4.3) são ilustrados os difratogramas de raio x dos corpos cerâmicos sinterizados na rota 1. Observa-se que a fase do BaCO₃ está presente até a temperatura de 1300°C, já a fase do SnO₂ permanece mesmo para temperaturas mais elevadas. Uma análise detalhada desses

difratogramas é ilustrado na figura (4.4). É observado a formação de uma banda amorfa na região de $2\theta = 20^\circ$ a 40° com o aumento da temperatura de sinterização. A máxima intensidade da banda amorfa ocorre entre as temperaturas de 1300°C e 1400°C por 3h. No entanto, é observado que para os tempos de 3,5h e 4h para a temperatura de 1400°C ocorre a redução da intensidade desta banda.

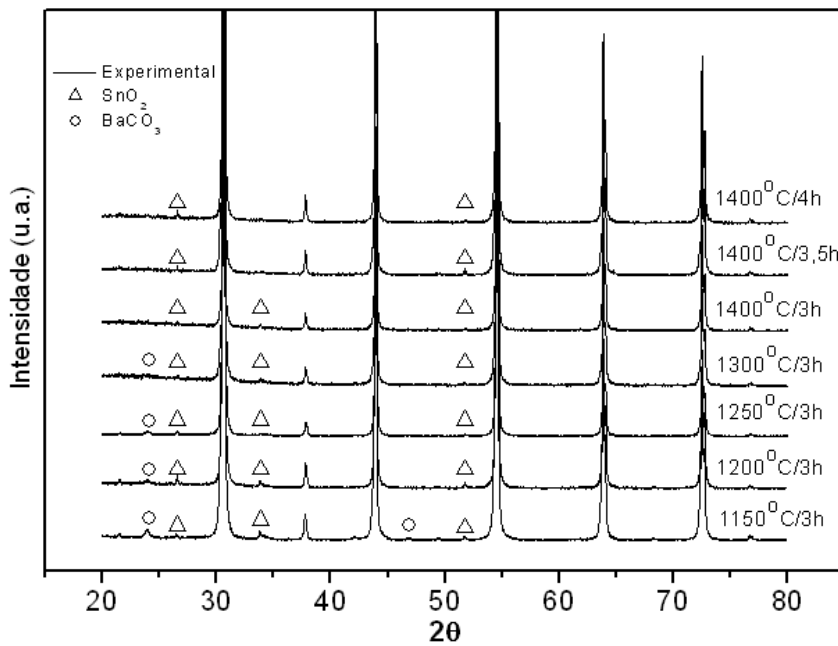


Figura 4.3 – Difratogramas de raio x dos corpos cerâmicos sinterizados em diferentes temperaturas pelo procedimento adotado na rota 1.

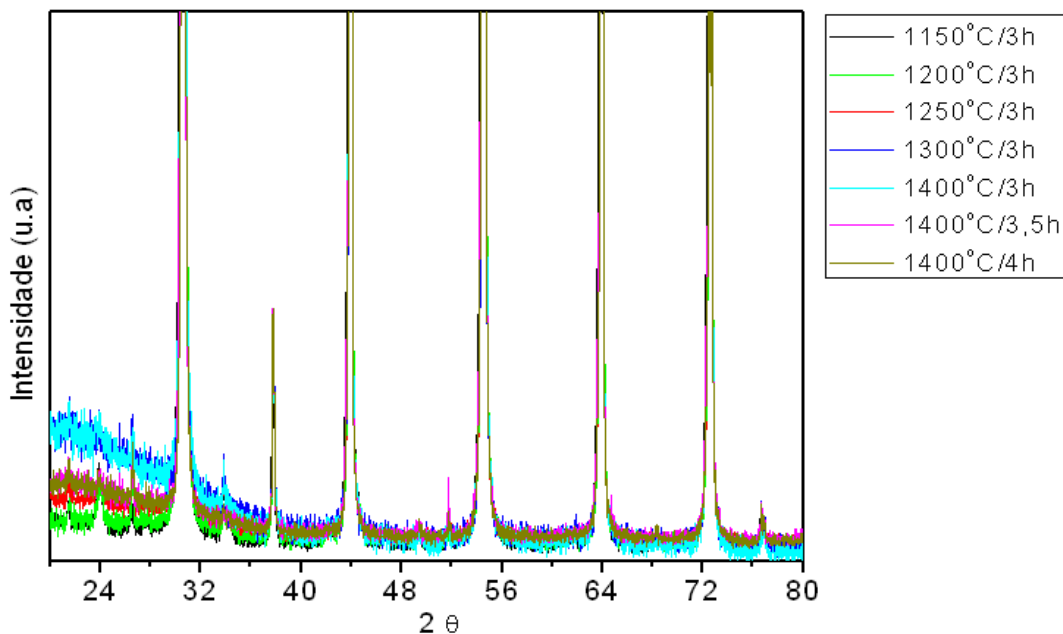


Figura 4.4 – Difratograma de raio x dos corpos cerâmicos sinterizados em diferentes temperaturas pelo procedimento adotado na rota 1 ilustrando a presença de fase amorfa nas amostras.

O difratograma de raio x do pó calcinado utilizando a rota 2, é apresentado na figura (4.5). Na rota 2 os precursores foram aquecidos separadamente antes de serem pesados e homogeneizados. Por comparação com a ficha cristalográfica (JCPDS 15-0780), o resultado do difratograma revela a presença da fase cristalina única de BaSnO_3 , com simetria cristalina cúbica. O resultado obtido no difratograma indica que o procedimento de aquecer os pós precursores em etapa anterior a pesagem e homogeneização mostrou-se eficiente para a síntese do composto de fase única BaSnO_3 .

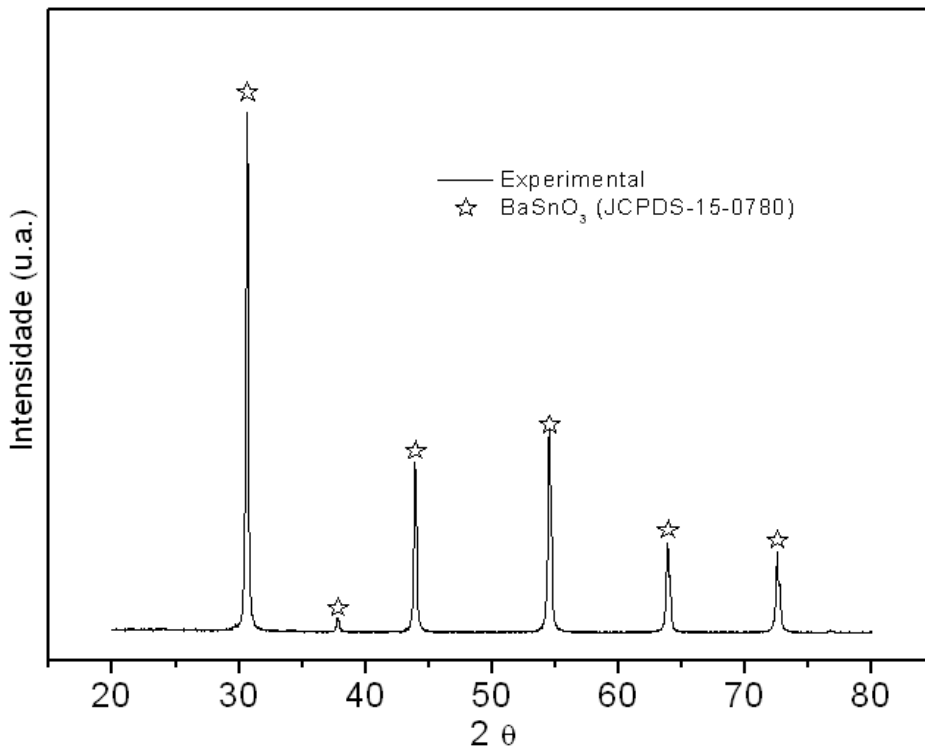


Figura 4.5 – Difratograma de raio x do pó calcinado a 1100°C/10h utilizando a rota 2.

Na figura (4.6) apresentamos os resultados para duas condições de processamento usando como pó de partida o composto obtido pela rota 2. Na primeira condição, corpos cerâmicos foram sinterizados evitando-se o contato com a água (cerâmicas secas). Na segunda, as cerâmicas à verde foram imersas em água. Os difratogramas de raio x ilustram apenas a presença da fase do estanato de bário para os dois procedimentos.

