UNIVERSIDADE DE SAO PAULO

INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SAO CARLOS

DEPARTAMENTO DE FISICA E CIENCIA DOS MATERIAIS

Preparação de Pó e Filmes Finos
de BaTiO_3 pelo Método Sol-gel

Nelcy Della Santana Mohallem

Tese apresentada ao Instituto de
Física e Química de São Carlos ,
USP, para obtenção do título de
Doutor em Ciências Física Aplica
da.

Orientador: Prof. Dr. Michel André Aegerter

São Carlos - São Paulo
1990

USP / IFQSC / SCA

8-2-888878

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____
Nelcy Della Santina Mohallem APRESENTADA AO INSTITUTO DE
FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO,
EM 22 DE janeiro DE 1990

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Michel Andre Aegerter (orientador)

Prof. Dr. Heitor Cury Basso

Prof. Dr. Flavio Horowitz

Prof. Dr. José Arana Varela

Prof. Dr. Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza

Agradecimentos

- Aos amigos Dayse e Giomal pela colaboração e amizade desde o início deste trabalho.
- Aos colegas Ervino, Adão, Wilson e Guilherme pela amizade e auxílio prestados durante este período.
- Aos meus pais que sempre me incentivaram e permitiram que este trabalho fosse concluído.
- Ao Rachid pelo grande apoio e paciência.
- A CNEN e CNPq pelo apoio financeiro.

Aos meus filhos

Tarik e Samir

ÍNDICE

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES	i
ÍNDICE DE TABELAS	vii
ABSTRACT	ix
RESUMO	x
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1. Vantagens e Desvantagens do Método	4
CAPÍTULO 2 - O PROCESSO SOL-GEL - Revisão Bibliográfica.....	7
2.1. Histórico.....	7
2.2. Materiais Precursores.....	10
2.3. Processo Químico.....	13
2.4. Preparação de Vidros, Pós Cerâmicos, Filmes Finos e Fibras	15
2.4.1. Preparação de Vidros Monolíticos	17
2.4.1.1. Secagem Hiper crítica.....	20
2.4.1.2. Densificação	23
2.4.2. Preparação de Pós Cerâmicos	26
2.4.3. Preparação de Filmes Finos.....	28
2.4.3.1. Técnicas de Deposição	28
2.4.4. Preparação de Fibras	31
2.5. Epílogo	34
CAPÍTULO 3 - PÓS DE TITANATO DE BÁRIO PREPARADOS PELO MÉTODO SOL-GEL	36

3.1. Revisão Bibliográfica	36
3.2. Materiais, Métodos e Resultados	
Experimentais.....	45
3.2.1. Método Sol-Gel para Preparação de Pós	
de BaTiO ₃ e Resultados Obtidos	45
3.2.1.1. Secagem Hipercrítica	52
3.2.2. Método da Precipitação do Sol	56
3.3. Propriedades Ferroelétricas do BaTiO ₃	58
3.3.1. Conceitos Fundamentais, Propriedades e	
Revisão Bibliográfica	58
3.4. Comparação e Discussão dos Resultados	
Obtidos Através dos Vários Métodos	67
3.5. Conclusão	76
CAPÍTULO 4 - PREPARAÇÃO DE CAMADAS FINAS DE BaTiO ₃ PELO	
PROCESSO "DIP-COATING"	78
4.1. Introdução	78
4.2. Preparação das Soluções	80
4.3. Limpeza de Substrato	81
4.4. Sistema "Dip-coating"	83
4.5. Resultados	86
4.5.1. Camadas de BaTiO ₃	87
4.5.2. Concentração de Óxido na Solução	89
4.5.3. Medidas de Espessura e Índice de	
Refração	89

4.5.4. Evolução das Camadas com Tratamento	
Térmico	96
4.5.5. Variação da Espessura com os	
Parâmetros mais Importantes	102
4.6. Conclusão	106
CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES GERAIS	108
APÊNDICE	
1. Camadas de TiO_2	110
2. Camadas de SiO_2	115
REFERÊNCIAS	117

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Polimerização na formação dos géis	2
Figura 2 - Diferença entre a formação do gel e a precipitação do sol	3
Figura 3 - Elementos sintetizados para a obtenção de metais alcóxidos	11
Figura 4 - Preparação de produtos pelo processo sol-gel	16
Figura 5 - Forças capilares durante a secagem de um gel úmido	19
Figura 6 - Esquema do equipamento usado para a evacuação do solvente sob condição hipercrítica	21
Figura 7 - Diagrama P - T do ciclo térmico; P_i - início de operação, P_c - ponto crítico.....	22
Figura 8 - Variação da temperatura e pressão durante o processo de secagem hipercrítica	22
Figura 9 - Comparação entre o processo convencional e o processo sol-gel de fabricação de vidros	24
Figura 10 - Crescimento de grãos para diversos tipos de distribuição de tamanho no compacto verde	38
Figura 11 - Reação entre pós de $BaCO_3$ e TiO_2 na formação de $BaTiO_3$	40
Figura 12 - Representação estrutural do cristal de $BaTiO_3$	41