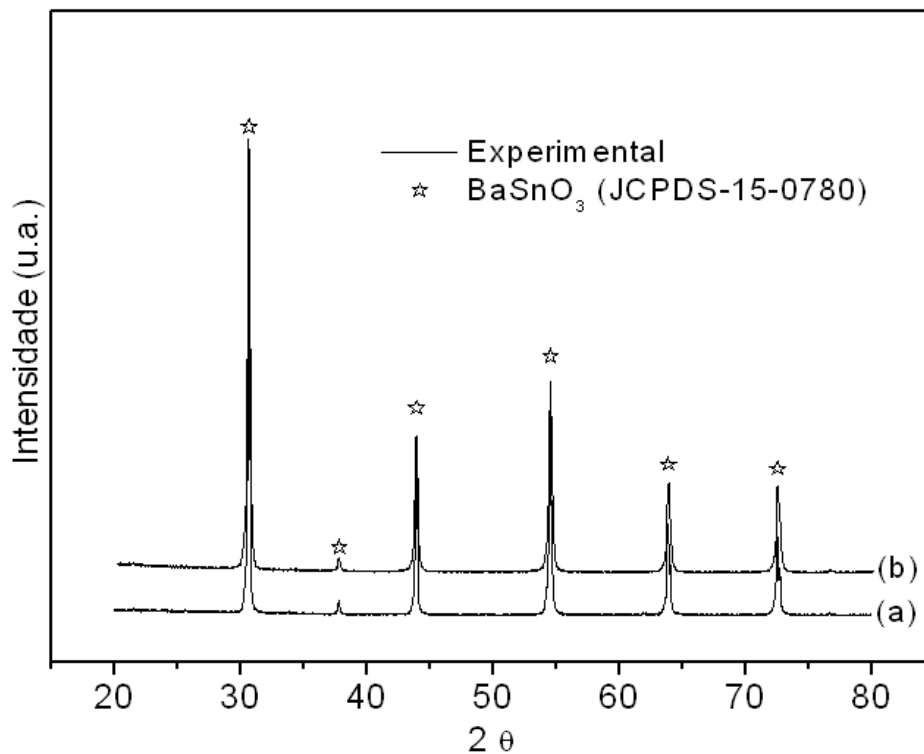


Figura 4.6 – Difratoograma de raio x das amostras sinterizadas a 1400°C/3h utilizando o procedimento de preparação da rota 2: (a) cerâmicas secas (b) cerâmicas imersas em água destilada.

4.3 Ensaios de Dilatometria

A figura (4.7) ilustra a retração linear em função da temperatura para as amostras produzidas pelas rotas 1 e 2. As taxas de retração linear são apresentadas na figura (4.8). Os ensaios de dilatometria foram realizados sob taxas de aquecimento de 5°C/mim em atmosfera de ar sintético.

Para as amostras produzidas pela rota 1, observa-se pequenos processos de retração e dilatação entre as temperaturas de 700°C a 900°C. Nestas regiões de temperaturas estes processos estão associados a liberação de CO₂ pela decomposição do composto BaCO₃ residual, como também verificado por DSC. É observado na figura (4.8) dois processos de retração linear, o primeiro inicia em torno de 1000°C e o segundo na região de 1300°C. No intervalo de temperatura desses processos ocorre a formação de fase líquida, a qual será discutida nos resultados de densidade e microestrutura. Não é possível definir exatamente a temperatura de máxima densificação devido a limitações do equipamento. Porém pode-se verificar aparente-

mente o início da inflexão da derivada na temperatura em torno de 1350°C, sendo a retração nesta temperatura em torno de 7%.

No caso das amostras produzidas pela rota 2 (cerâmicas secas), é observado nas figuras (4.7) e (4.8), que ocorre um único processo de retração linear, iniciado na região de temperatura de 1200°C. A retração a temperatura de 1350°C é em torno de 1,5%.

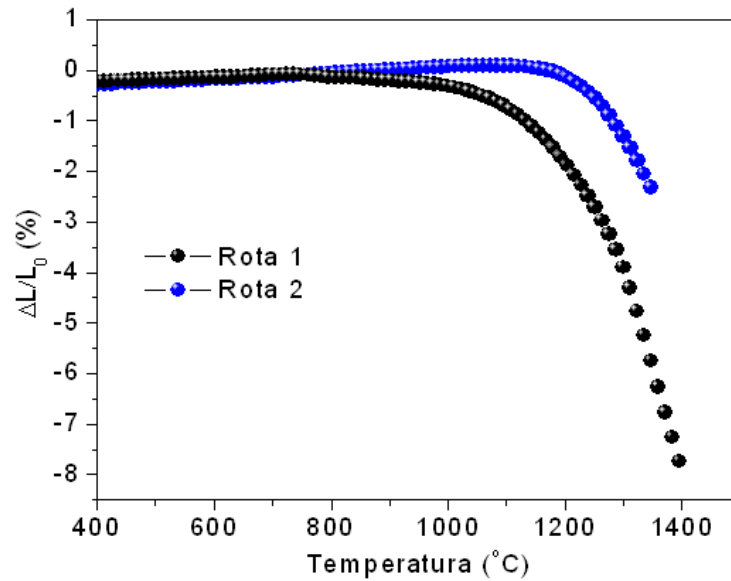


Figura 4.7 – Retração linear em função da temperatura de sinterização em forno elétrico para as cerâmicas produzidas pelas rotas 1 e 2.

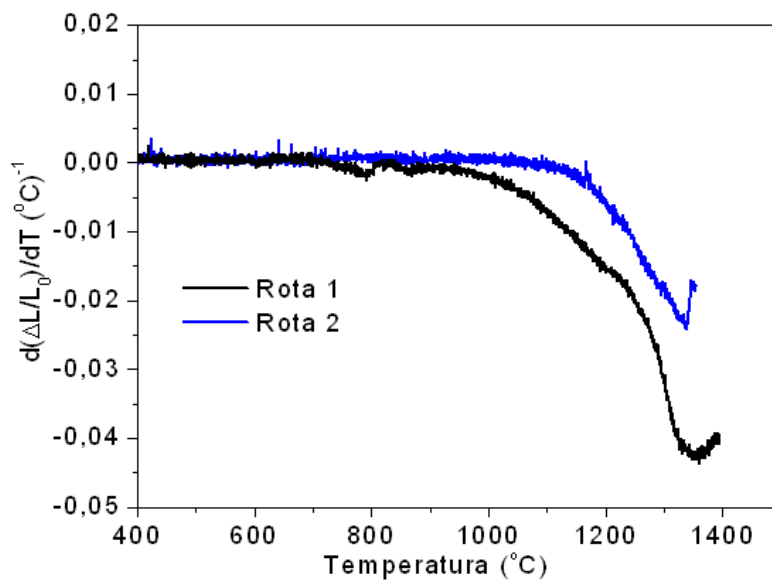


Figura 4.8 – Taxa de retração linear em função da temperatura de sinterização em forno elétrico para as cerâmicas produzidas pelas rotas 1 e 2.

4.4 Densidade e Microestrutura dos Corpos Cerâmicos

As medidas de densidade relativa* dos corpos cerâmicos sinterizados pela rota 1 são ilustradas na figura (4.9) e tabela (4.1). A curva da figura (4.9) ilustra que os valores de densidade crescem com aumento de temperatura até 1400°C por 3 horas. Nestas condições a densidade tem seu valor máximo de 92%. Aumentando o tempo de sinterização a 1400°C os valores de densidade decrescem. Este valor máximo de densidade pode ser explicado observando as micrografias das figuras (4.10a) e (4.10b). É observado uma fase vítrea, ocupando os espaços entre os grãos do BaSnO₃ e contribuindo para o decréscimo da porosidade.

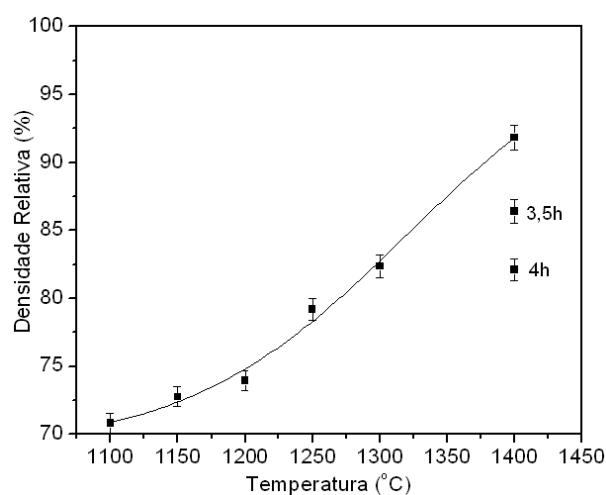


Figura 4.9 – Medidas de densidade obtidas utilizando o método de Arquimedes para os corpos cerâmicos preparados pela rota 1.

Tabela 4.1 – Densidades relativa com suas respectivas temperaturas e tempo de sinterização dos corpos cerâmicos obtidos pela rota 1.

Temperatura (°C)	Tempo de sinterização (h)	Densidade relativa (%)
1100	3	71 ± 1
1150	3	73 ± 1
1200	3	74 ± 1
1250	3	79 ± 1
1300	3	82 ± 1
1400	3	92 ± 1
1400	3,5	86 ± 1
1400	4	82 ± 1

* Densidades relativa calculadas a partir da densidade teórica do BaSnO₃ de 7,24 g/cm³ (JCPDS 15-0780).