Figura 13 - Comparação entre o método tradicional e os métodos de precipitação do sol e sol-gel	42
Figura 14 - Curvas de DTA/TG obtidas a partir de géis de BaTiO_3	47
Figura 15 - Evolução estrutural dos pós de BaTiO_3 em função da temperatura	49
Figura 16 - Fotos de pós de BaTiO_3 obtidas através de microscopia eletrônica de transmissão	
(a) pó amorfo em forma de agregado	
(b) pó calcinado a 500°C durante 2 horas	
(c) grão de BaTiO_3	51
Figura 17 - Agulhas de BaTiO_3 obtidas por secagem hipercrítica	
(a) pó sem tratamento térmico	
(b) pó calcinado a 500°C durante 2 horas	53
Figura 18 - Evolução estrutural de pós de BaTiO_3 em função da temperatura - secagem hipercrítica	54
Figura 19 - Foto de pós de BaTiO_3 (secagem hipercrítica) obtida através de microscopia eletrônica de transmissão	55
Figura 20 - Foto de pós de BaTiO_3 (precipitação do sol) obtida através de microscopia eletrônica de transmissão	57
Figura 21 - Constante dielétrica em função da temperatura para um cristal de BaTiO_3 , mostrando o seu comportamento Curie-Weiss	60

Figura 22 - Constante dielétrica em função da temperatura para cristais de BaTiO_3	62
Figura 23 - Distorções de uma célula unitária de BaTiO_3 em sua forma polimorfa com a variação da temperatura	62
Figura 24 - Constante dielétrica em função da temperatura (cerâmica de BaTiO_3)	64
Figura 25 - Fator de dissipação em função da temperatura (cerâmica de BaTiO_3)	64
Figura 26 - Relação ϵ/T para cerâmicas com diversos tamanhos de grãos de $\text{Ba}_{0.87}\text{Ca}_{0.13}\text{Ti}_{0.88}\text{Zr}_{0.12}\text{O}_3$	65
Figura 27 - Constante dielétrica a 25°C e tamanho de grão em função da temperatura de sinterização para cerâmicas de BaTiO_3 obtidas a partir de prensagem a quente	66
Figura 28 - Micrografia de Pastilhas sinterizadas às temperaturas de 1350(2h) e 1350(5h) a) método sol-gel b) secagem hipercrítica c) precipitação do sol	68
Figura 29 - $\epsilon \times T$ de pastilhas obtidas pelo método sol-gel sinterizadas a 1350°C durante: a)2h b)3h c)5h	72

Figura 30 - $\epsilon \times T$ de pastilhas sinterizadas durante 2h a	
temperaturas de:	
a - 1200°C b - 1300°C c - 1350°C	
(a) Fator de dissipação em função da temperatura	73
Figura 31 - $\epsilon \times T$ para diferentes temperaturas de sinterização (2h)	
a - 1300°C b - 1350°C (secagem hipercrítica)	74
Figura 32 - $\epsilon \times T$ para diferentes temperaturas de sinterização (2h)	
a - 1300°C b - 1350°C (precipitação do sol)	75
Figura 33 - $\epsilon \times T$ para diferentes temperaturas de sinterização (2h)	
a - 1350°C b - 1300°C c - 1200	
(precipitação do sol)	75
Figura 34- Processo "dip-coating"	79
Figura 35 - Formação de ligações químicas entre o filme e o	
substrato	79
Figura 36- Camada depositada sobre um substrato sem limpeza	
correta	82
Figura 37 - Sistema "dip-coating"	84
Figura 38 - Variação da velocidade de retirada do substrato	
com a voltagem aplicada	85
Figura 39- Viscosidade em função do tempo para soluções	
com diversas concentrações	88

Figura 40- Esquema de um interferômetro de Fizeau	90
Figura 41- Esquema de uma amostra preparada para medidas de espessura	90
Figura 42- Substrato preparado para medidas de espessura	90
Figura 43 - Microfotografia da borda de uma camada de BaTiO_3 (x 250)	92
Figura 44- Espectro de transmissão de camadas de BaTiO_3 depositadas dos dois lados do substrato	95
Figura 45 - Variação do índice de refração com a porosidade de uma camada de BaTiO_3	97
Figura 46- Variação da espessura e do índice de refração em função da temperatura para camadas de BaTiO_3	98
Figura 47- Variação da espessura e do índice de refração em função do tempo de tratamento térmico para camadas de BaTiO_3	98
Figura 48- a) Microfotografia de uma camada porosa de BaTiO_3 que sofreu tratamento térmico de 200°C por 10 minutos.....	99
b) Microfotografia de uma camada de BaTiO_3 densificada a 600°C por 10 minutos.....	100
c) perfil de uma camada de BaTiO_3 densificada a 600°C durante 10 minutos	100

Figura 49- Camada de BaTiO_3 depositada sobre um substrato de platina densificada a 800°C durante 2 horas	101
Figura 50- Camada de BaTiO_3 depositada sobre um substrato de platina densificada a 900°C durante 2 horas	101
Figura 51- Variação da espessura com o número de camadas de BaTiO_3 depositadas	102
Figura 52- Variação da espessura de camadas de BaTiO_3 com a velocidade de ascensão do substrato	103
Figura 53- Variação da espessura de camadas de BaTiO_3 com a viscosidade da solução.....	104
Figura 54- Perfil de uma camada de TiO_2 densificada a 400°C	110
Figura 55 - Espectro de transmissão de camadas de TiO_2 depositadas dos dois lados de um substrato de vidro	111
Figura 56- Variação da viscosidade com o tempo para soluções com diversas concentrações	112
Figura 57- Microfotografia de uma camada de SiO_2 que sofreu tratamento térmico 30 minutos após a deposição	113
Figura 58- Microfotografia de uma camada de SiO_2 que sofreu tratamento térmico 12 horas após a deposição	113
Figura 59- Variação do índice de refração com a proporção $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2$ na solução - Tratamento térmico de 400°C durante 15 minutos	114

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I	- Alcóxidos usados no processo sol-gel	12
Tabela II	- Tipos de vidros obtidos pelo processo sol-gel	25
Tabela III	- Oxidos obtidos por hidrólise de compostos organometálicos	27
Tabela IV	- Exemplos de aplicação de camadas obtidas pelo método sol-gel	30
Tabela V	- Exemplos de fibras preparadas pelo processo sol-gel .	33
Tabela VI	- Aplicações da tecnologia sol-gel	35
Tabela VII	- Preparação química de pós finos para cerâmica	39
Tabela VIII	- Evolução estrutural do pó em função da temperatura (método sol-gel)	48
Tabela IX	- Evolução estrutural do pó em função da temperatura (secagem hipercrítica)	52
Tabela X	- Evolução estrutural do pó em função da temperatura (precipitação do sol)	56
Tabela XI	- Tamanho de grão em função da temperatura de tratamento térmico.....	67
Tabela XII	- Variação da densidade aparente com a temperatura de tratamento térmico	71

Tabela XIII- Características das soluções de titanato de bário para várias concentrações	88
Tabela XIV- Variação da espessura com a concentração para camadas de BaTiO_3 a uma viscosidade de 4.0 cp	90

ABSTRACT

The sol-gel method is a new technique that is showing to be one of the most promising to prepare amorphous materials, thin films, advanced ceramics and fibers. In this work the sol-gel process is used to prepare ceramic powders and thin films from metallic alkoxides.

Pure BaTiO_3 powders with tetragonal structure have been obtained from sols prepared by mixing barium acetate and tetraisopropyl orthotitanate ($[\text{Ba}]/[\text{Ti}] = 1$) dissolved in isopropanol and water. These powders, obtained by three processes (sol-gel process, supercritical drying and sol precipitation) as well as a commercial BaTiO_3 powder produced by Solvay have been axially pressed at 25°C ($8\text{T}/\text{cm}^2$) and sintered in air. The structural evolution bulk and dielectric properties have been determined as a function of the sintering temperature up to 1350°C and time of sintering at the same temperature.

Using the same sol thin films of BaTiO_3 have been produced on different substrates by dip-coating. The various parameters leading to the obtention of good and adherent coatings with definite film thicknesses have been determined.

RESUMO

2

O método sol-gel é uma nova técnica que vem se mostrando muito promissora na preparação de materiais amorfos, filmes finos, cerâmicas avançadas e fibras. Neste trabalho foi utilizado este processo na preparação de pós cerâmicos e filmes finos de BaTiO_3 a partir de alcóxidos metálicos.

Pós puros de BaTiO_3 com estrutura tetragonal foram obtidos de sôis preparados através da mistura de acetato de bário e tetraisopropil ortotitanato ($[\text{Ba}]/[\text{Ti}] = 1$) dissolvidos em isopropanol e água. Estes pós, obtidos por três processos diferentes (processo sol-gel, secagem hipercritica e precipitação do sol) assim como um pó comercial produzido pela Solvay foram prensados em forma de pastilhas a 25°C (8T/cm^2) e sinterizados ao ar. A evolução estrutural das pastilhas e suas propriedades dieletricas foram determinadas em função da temperatura de sinterização até 1350°C e do tempo de sinterização a esta mesma temperatura.

Usando o mesmo sol foram depositados filmes finos de BaTiO_3 pelo processo "dip-coating" em diversos tipos de substratos. Os vários parâmetros que levam a obtenção de camadas sem defeitos e aderentes com espessura definida também foram determinados.