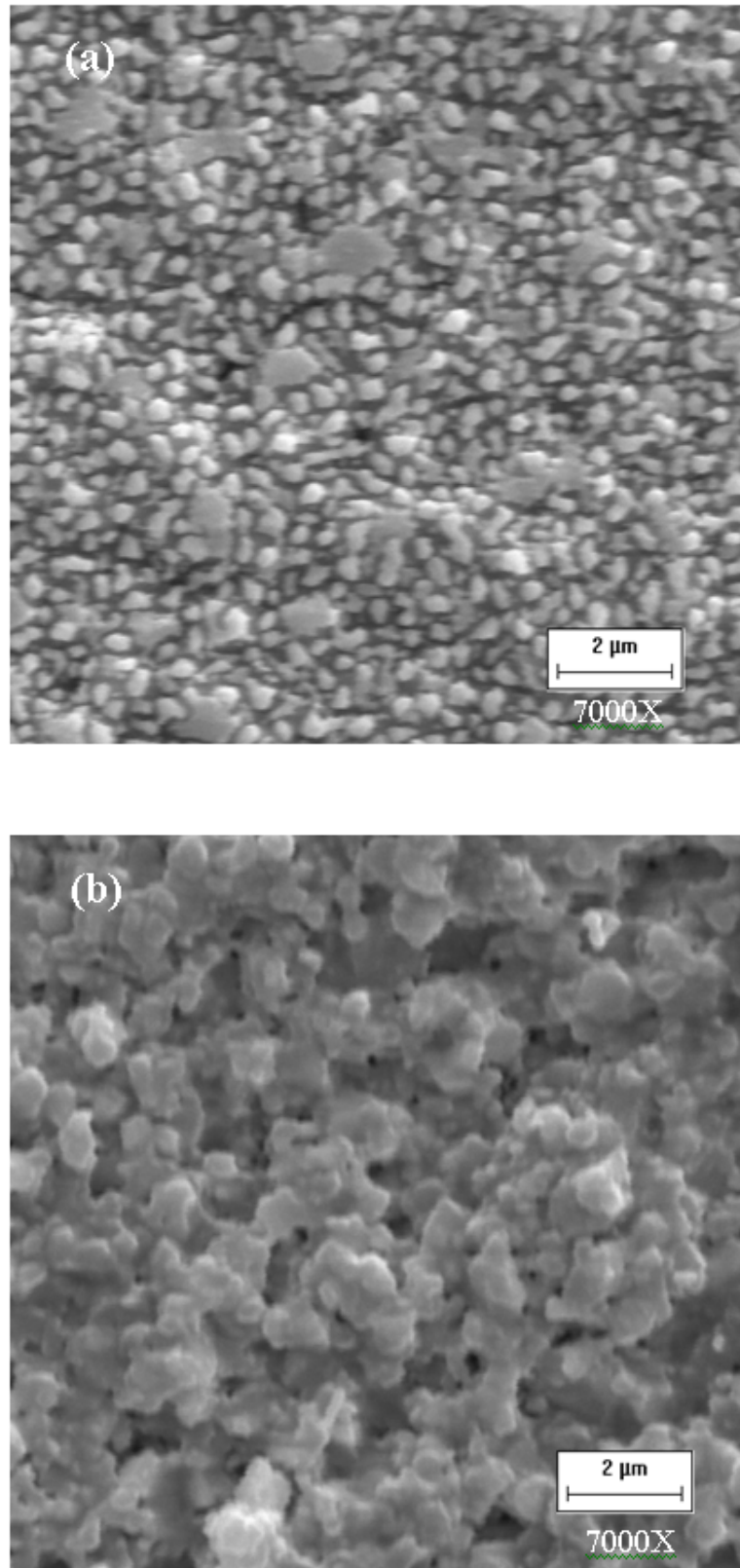


Figura 4.10 – Micrografias da cerâmica sinterizada a 1400°C por 3h na rota 1: (a) superfície (b) fratura.

A fase vítrea observada na microestrutura é originada por uma reação entre o BaO formado pela decomposição do carbonato de bário e o BaCO₃ residual durante o processo de sinterização. Arvanitidis e colaboradores (1996) observaram que a reação entre o BaO e o BaCO₃ residual resulta em uma reação eutética, onde as fases BaO-fase líquida-BaCO₃ coexistem (36). O diagrama de fase do sistema BaO-BaCO₃ para diferentes pressões de CO₂ é apresentada na figura (4.11). Como ilustrado neste diagrama de fase, abaixo da temperatura eutética BaO é formado de acordo com a equação (4.1). Como o BaO formado está em contato com o BaCO₃ residual e em uma temperatura eutética, BaCO₃ dissolve BaO, formando uma fase líquida na superfície da cerâmica. O pico endotérmico ilustrado na figura (4.1) em 1063°C corresponde a região de temperatura onde ocorre a reação eutética (1333K), a qual é ilustrada no diagrama de fase. A medida que a temperatura aumenta a pressão de CO₂ se eleva no interior da cerâmica devido ao aprisionamento dos gases pela fase líquida presente na superfície, e como consequência ocorre a formação de fase líquida no interior da mesma, como observado nas micrografias. A permanência da fase do SnO₂ e a redução da fase BaCO₃ com o aumento da temperatura, observado nos difratogramas dos corpos cerâmicos obtidos pela rota 1, sinaliza que o BaCO₃ residual está reagindo com o BaO e formando a fase líquida, visto que a temperatura de reação entre BaO e BaCO₃ é inferior a temperatura de reação entre BaO e SnO₂ para formar o composto BaSnO₃. Os resultados observados nestes difratogramas confirmam a presença de fase líquida durante a sinterização, com o aparecimento de uma banda amorfa de maior intensidade na região de temperatura onde se observa a fase vítrea nas micrografias.

Outra evidência da formação de fase líquida durante o processo de sinterização das cerâmicas é apresentado no resultado de dilatométrica realizado em amostras preparadas pela rota 1. Neste resultado é observado dois processos de retração linear. O intervalo de temperatura em que ocorre estes processos corresponde ao intervalo de temperatura onde é observado a fase amorfa nos difratogramas e da fase vítrea ilustrada nas micrografias dos corpos cerâmicos produzidos por esta rota de síntese.

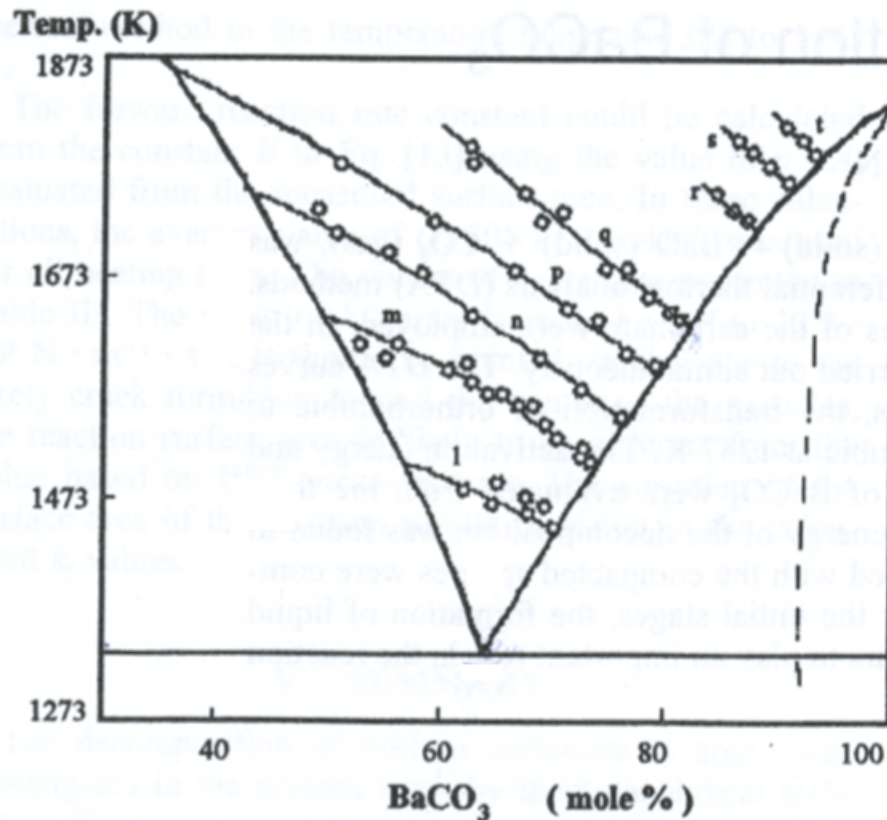


Figura 4.11 – Diagrama de fase para uma região eutética do sistema BaO-BaCO₃: (l) P_{CO₂} = 0,035 atm, (m) P_{CO₂} = 0,098 atm, (n) P_{CO₂} = 0,208 atm, (p) P_{CO₂} = 0,4 atm, (q) P_{CO₂} = 1 atm, (r) P_{CO₂} = 5 atm, (s) P_{CO₂} = 10 atm e (t) P_{CO₂} = 20 atm (36).



Corroborando com o resultado do difratograma, a fase cristalina do BaCO₃ residual pode ser observada na micrografia da cerâmica sinterizada a 1150°C por 3 horas, figura (4.12b), onde as regiões em destaque mostram partículas com morfologia de agulhas, e que são semelhantes a morfologia do BaCO₃ encontrado nas micrografias das referências (13, 38, 39). Essa morfologia do BaCO₃ é encontrada geralmente em materiais preparados em meios aquosos, o que reforça a hipótese dos precursores utilizados na preparação do BaSnO₃ pela rota 1 estarem com água adsorvidas ou ligadas.

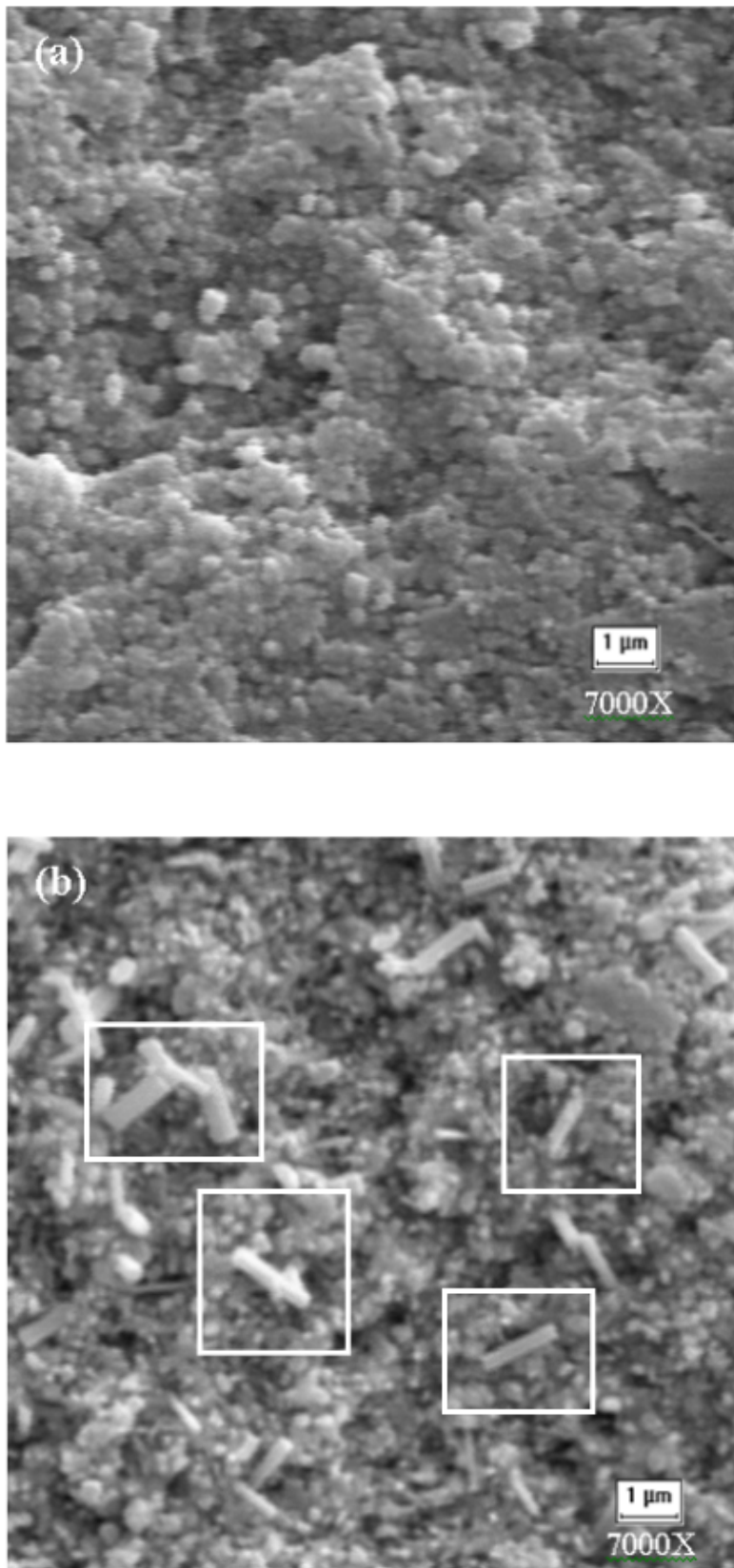


Figura 4.12 – Micrografias da cerâmica sinterizada a 1150°C por 3h na rota 1: (a) superfície (b) fratura.

Quando o tempo e a temperatura de sinterização foram aumentados a fase vítrea não foi observada, conforme ilustram as micrografias das figuras (4.13a) e (4.13b). Uma clara diferença entre as micrografias está relacionada com aumento no tamanho de grão e na porosidade. Nessas condições experimentais, a presença da fase líquida aumenta o transporte de matéria e, como consequência, o acréscimo no tamanho médio de grãos. A porosidade superficial exagerada verificada nas cerâmicas pode ter como causa mais provável a liberação de gases (CO_2 da decomposição do BaCO_3 residual) e a evaporação não-estequiométrica do composto, como o SnO_2 residual presente de acordo com os difratogramas de raio x.

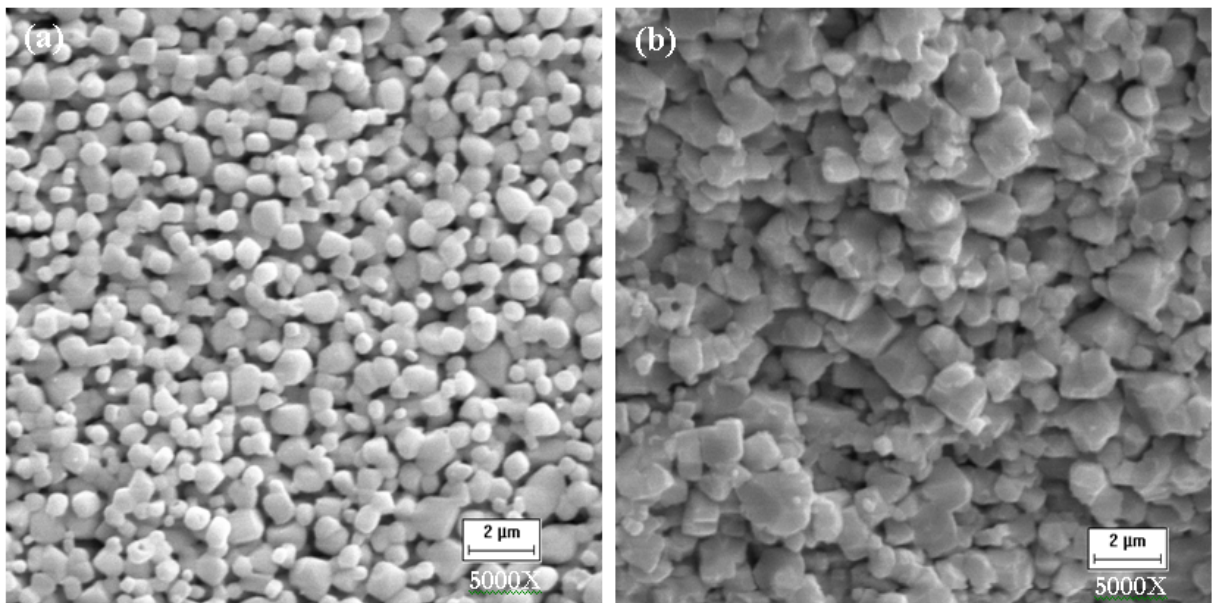


Figura 4.13 – Micrografias da cerâmica sinterizada a 1400°C por 4h na rota 1: (a) superfície (b) fratura.

Os resultados das medidas de densidade relativa e tamanho médio dos grãos dos corpos cerâmicos sinterizadas na rota 2 são apresentados na tabela (4.2). Os resultados de densidade para as cerâmicas que não foram imersas em água (cerâmicas secas) são próximos aos resultados das cerâmicas obtidas na rota 1 para as mesmas condições de temperatura e tempo de sinterização. Entretanto não é notado a presença de fases secundárias e fase amorfa no difratograma de raio x. Também é observado a ausência de fase vítrea nas micrografias dessas amostras, como ilustrado nas figuras (4.14a) e (4.14b).

Por outro lado, os valores da densidade para cerâmicas imersas em água antes da sinterização foram menores que às sinterizadas secas. As micrografias, figuras (4.15a) e (4.15b), ilustram grãos com morfologia semelhante às visualizadas nas micrografias das cerâmicas da rota 1; sinterizadas a $1400^{\circ}\text{C}/4\text{h}$, figuras (4.13a) e (4.13b). Também é possível observar uma pequena quantidade de fase vítrea entre os grãos do estanato de bário, como indicado na região em des-

taque na micrografia da figura (4.15b). Como os difratogramas do pó calcinado e das cerâmicas apresentam apenas a fase do estanato de bário, e não é observado o aparecimento da banda amorfa e da fase vítrea nas micrografias, a diferença observada na morfologia dos grãos das cerâmicas imersas na água em relação as cerâmicas secas, possivelmente não é motivada pela formação de fase líquida através da reação entre o BaO e o BaCO₃ residual. Uma hipótese para o crescimento dos grãos, a maior porosidade e o surgimento da fase líquida observadas nestas cerâmicas, esta relacionada a adsorção de uma grande quantidade de hidroxilas (OH⁻) na superfície dos grãos devido a exposição a água e, com o aumento da temperatura ocorre a desidroxilação, promovendo a formação de fase líquida, como é observado em trabalhos da literatura onde a síntese do BaSnO₃ ocorre em meios aquosos (17, 18, 20–23, 40).

Tabela 4.2 – Densidades relativa e tamanho médio dos grãos com suas respectivas temperaturas e tempo de sinterização para os corpos cerâmicos obtidos pela rota 2.