1 : Introdução

O processo sol-gel vem despertando grande interesse, tanto do ponto de vista científico como tecnológico para a elaboração de vidros especiais, cerâmicas avançadas, pós, camadas finas e fibras, devido a alta pureza e homogeneidade aliadas a possibilidade de novas composições não conseguidas pelos processo convencionais e a menor temperatura utilizada na preparação do produto final.

A utilização do termo "sol-gel" é devido aos materiais precursores que são preparados inicialmente em solução coloidal (sol) e se gelificam (gel) para depois se converterem no produto final. Existem, basicamente, duas maneiras de se obter um gel úmido⁽¹⁾:

1) Desestabilização de um "sol" mineral puro ou contendo outros íons metálicos adicionados em forma de solução aquosa de sais.

Este método é baseado nos princípios da ciência dos colóides⁽²⁾. A característica essencial está em dispersar o composto em suas unidades elementares em um solvente aquoso. Esta fase dispersa (solução coloidal), chamada sol, é então convertida em um gel rígido pelo processo de desestabilização.

Uma solução coloidal⁽³⁾ é um sistema constituído de uma fase dispersante líquida e de uma segunda fase representada por partículas de dimensões compreendidas entre 200 e 2000 Å. Por causa de suas pequenas dimensões, os colóides possuem um movimento desordenado e aleatório (movimento Browniano) que provoca a colisão das partículas. Durante tais colisões, forças atrativas de Van der Waals fazem com que estas partículas se combinem, levando a uma separação de fase chamada floculação. Toda solução coloidal tende espontaneamente a flocular, e alguma força repulsiva precisa ser aplicada a fim de mantê-la estável. Esta estabilidade aparece principalmente por causa da adsorção de substâncias, frequentemente no estado iônico, que fornecem cargas

elétricas às partículas. É possível então, desestabilizar o sol por variação do pH e por aumento de temperatura, provocando a gelificação por agregação. Esta conversão de sol em gel é progressiva ocupando depois de algum tempo o volume total. Durante a gelificação o meio torna-se viscoso e é então solidificado por uma rede coerente de partículas. A teoria da formação de géis coloidais através de soluções aquosas de silício foi descrita por Iler⁽⁴⁾ em 1955.

A formação do gel envolve um mecanismo de polimerização em que três estágios essenciais podem ser distinguidos (Fig. 1):

- a) polimerização do monômero para fornecer partículas primárias.
- b) crescimento destas partículas.
- c) ligação destas partículas em cadeias, formando redes tridimensionais.

Figura 1 - Polimerização na formação dos géis ⁽⁷⁾

2) Hidrólise e policondensação de compostos organometálicos dissolvidos num álcool em presença de água e eventualmente outros compostos específicos.

Neste caso, o processo de gelificação é um resultado da formação de ligações químicas, e não dependem apenas do pH e da temperatura como no processo anterior, mas sim da taxa de hidrólise e policondensação.

Ambos os métodos levam a materiais não cristalinos (gel úmido), contendo substancial quantidade de água e/ou resíduos orgânicos que podem ser eliminados com tratamento térmico adequado.

O gel úmido é um sistema bifásico, constituído por uma fase sólida formada por uma rede tridimensional de partículas impregnada por uma fase líquida proveniente da solução inicial. A transição sol-gel pode ser distinguida da precipitação (ou floculação) em que agregados separados são formados, em contraste com a rede tridimensional contínua de partículas, como mostra a Figura 2.

Figura 2 - Diferença entre a formação do gel e a precipitação do sol

Como estes dois métodos diferem na formação básica dos géis, existem grandes diferenças no comportamento e nas propriedades de ambos. Este fato foi comprovado e discutido por Partlow e Yoldas⁽⁵⁾, e por Rabinovich⁽⁶⁾ entre outros.

Neste trabalho, nos dedicaremos ao estudo do método 2, tanto na preparação de camadas finas como na preparação de pós cerâmicos.

1.1. Vantagens e Desvantagens do Método

O grande interesse no conhecimento do processo sol-gel vem da possibilidade de se obter produtos como vidros, vitrocerâmicas, camadas finas, pós cerâmicos e fibras com propriedades de maior interesse do que os produtos obtidos pelos métodos tradicionais. Algumas das vantagens e desvantagens do método são mostradas a seguir:

Vantagens

- Alta pureza dos materiais produzidos, devido aos precursores que são sintetizados através de reação de materiais brutos em solução e são purificados por métodos químicos usuais como recristalização e destilação. O processamento a baixa temperatura também evita a contaminação do produto.
- Alta homogeneidade obtida em escala molecular, já que a mistura é feita no estado líquido e à temperatura ambiente.
- Baixa temperatura de preparação para se obter o produto final.