Temperatura (°C)	Tempo de sinterização (h)	Rota	Densidade relativa (%)	Tamanho médio de Grão (μm)
1400	3	2 (seca)	89 ± 1	0,7 ± 0,1
1400	3	2 (imersão em água)	81 ± 1	1,8 ± 0,1

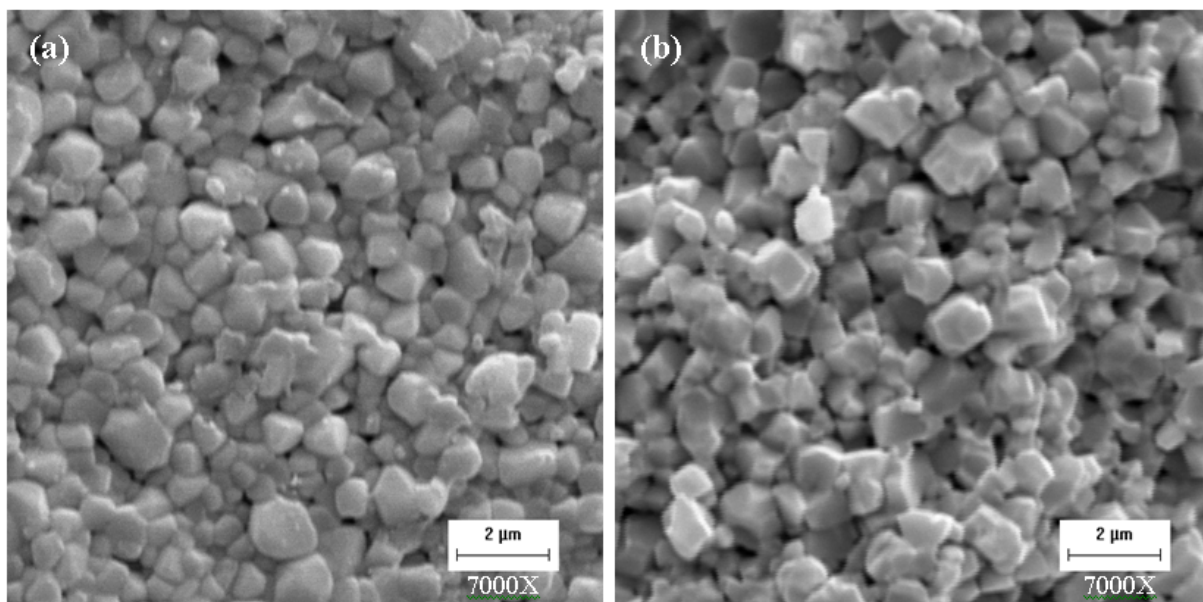


Figura 4.14 – Micrografias da cerâmica sinterizada a 1400°C por 3h na rota 2 (seca): (a) superfície (b) fratura.

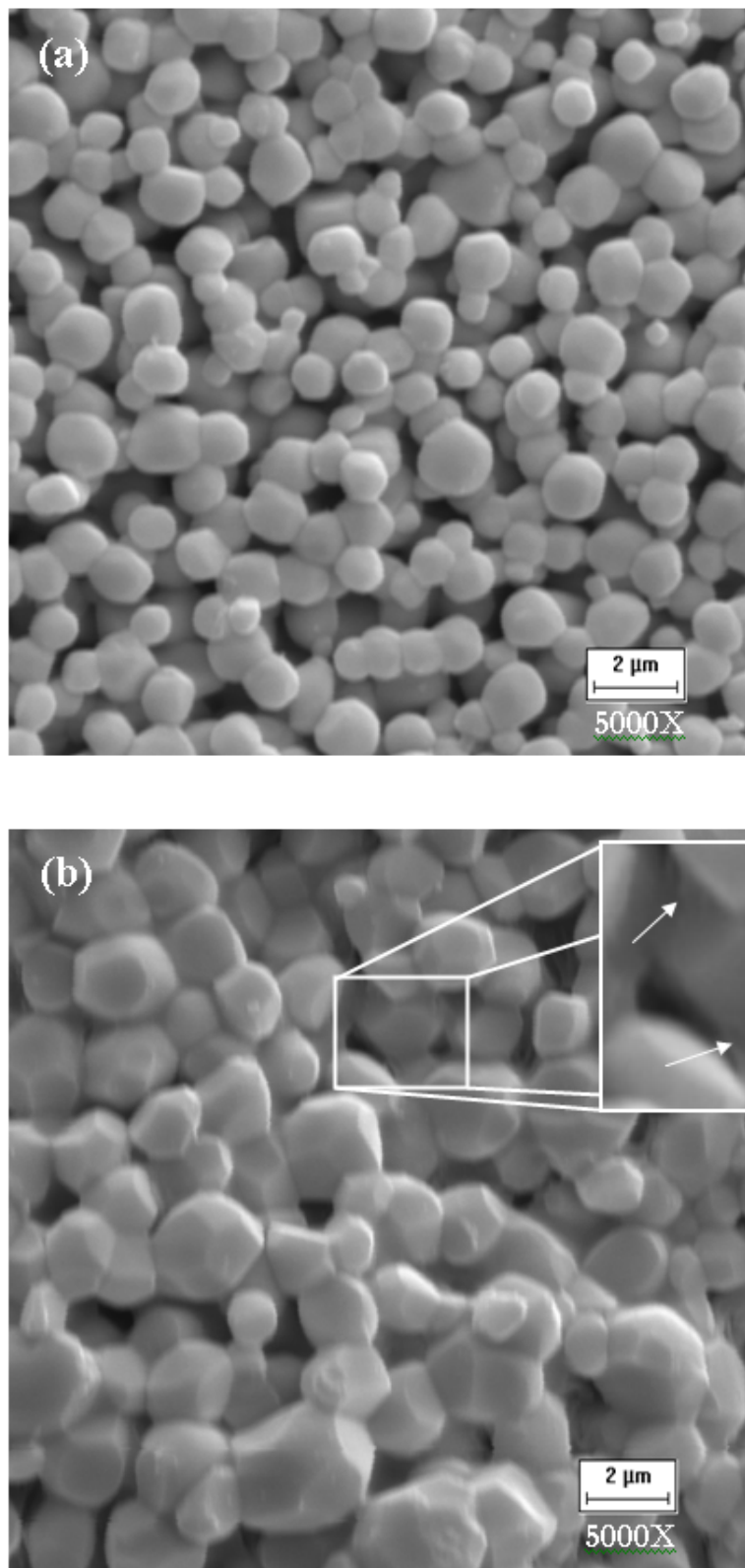


Figura 4.15 – Micrografias da cerâmica sinterizada a 1400°C por 3h na rota 2 (imersa em água): (a) superfície (b) fratura. As setas na região destacada indicam a fase vítrea.

4.5 Caracterização Elétrica

As figuras (4.16a) e (4.16b) apresentam os resultados de condutividade elétrica a pressão ambiente e a aproximadamente 4 Pa, para as cerâmicas produzidas pela rota 2 (cerâmicas secas).

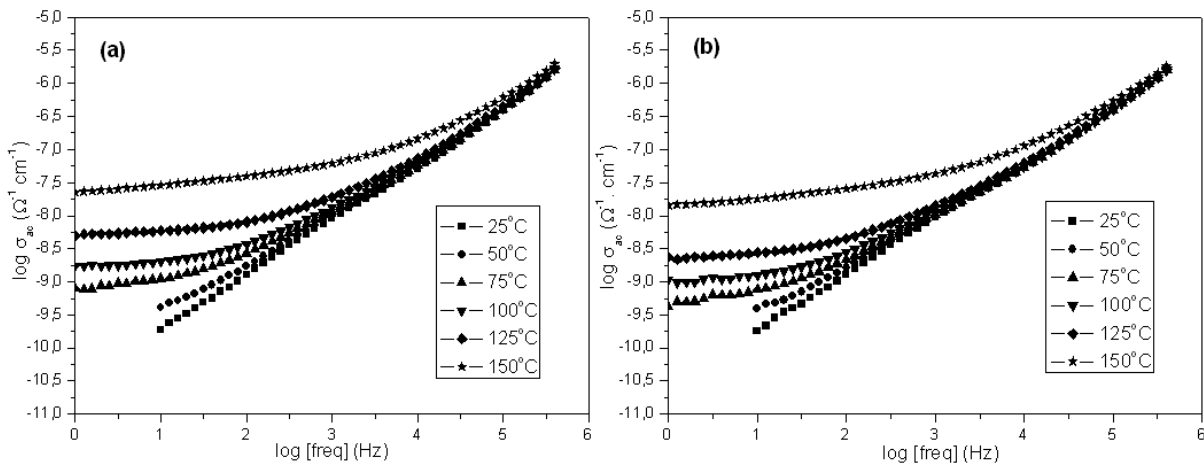


Figura 4.16 – Condutividade elétrica em função da frequência para as cerâmicas sinterizadas a 1400°C por 3h pela rota 2 (cerâmicas secas): (a) Pressão ambiente (b) Pressão de ≈ 4 Pa.

Um grande número de sólidos desordenados apresenta dependência da condutividade com a frequência na região de 1 a 10^6 Hz. A condutividade como função da frequência é dada como,

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 + \sigma_1(\omega) \quad (4.2)$$

onde σ_0 é a condutividade dc e σ_1 é a condutividade ac que pode ser escrita como $\sigma_{ac} = \omega^s$ onde $0 \leq s \leq 1$. O expoente s é um parâmetro dependente da frequência e temperatura (41). Para amostras do composto BaSnO_3 , s decresce com o aumento da temperatura. A explicação mais comum para um aumento da condutividade com a frequência é a existência de um ou outro tipo de inomogeneidade em escala atômica no sólido.

Segundo Upadhyay, S. et al. (1998) e Singh, P. et al. (2008) a dependência da condutividade com a frequência em baixas temperaturas para o composto BaSnO_3 , pode estar correlacionada a saltos dos elétrons entre Sn^{2+} e Sn^{4+} . Desde de que este material tenha sido preparado a temperaturas muito altas, há uma significativa perda na quantidade de oxigênio de acordo com a reação,



onde utiliza-se a notação de defeitos de Kroger-Vink. Os elétrons livres acima mencionados na

reação podem ser capturados pelo Sn^{4+} para gerar o Sn^{2+} , então a condução pode ser provocada devido aos saltos dos elétrons entre os íons Sn^{2+} e Sn^{4+} . Entretanto, com o decréscimo da temperatura, há uma tendência crescente de que alguns desses elétrons fiquem presos e, portanto não são capazes de contribuir para o processo de condução causando a diminuição da condutividade. Uma outra possibilidade é que íons de Sn^{2+} e Sn^{4+} podem formar dipolos com vacâncias de oxigênio. Estes dipolos podem mudar sua orientação pelo salto dos elétrons. Visto que o BaSnO_3 é um semiconductor tipo-n, conseqüentemente, em temperaturas mais elevadas, a dependência exponencial observada na condutividade ac mostra que a condução ocorre pelo processo de excitação dos portadores de carga na extremidade da banda de condução e em saltos para energias próximas a ela. O Sn^{2+} e $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ causam níveis de energia localizados no "gap" de energia do estanato de bário. Os portadores de carga localizados nestes sítios podem formar grandes regiões de dipolos e a condução parece ocorrer devido a rotação destes dipolos ativados termicamente (24, 25).

Da região do plato, (região onde a frequência $\rightarrow 0$), das figuras (4.16a) e (4.16b) são obtidos os valores da condutividade total em função da pressão e temperatura, como ilustra a figura (4.17). É observado nesta figura que os valores da condutividade não possuem significativa variação em relação aos valores de pressão. No entanto, ocorre uma variação significativa da condutividade em função da temperatura, provavelmente relacionada aos mecanismos de condução mencionados no parágrafo anterior. Contudo, as pequenas variações na condutividade em função da pressão podem ser relacionadas a influência da umidade nos processos de condução, visto que este material possui propriedades higroscópicas e é citado na literatura como sensor de umidade (5, 42). Os valores de condutividade decrescem a medida que se faz vácuo, provavelmente devido ao decréscimo na quantidade de moléculas de água fisicamente adsorvidas na superfície dos grãos da cerâmica.

De acordo com Viviani M. (2001), a interação com a água pode ser descrita por meio de três fenômenos básicos; representado pela formação de uma camada de íons de OH^- quimicamente adsorvidos ligados a íons do metal na superfície do óxido, o sucessivo crescimento de multicamadas de água fisicamente adsorvida e a nova condensação de água líquida nos poros. Contribuições para a condutância da superfície pode ser esperado para ambos os prótons (H^+) saltando entre as adjacentes moléculas de água adsorvida e eletrólise do condensado líquido. Além disso, um tipo de condutância eletrônica é provável que venha a surgir a partir de elétrons liberados da superfície depois da adsorção química de moléculas água. A possibilidade de uma reorientação de moléculas na camada adsorvida fisicamente por um campo externo tem de ser também considerado como uma explicação para a variação da condutância com umidade (43).

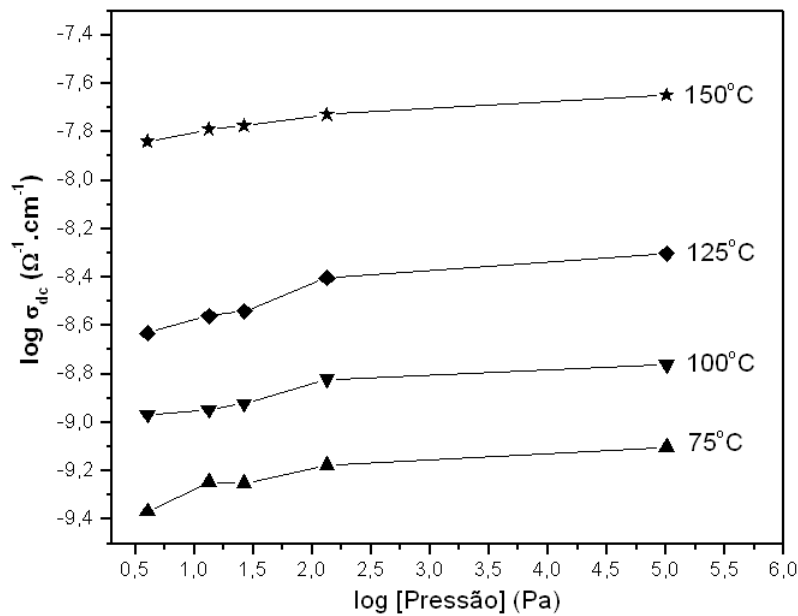


Figura 4.17 – Condutividade elétrica em função da pressão para as cerâmicas sinterizadas a 1400°C por 3h pela rota 2 (cerâmicas secas).

Nas figuras (4.18a) e (4.18b) são apresentados os resultados da condutividade elétrica a pressão ambiente e a pressão de aproximadamente 4 Pa, para as cerâmicas produzidas pela rota 2 (cerâmicas imersas em água).

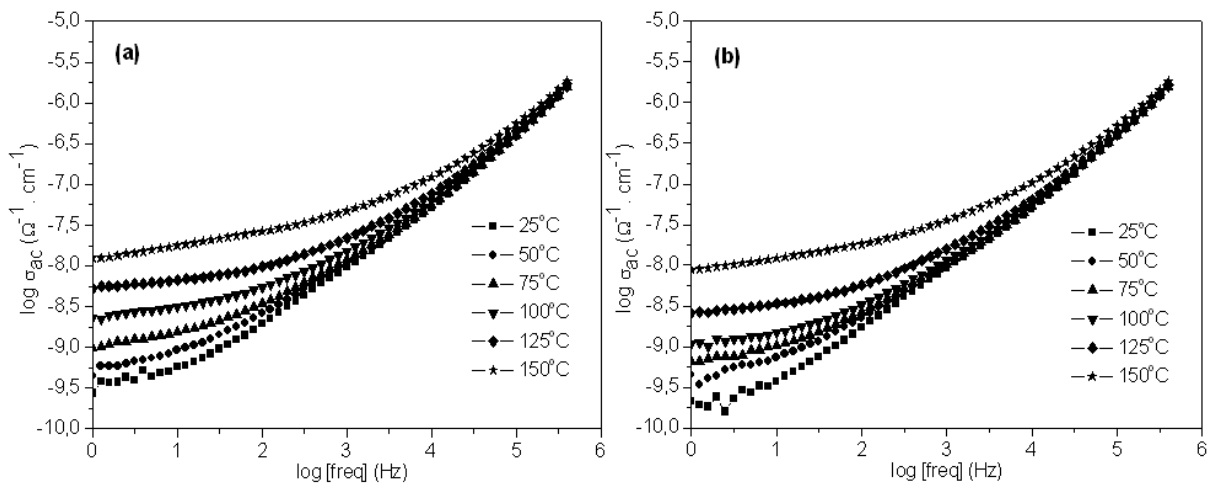


Figura 4.18 – Condutividade elétrica em função da frequência para as cerâmicas sinterizadas a 1400°C por 3h pela rota 2 (cerâmicas imersas em água): (a) Pressão ambiente (b) Pressão de \approx 4Pa.

A figura (4.19) apresenta os resultados da condutividade total para a cerâmica imersa em água em função da pressão. A condutividade total foi obtida da região do plato das figuras (4.18a) e (4.18b). Esses resultados mostram que a condutividade apresenta uma pequena variação a medida que a pressão é alterada. Entretanto esta variação não é significativa. O com-

portamento das medidas de condutividade dessas cerâmicas foram semelhantes as obtidas para cerâmicas secas e provavelmente a pequena mudança na condutividade é originada pela retirada de umidade da interior da câmara.

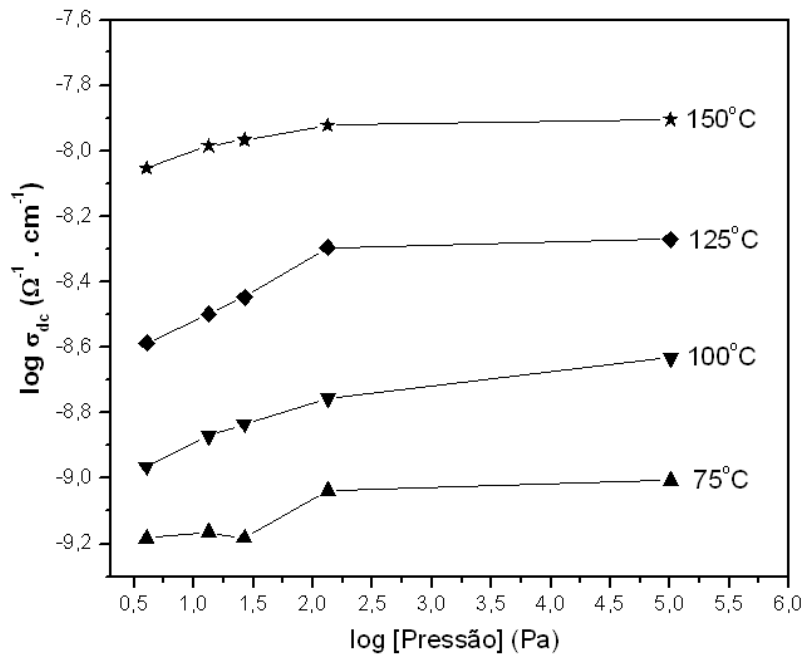


Figura 4.19 – Condutividade elétrica em função da pressão para as cerâmicas sinterizadas a 1400°C por 3h pela rota 2 (cerâmicas imersas em água).

Os resultados de condutividade obtidas na temperatura e pressão ambiente e a baixas frequências (1 a 10 Hz), foram atribuídas como sendo a condutividade total (em corrente contínua (dc)) do BaSnO₃, com valor em torno de 10⁻⁹ (Ω⁻¹ · cm⁻¹). Os resultados de condutividade total encontrado neste trabalho estão em bom acordo com resultados encontrados por Upadhyay et. al. (1998) e Singh et.al (2008) para as mesmas condições experimentais (24, 25).