- Melhor controle estequiométrico.
- Possibilidades de preparação de materiais com novas composições, difíceis de serem preparados pelas técnicas convencionais, devido a dificuldade de fusão, contaminação pelos cadinhos, evaporação de alguns componentes a alta temperatura, imiscibilidade, separação de fase e cristalização durante o resfriamento.
- Propriedades reológicas que facilitam a preparação de camadas finas amorfas ou cristalinas e fibras.
- Controle das reações, permitindo uma boa definição na estrutura (porosa ou não) no caso de materiais vítreos, na forma e tamanho de grãos dos pós cerâmicos e na espessura, porosidade e tamanho de grãos, no caso de camadas finas.
- Infra estrutura simples e barata, principalmente no caso de filmes finos.

Desvantagens

- Alto custo do material precursor, que é superado levando em conta as vantagens do método.
- Utilização de substâncias orgânicas tóxicas.
- Algumas dificuldades tecnológicas na preparação de produtos monolíticos de forma determinada, que já estão sendo superadas.
- Possibilidades de microporos residuais e presença de resíduos de

carbono e de grupos hidroxilas.

Este trabalho teve como principal objetivo a obtenção de pós cerâmicos de BaTiO_3 a partir de metais alcóxidos e o desenvolvimento da infraestrutura necessária para o aproveitamento da técnica “dip-coating” ou de mergulhamento na obtenção de filmes finos também de BaTiO_3 , com a utilização dos mesmos precursores.

A apresentação deste trabalho se inicia no Capítulo 2, com uma revisão sucinta do processo sol-gel abrangendo a química envolvida no processo e sua aplicação na produção de vidros, pós, cerâmicas, camadas finas e fibras.

A preparação e caracterização de pós cerâmicos de BaTiO_3 pelo método sol-gel e uma análise de suas propriedades dielétricas em função do tamanho de grão e da forma de preparação serão apresentados no Capítulo 3.

O processo “dip-coating” para a preparação de camadas finas e em especial para obtenção de camadas de BaTiO_3 será apresentado no Capítulo 4, assim como a determinação das faixas de trabalho dos parâmetros envolvidos, a influência destes parâmetros na espessura das camadas e a caracterização das mesmas.

No Capítulo 5, serão mostradas algumas aplicações das técnicas utilizadas e sugeridos alguns aspectos que poderão ser abordados futuramente.

Capítulo 2

O Processo Sol-Gel – Revisão Bibliográfica

2.1. Histórico⁽⁷⁾

É atribuído a D. M. Roy^(8,9) (1952) a idéia da utilização de processos químicos a baixa temperatura para a preparação de misturas homogêneas em escala molecular de óxidos com alto ponto de fusão. Antes disso, Geffacken e Berger⁽¹⁰⁾ (1943) já tinham produzido camadas amorfas de SiO_2 .

R. Roy⁽¹¹⁾ (1956) indicou vários métodos de preparação de vidros homogêneos, como a coprecipitação de sais, “spray drying” e hidrólise de soluções contendo alcóxidos e sais. R. Roy⁽¹²⁾ (1969) também reportou que vidros de sílica podem ser feitos a temperaturas tão baixas quanto 1200°C e facilmente a $1350 - 1400^\circ\text{C}$.

Luth e Ingamells⁽¹³⁾ (1965) discutiram a preparação de géis pelo método hidrotermal. MacCarthy et al⁽¹⁴⁾ (1971) demonstraram que é possível obter vidros de géis usando técnicas de prensagem a quente. Dislich⁽¹⁵⁾ (1971) mostrou como vidros multicomponentes podem ser preparados sem serem fundidos. Fujy e Ishido⁽¹⁶⁾ (1965) descreveram como foram obtidos vidros transparentes de SiO_2 de géis feitos com silicato tetraetil sinterizado a pressão normal. Konynendijk e Groenendijk⁽¹⁷⁾ (1972) prepararam vidros borosilicatos homogêneos usando soluções com sílica coloidal (Ludox) ou por hidrólise de ortosilicato tetraetil. Shoup⁽¹⁸⁾ (1976) descreveu um método de produzir vidros multicomponentes diretamente dos géis, tomando cuidado em controlar o tamanho dos poros por adição de catalizadores como

formamida.

Kamiya et al⁽¹⁹⁾ (1974) prepararam $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ amorfos através de soluções alcóxicas, estudando a devitrificação desses materiais durante o tratamento térmico. Os compostos continham grupos OH^- mas não resíduos orgânicos.

Um estudo sistemático foi feito por Mukherjee et al⁽²⁰⁾ (1976) a fim de produzir vidros refratários e vidros adequados para se transformarem em vitrocerâmica e que são difíceis de serem obtidos por outros métodos. A influência do radical hidroxil na transformação gel-vidro e na razão de cristalização foi também investigada por Mukherjee et al⁽²⁰⁾ (1976).

Este período marca um aumento repentino no interesse da preparação de vidros pela tecnologia sol-gel. Os estudos iniciais eram baseados na prensagem a quente dos géis. Investigações feitas por Decottignies et al⁽⁷⁹⁾ e Jabra et al⁽⁸¹⁾ para vários sistemas demonstraram a facilidade com que excelentes vidros podem ser obtidos por este caminho. Jabra et al⁽⁸¹⁾ (1980) compararam as propriedades de vidros feitos por prensagem a quente com os obtidos por CVD (deposição química a vapor).

Ao mesmo tempo, diferentes laboratórios vinham se esforçando para produzir camadas finas, fibras e esferas ocas. Wainer⁽²¹⁾ (1968) e Wintel⁽²²⁾ (1968) produziram fibras óxidas refratárias através de soluções coloidais aquosas. Kamiya et al⁽²³⁻²⁵⁾ estudaram a possibilidade de produzir fibras de sílica e multicomponentes e as condições de hidrólise para se produzir vidros monolíticos. O problema da possibilidade de preparação de fibras foi discutido por Sakka e Kamiya⁽²⁶⁾ (1982) e por Sakka⁽⁴³⁾ (1984). A produção de esferas ocas para serem utilizadas como alvos em "inertial confinement fusion" foi

estudada por Nogami et al^(27,28) (1980, 1982) e Downs et al⁽²⁹⁾ (1981).

As condições necessárias para a produção de camadas finas foi intensamente investigada, e até o momento é a única aplicação do método sol-gel que se encontra funcionando em escala industrial. Schroeder⁽¹⁰⁵⁾ (1969) apresentou uma interessante revisão das propriedades e aplicações de camadas óxidas depositadas em vidros através de soluções orgânicas. Shimbo et al⁽³⁰⁾ (1975) escreveu sobre camadas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, adequadas para guias de ondas.

A formação de filmes porosos transparentes de Al_2O_3 foi estudada por Yoldas⁽⁴⁴⁻⁴⁶⁾ resultando na produção de camadas antirefletoras para superfícies vítreas. Nogami e Moriya⁽³¹⁾ (1977) estudaram a formação de filmes amorfos a partir de soluções organometálicas. Vários sistemas foram estudados como $\text{SiO}_2\text{-MO}_2$ onde $\text{M} = \text{Ti, Sn, Al e Zr}$. Independentemente, Brinker⁽⁴⁷⁾ e Mukherjee^(48,49) estudaram a preparação de camadas antirefletoras para células solares e Mukherjee e Lowdermilk⁽⁵⁰⁾ a estabilidade de filmes antirefletores para lasers. Dislich⁽⁵¹⁻⁵⁵⁾ estudou a química envolvida no processo de obtenção de um filme fino e também as possibilidades de aplicação da técnica "dip-coating".

Os problemas gerais na preparação de vidros e cerâmicas através de soluções organometálicas são discutidos por Yoldas⁽⁴⁴⁻⁴⁶⁾ em vários trabalhos. Yamane et al^(32,33) descreveram a preparação de discos de SiO_2 livres de trincas, usando condições de hidrólise e secagem controlada.

Depois de vários estudos preliminares, as condições para se obter vidros monolíticos de sílica foram formuladas por Nogami e Moriya⁽²⁷⁾ (1979, 1980). Kamiya e Sakka⁽²⁴⁾ (1980) obtiveram vidros monolíticos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, embora de pequenas dimensões ($\approx 1\text{cm}^3$).

O primeiro gel monolítico de dimensão razoável (250 mm de comprimento) foi obtido através da utilização do método de secagem hipercrítica, como mostram os trabalhos de Prassas⁽³⁴⁾ (1981), Zarzycki et al⁽³⁵⁾ (1982), Prassas et al⁽³⁶⁾ (1982) e Zarzycki⁽³⁷⁾ (1984). Vários outros sistemas foram investigados por Brinker e Mukherjee⁽³⁸⁾ (1981), Gonzalez-Oliver et al⁽³⁹⁾ (1982), Yamane e Kojima⁽⁴⁰⁾ (1981) e Guglielmi e Pincipi⁽⁴¹⁾ (1982).

Depois de investigações feitas em géis de sílica e $\text{SiO}_2\text{-NaO}_2$, Puiyané et al^(10,11) (1980, 1982) descreveram a produção de tarugos vítreos para a confecção de fibras óticas de $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ e $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ através de géis. Um trabalho detalhado sobre as condições de hidrólise e gelificação que levam a monoliticidade dos géis de SiO_2 foi feito por Yu et al⁽⁴²⁾ (1982). Alguns trabalhos sobre a química do processo foram feitos recentemente por Sanches⁽⁵⁶⁾ e Sanches et al⁽⁵⁷⁾. Scherer^(60,61) (1988) e James⁽⁵⁹⁾ (1988) estudaram também a evolução microestrutural dos géis durante a secagem e densificação.