Nas figuras (4.20a) e (4.20b) são apresentados os resultados da condutividade em função das atmosferas de gás argônio com duas concentrações de hidrogênio distintas, realizadas nas cerâmicas com maior porosidade (cerâmicas imersas em água). Nesses resultados é verificado que a atmosfera com maior concentração de hidrogênio provoca um pequeno aumento na condutividade para estas amostras em temperaturas mais elevadas.

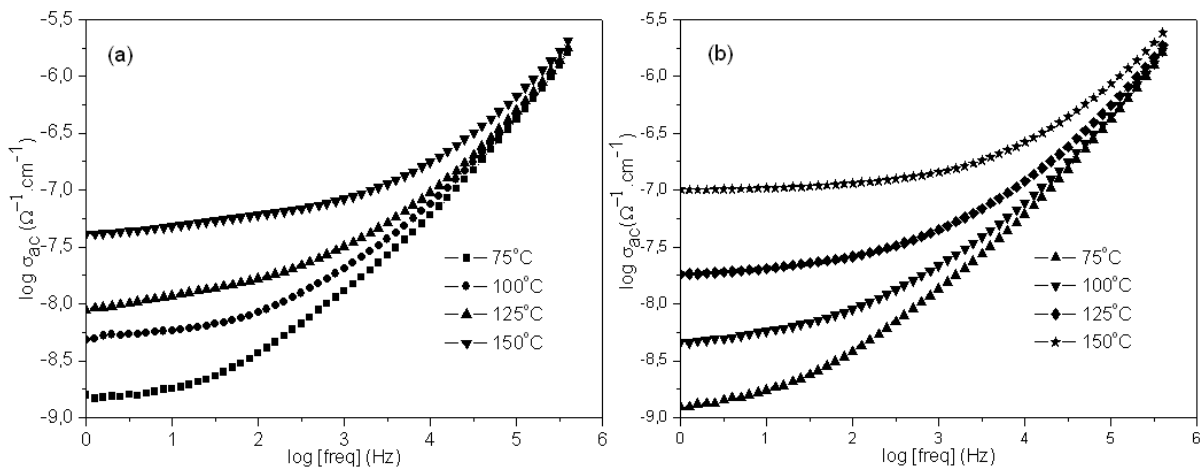


Figura 4.20 – Condutividade elétrica em função da frequência para as cerâmicas sinterizadas a 1400°C por 3h pela rota 2 (cerâmicas imersas em água) na presença dos gases: (a) Argônio + 5% hidrogênio (b) Argônio + 15% hidrogênio.

A comparação das condutividades totais para as atmosferas estudadas são apresentadas na figura (4.21). Os resultados mostram a influência da atmosfera nos processos de condução. É observado que a condutividade total da cerâmica de BaSnO₃ apresenta em geral um comportamento linear para as diferentes atmosferas estudadas. Para temperaturas acima de 100°C a variação nos valores das condutividades se tornam mais significativos para as atmosferas contendo hidrogênio em relação as atmosferas ambiente e em diferentes condições de pressão.

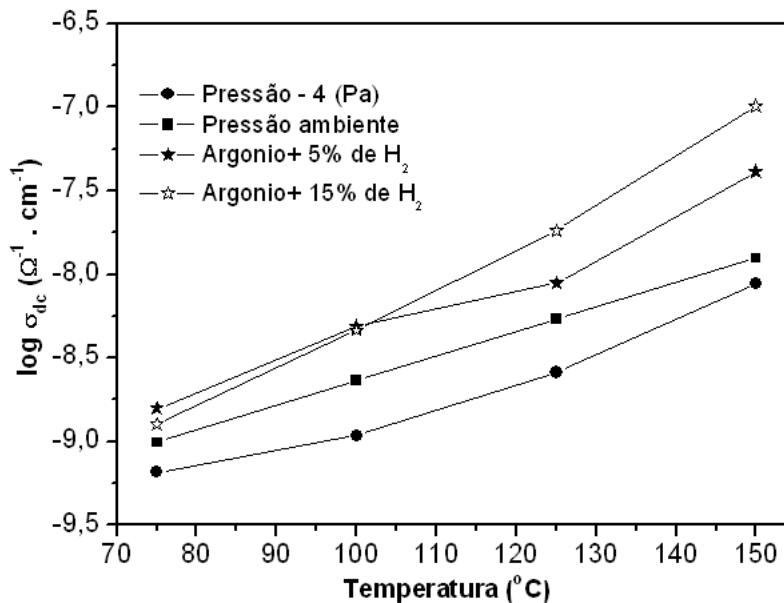


Figura 4.21 – Comparação das medidas de condutividade elétrica para diferentes condições de atmosferas para as cerâmicas sinterizadas pela rota 2 (cerâmicas imersas em água).

A sensibilidade do BaSnO₃ para as atmosferas de hidrogênio em relação a atmosfera ambiente (ar) é apresentada na figura (4.22). A sensibilidade é dada pela diferença relativa entre a

condutividade do gás e a condutividade do material no ar, de acordo com a equação (4.4):

$$S(\%) = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_{Gas}} = \frac{\sigma_{Gas} - \sigma_{Ar}}{\sigma_{Gas}} \cdot 100\% \quad (4.4)$$

onde σ_{Gas} é a condutividade do material na presença do gás e σ_{Ar} é a condutividade do material no ar (7, 44).

A sensibilidade do BaSnO₃ para as atmosferas de hidrogênio é apresentada na figura (4.22). Um comportamento exponencial é observado para a sensibilidade da cerâmica para a região de temperatura estudada. Esse comportamento é mais expressivo a temperaturas acima de 100°C e para maior concentração de hidrogênio. A máxima sensibilidade relativa calculada para a atmosfera de argônio contendo 5% de hidrogênio é de 23%, e para atmosfera de argônio contendo 15% de hidrogênio é de 71%. Este resultado indica que a condutividade do BaSnO₃ responde a diferentes concentrações de hidrogênio em relação atmosfera ambiente (ar). Os resultados alcançados indicam de maneira qualitativa a potencialidade da cerâmica para ser utilizada como sensor para o gás hidrogênio.

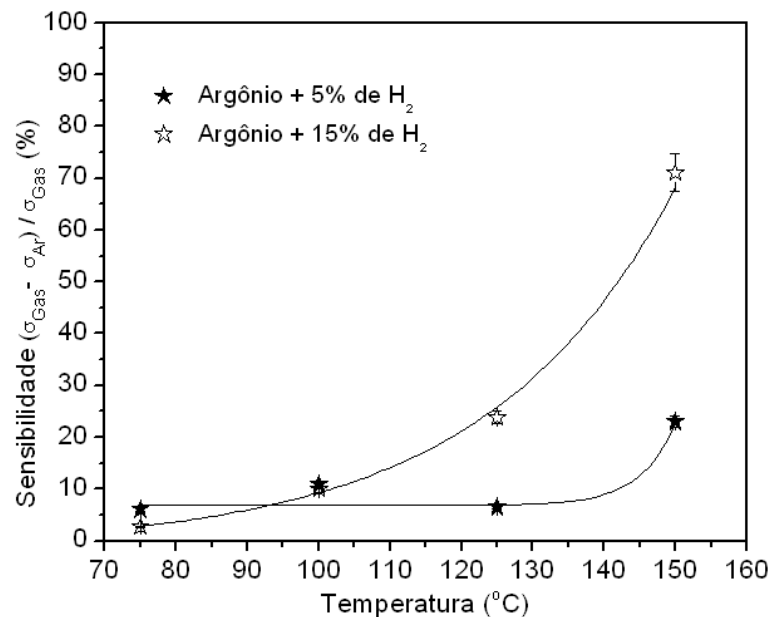


Figura 4.22 – Sensibilidade relativa do BaSnO₃ para as atmosferas de hidrogênio em relação a atmosfera ambiente (ar).

5 CONCLUSÕES

A síntese da cerâmica BaSnO_3 de fase única foi obtida neste trabalho. Os resultados mostraram que a umidade afeta a obtenção da fase pura do estanato de bário e a microestrutura da cerâmica, promovendo o crescimento dos grãos pela formação de fase líquida durante o processo de sinterização. A fase pura do estanato de bário foi obtida realizando primeiramente a retirada da água absorvida da atmosfera pelos óxidos precursores. Este procedimento resultou em cerâmicas sem a presença de fases secundárias e ausência de fase líquida.

A caracterização elétrica do estanato de bário mostrou uma significativa sensibilidade do material em temperaturas acima de 100°C para as atmosferas de hidrogênio em relação a atmosfera ambiente. A máxima sensibilidade relativa para a atmosfera de 5% de hidrogênio foi de 23% e para o gás contendo 15% de hidrogênio a resposta foi de 71%. Os resultados demonstram que a metodologia desenvolvida foi adequada para a obtenção do BaSnO_3 e a sua resposta elétrica pode ser otimizada.

5.1 Propostas para Trabalhos Futuros

A preparação deste trabalho envolveu diversos aspectos relacionados a preparação, caracterização e aplicações de materiais cerâmicos. No decorrer do trabalho foi verificado que a adsorção de água pelo composto BaSnO_3 provoca significativa mudança nas propriedades microestruturais dos grãos da cerâmica. Diante disto é importante realizar um estudo detalhado das propriedades estruturais e microestruturais do composto BaSnO_3 dopado com outros íons, como por exemplo, íons de titânio e, posterior estudo de suas propriedades fisicoquímicas, assim como a caracterização elétrica em função da atmosfera.