Recentemente, um número de excelentes trabalhos de revisão foram publicado por Zarzycki⁽⁷⁾, Sakka⁽⁴³⁾, Rabinovich⁽⁵⁸⁾, James⁽⁵⁹⁾, Mukherjee^(95,106), Zelinski⁽⁶²⁾ e Brinker⁽⁶³⁻⁶⁵⁾.

2.2. Materiais Precursores^(66,67)

Os materiais mais usados neste processo são os alcóxidos metálicos, que são compostos em que os elementos se ligam a um hidrocarbono através do oxigênio, e cuja fórmula geral é dada por:

onde M é um metal, n é um inteiro e x a valência do metal.

Estes materiais tendem a formar espécies oligoméricas através de ligações alcóxidas entre metais similares ou entre metais diferentes. Eles possuem uma volatilidade e solubilidade que providenciam características atrativas, de grande valor na purificação e aplicação em sintéticos inorgânicos e química orgânica. Suas fáceis interações com uma variedade de reagentes em solventes orgânicos, geralmente em uma razão estequiométrica desejada, tem providenciado um grande número de novos derivados orgânicos de metais. Estes compostos que podem ser utilizados juntamente com os metais alcóxidos são os metais acetilacetonatos, oxalatos, acetatos e também sais inorgânicos como cloretos e nitratos, podendo inclusive serem misturados entre si.

A química dos alcóxidos começou com poucos elementos em 1949 e atualmente quase todos os elementos da tabela periódica já podem ser sintetizados, como mostra a Figura 3. Os elementos dentro da linha pontilhada já foram obtidos na forma de alcóxidos.

Tabela Periódica

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

Figura 3 - Elementos sintetizados para a obtenção de metais alcóxidos.
(dentro da linha pontilhada)

A Tabela I mostra alguns dos compostos mais utilizados como precursores para o processo sol-gel e seus respectivos solventes. Estes compostos, que podem ser sólidos ou líquidos precisam ser solúveis em soluções contendo álcool e água.

Tabela I - Alcóxidos usados no processo sol-gel.

$M(OR)_n$	Solvente	Dopante	Óxido
$Si(OCH_3)_4$	metanol	-	SiO_2
$Si(OC_2H_5)_4$	etanol	-	SiO_2
$Ti(OC_2H_5)_4$	etanol	-	TiO_2
$Ti(OC_3H_7)_4$	isopropanol	-	TiO_2
$Ti(OC_3H_7)_4$	isopropanol	$Ba(CH_3COO)_2$	$BaTiO_3$
$Ti(OC_3H_7)_4$	isopropanol	$Pb(CH_3COO)_2$	$PbTiO_3$
$Al(OC_3H_7)_3$	isopropanol	-	Al_2O_3
$Al(OC_4H_9)_3$	butanol	-	Al_2O_3
$B(OCH_3)_3$	metanol	-	
$Ge(OC_2H_5)_4$	etanol	-	
$Zr(OC_3H_7)_4$	isopropanol	-	ZrO_2
$Zr(OC_4H_9)_4$	butanol	-	ZrO_2
$SnO(OC_4H_9)_2$	butanol	-	SnO_2
$Ta(OC_2H_5)_5$	etanol	-	Ta_2O_5
$Y(OC_2H_5)_3$	etanol	-	
$Ca(OC_2H_5)_2$	etanol	-	CaO

2.3. Processo Químico

O método sol-gel é baseado na polimerização dos metais alcóxidos diluídos em um solvente, geralmente um álcool com o mesmo radical do composto, que estão sujeitos a fenômenos de hidrólise e policondensação na presença de água, que ocorrem simultaneamente, provocando a gelificação da solução e formando ligações M-O-M^(68,59). Ao serem dissolvidos em alcoóis do mesmo grupo orgânico ou diferente, estes podem interagir com os alcóxidos, mudando suas propriedades originais. O grau de hidrólise pode ser controlado utilizando-se quantidades estequiométricas de água.

A viscosidade da solução depende fortemente da concentração, do tipo de solvente e dos dopantes (agentes dispersantes ou gelificantes) utilizados. Durante o processo, o monômero sofre uma condensação e a viscosidade vai aumentando até a formação do gel. O ponto de gelificação é definido como o estágio no curso da polimerização onde a concentração se transforma subitamente de um líquido viscoso para um gel ($\eta = 10^4$ poises). O gel úmido obtido é formado por um esqueleto de partículas impregnado pelo solvente.

As reações que regem esses fenômenos podem ser escritas da seguinte maneira:

Hidrólise:

Policondensação:

onde R é um radical do grupo alquilo tal como CH₃, C₂H₅, C₃H₇ e C₄H₉.

Na realidade, as reações de hidrólise e policondensação se efetuam de maneira simultânea e incompleta e possuem muitas

passagens intermediárias como é visto a seguir:

As reações que ocorrem durante a gelificação são muito mais complexas do que as mostradas acima, já que as concentrações estequiométricas podem ser alteradas e outras substâncias como dopantes e catalizadores podem ser adicionadas a fim de se obter produtos finais diversos com propriedades diferentes.