Com relação ao comportamento elétrico do material no presente trabalho é notado que de uma maneira geral a sensibilidade do estanato de bário mostrou-se eficaz para detecção das atmosferas estudadas, contudo um estudo sistemático dessas propriedades precisa ser realizado para definir sua potencialidade como sensor de gases.

Outro ponto a ser explorado são métodos de obter cerâmicas porosas sem acarretar prejuízo de suas propriedades físicas e químicas, para futuros estudos do material como sensor de gases. Métodos de síntese diferentes também podem ser utilizados para otimizar esta propriedade.

REFERÊNCIAS

- 1 SANTOS, M. R. C. et al. Cerâmicas eletrônicas a base de SnO₂ e TiO₂. **Cerâmica**, v. 47, n. 303, p. 136–146, 2001.
- 2 RANTALA, T. T.; RANTALA, T. S.; LANTTO, V. Surface relaxation of the (110) face of rutile SnO₂. **Surface Science**, v. 420, n. 1, p. 103–109, 1999.
- 3 UDAWATTE, C.; KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Low temperature synthesis of pure SrSnO₃ and the (Ba_xSr_{1-x}) SnO₃ solid solution by the polymerized complex method. **Solid State Ionics**, v. 128, n. 1-4, p. 217–226, 2000.
- 4 KUMAR, A. et al. Ferroelectric phase transition in Te-modified BaSnO₃. **Materials Letters**, v. 59, n. 14-15, p. 1880–1888, 2005.
- 5 UPADHYAY, S.; KAVITHA, P. Lanthanum doped barium stannate for humidity sensor. **Materials Letters**, v. 61, n. 8-9, p. 1912–1915, 2007.
- 6 ZHANG, W.; TANG, J.; YE, J. Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite M₂SnO₃ (M=Ca;Sr;Ba) photocatalysts. **Journal Materials Research**, v. 22, n. 7, p. 1859–1871, 2007.
- 7 REDDY, C. V. G. et al. Noble metal additive modulation of gas sensitivity of BaSnO₃, explained by a work function based model. **Thin Solid Film**, v. 348, n. 1-2, p. 261–265, 1999.
- 8 LU, W.; SCHMIDT, H. Hydrothermal synthesis of nanocrystalline BaSnO₃ using a SnO₂:xH₂O sol. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 6, p. 919–925, 2005.
- 9 LAMPE, U.; GEBLINGER, J.; MEIXNER, H. Nitrogen oxide sensors based on thin films of BaSnO₃. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 26, n. 1-3, p. 97–98, 1995.

- 10 CERDA, J.; ARBIOL, J.; DEZANNEAU, G. Perovskite-type BaSnO_3 powders for high temperature gas sensor applications. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 84, n. 1, p. 21–25, 2002.
- 11 AZAD, A. M.; HON, N. C. Characterization of BaSnO_3 -based ceramics Part 1. Synthesis, processing and microstructural development. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 270, n. 1-2, p. 95–106, 1998.
- 12 ZHENG, Y. et al. ^{119}Sn and ^{121}Sb mossbauer studies of $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ perovskite system. **Hyperfine Interactions**, v. 68, n. 1-4, p. 169–172, 1992.
- 13 CERDA, J. et al. Synthesis of perovskite-type BaSnO_3 particles obtained by a new simple wet chemical route based on a sol gel process. **Materials Letters**, v. 56, n. 3, p. 131–136, 2002.
- 14 WAGNER, G.; BINDER, H. Untersuchung der binaren Systeme BaO SnO_2 und BaO PbO_2 . **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 297, p. 328–346, 1958.
- 15 SMITH, M. G. et al. Tin and antimony valence states in $\text{BaSn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 98, n. 1, p. 181–186, 1992.
- 16 UPADHYAY, S.; PARKASH, O. Preparation and characterization of barium stannate BaSnO_3 . **Journal of Materials Science Letters**, v. 16, n. 16, p. 1330–1332, 1997.
- 17 COFFEN, W. W. Ceramic and dielectric properties of the stannates. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 36, n. 7, p. 207–214, 1953.
- 18 SAVOS'KINA, A. I.; GOROSHCHENKO, Y. G.; SELIVANOVA, L. Y. Synthesis of finely divided barium stannate (BaSnO_3) from coprecipitation products. **Izvestija Akademii Nauk SSSR**, v. 20, p. 472–475, 1984.
- 19 GALLAGHER, P. K.; JR., D. W. J. Kinetics of the formation of BaSnO_3 from barium carbonate and tin (iv) oxide or oxalate precursors. **Thermochemica Acta**, v. 4, n. 3-5, p. 283–289, 1972.
- 20 KUTTY, T. R. N.; VIVEKANADAN, R. BaSnO_3 fine powders from hydrothermal preparations. **Materials Research Bulletin**, v. 22, n. 11, p. 1457–1465, 1987.

- 21 LU, W.; SCHMIDT, H. Preparation and characterization of BaSnO₃ powders by hydrothermal synthesis from tin oxide hydrate gel. **Journal Materials Science**, v. 42, n. 16, p. 10007–10013, 2007.
- 22 LU, W.; SCHMIDT, H. Synthesis of tin hydrate (SnO₂:xH₂O) gel and its effects on the hydrothermal preparation of BaSnO₃ powders. **Advanced Powder Technology**, v. 19, n. 1, p. 1–12, 2008.
- 23 LU, W.; SCHMIDT, H. Lyothermal synthesis of nanocrystalline BaSnO₃ powders. **Ceramics International**, v. 34, n. 3, p. 645–649, 2008.
- 24 UPADHYAY, S. et al. Probing electrical conduction behavior of BaSnO₃. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 2, p. 828–832, 1998.
- 25 SINGH, P. et al. Electronic structure, electrical and dielectric properties of BaSnO₃ below 300k. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 47, n. 5, p. 3540–3545, 2008.
- 26 OSTRICK, B. et al. Preparation of stoichiometric barium stannate thin films: hall measurements and gas sensitivities. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 44, n. 1-3, p. 601–606, 1997.
- 27 TAO, S. et al. Ethanol-sensing characteristics of barium stannate prepared by chemical precipitation. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 71, n. 3, p. 223–227, 2000.
- 28 SHAW, N. J. Densification and coarsing during solid state sintering of ceramics: a review of the models i. densification. **Powder Metallurgy International**, v. 21, n. 3, p. 16–21, 1989.
- 29 CALLISTER, W. D. J. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. São Paulo: Editora LTC, 2000. p. 415-422.
- 30 RAMIREZ-FERNANDEZ, F. J.; PERES, H. E. M. Sensores de gás. In: NADER, G.; ADAMOWSKI, J. **Sensores: tecnologias e aplicações**. São Paulo: AlphaMídia Assessoria Fonográfica, 2004. cap. 6, p. 267-315.
- 31 GOPEL, W.; SCHIERBAUM, K. D. SnO₂ sensors: current status and future prospects. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 26-27, n. 1-3, p. 1–12, 1995.

- 32 LAMPE, U.; GERBLINGER, J.; MEIXNER, H. Carbon-monoxide sensors based on thin films of BaSnO₃. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 25, n. 1-3, p. 657–660, 1995.
- 33 SILVA, R. S. da. **Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.30) sinterizadas a laser**. 2006. 185 f. Tese (Doutorado em Física) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- 34 BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications**. 2. ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005.
- 35 MACEDO, Z. S. **Sinterização a laser e caracterização física dos compostos Bi₄Ti₃O₁₂ e Bi₄Ge₃O₁₂**. 2003. 219 f. Tese (Doutorado em Física) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- 36 ARVANITIDS, I.; SICHEN, D.; SEETHARAMAN, S. A study of the thermal decomposition of BaCO₃. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 27B, n. 3, p. 409–416, 1996.
- 37 ANTONELLI, E. **Preparação e Estudo de propriedades físicas de corpos cerâmicos densos do sistema Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃**. 2004. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- 38 UDAWATTE, C. P.; KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Preparation of pure perovskite-type BaSnO₃ powders by the polymerized complex method at reduced temperature. **Solid State Ionics**, v. 108, n. 1-4, p. 23–30, 1998.
- 39 JIN, D. et al. Synthesis of BaCO₃ with different morphologies using amphiphilic PS-PAA copolymer as medium. **Inorganic Materials**, v. 45, n. 2, p. 168–172, 2009.
- 40 BUSCAGLIA, M. T. et al. Synthesis and characterization of BaSn(OH)₆ and BaSnO₃ acircular particles. **Journal of Materials Research**, v. 18, n. 3, p. 560–566, 2003.
- 41 DYRE, J. C. The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids. **Journal of Applied Physics**, v. 64, n. 5, p. 2456–2468, 1988.
- 42 UPADHYAY, S. Humidity-sensitive characteristic of Ba_{0.99}La_{0.01}SnO₃. **Physical status solid A**, v. 205, n. 5, p. 1113–1119, 2008.

- 43 VIVIANI, M. et al. Barium perovskites as humidity sensing materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 10-11, p. 1981–1984, 2001.
- 44 ANGELIS, L. de; RIVA, R. Selectivity and stability of a tin dioxide sensor for methane. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 28, n. 1, p. 25–29, 1995.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)