O tempo necessário para a gelificação é variável (minutos, dias ou meses) e depende de vários fatores, tais como o tipo de precursor utilizado⁽⁷⁰⁾, tipo de solvente, concentração do metal alcóxido, quantidade de água na solução, tipo de catalizador utilizado⁽⁷¹⁾, temperatura de envelhecimento⁽⁷⁴⁾, etc. Todos esses parâmetros, às vezes interdependentemente, produzem modificações sobre as propriedades químicas e físicas dos produtos finais.

Catalisadores em forma de ácidos ou bases são adicionados na solução a fim de manipular as reações químicas modificando as taxas de reações e o crescimento do esqueleto óxido. Trabalhos recentes^(72,73) mostram que essas reações podem também ser modificadas com a adição de aditivos químicos chamados DCCAs (Drying Control Chemical

Additives - formamida, dimetil formamida, acetonitrilo, dióxano, etc) a fim de melhorar as propriedades de resistência mecânica durante a secagem dos géis.

Alguns trabalhos^(7,61) mostram também grandes diferenças na microestrutura e propriedades dos géis. Foi verificado que os géis formados através de catalisadores básicos possuem poros grandes e estrutura densa. Com o aumento do pH, as partículas crescem para vencerem o efeito de cargas repulsivas da superfície. É possível chegar num determinado valor de pH onde ocorre a precipitação de partículas ultrafinas. Este fenômeno é utilizado na preparação de pós ultrafinos de diâmetros controlados (2.4.2.).

Muitos outros estudos foram feitos sobre a influência dos diversos parâmetros na formação dos géis úmidos e secos, principalmente sobre géis de sílica, citados nos vários artigos de revisão existentes^(7,43,59-65). Trabalhos como a caracterização dos diversos estágios durante a transição sol-gel-vidro também tem sido frequentes⁽⁷⁵⁻⁷⁷⁾.

2.4. Preparação de Vidros, Pós Cerâmicos, Camadas Finas e Fibras

Os processos utilizados na preparação de sóis e géis para sua transformação no produto final são específicos para cada aplicação, embora a química do processo seja a mesma para todos os casos. Podemos com os mesmos precursores preparar géis secos porosos não cristalinos, vidros, vitrocerâmicas, camadas finas amorfas ou cristalinas, pós cerâmicos e fibras, dependendo apenas de um total controle de parâmetros, utilização de aditivos químicos e métodos de secagem. A Figura 4 ilustra as etapas de preparação de vários produtos a

Figura 4 - Preparação de produtos pelo processo sol-gel

partir de metais alcóxidos e que serão discutidos a seguir.

2.4.1. Preparação de Vidros Monolíticos

A preparação de materiais vítreos é baseada na possibilidade de estabelecer uma rede vítrea sólida a partir de sóis contendo metais alcóxidos dissolvidos em seus alcoóis equivalentes. A água de hidrólise é introduzida na mistura que permanece sob agitação mecânica durante algumas horas. Em alguns casos o pH da solução deve ser ajustado através da adição de ácidos ou bases.

A solução assim preparada é colocada num recipiente fechado, dentro do qual efetuar-se-á a hidrólise e a transformação desta solução num gel úmido. O tempo necessário para a gelificação é variável e depende de vários fatores, como foi visto anteriormente.

Os géis úmidos são formados por uma rede sólida de partículas que mantém nos seus poros o solvente. A eliminação desta fase líquida conduz a formação de géis secos chamados xerogéis. Durante a secagem ocorre considerável diminuição da rede sólida, convertendo o gel úmido em um material mais duro, poroso, amorfo e com uma grande superfície específica⁽⁶¹⁾. Durante este colapso do esqueleto do gel, os tamanhos dos poros diminuem e a sua distribuição muda fazendo com que o gel seco seja uma versão modificada da estrutura inicial do gel úmido.

Zarzycki^(1,7) mostrou que as características mecânicas do material mudam significativamente durante o processo de secagem. O sol que inicialmente é um líquido com um comportamento Newtoniano transforma-se durante a gelificação num material Bingham com a viscosidade aumentando gradualmente. Em função do tempo, o gel pode ser descrito inicialmente como um líquido viscoelástico,

transformando-se num sólido viscoelástico e finalmente após secagem num sólido elástico. O processo de endurecimento é irreversível porque a desidratação estabelece novas ligações $-M-O-M-$ entre as partículas consolidando-as em novas posições.

Aquecendo-se rapidamente o gel úmido, ele se fragmenta e se apresenta na forma de pó. Alguns autores^(78,79) tem usado a técnica de prensagem a quente onde esses pós podem ser transformados em vidro ou cerâmica aplicando-se pressão a uma temperatura bem menor que a utilizada na fusão convencional. Zarzycki et al⁽⁷⁹⁻⁸¹⁾ produziram vários tipos de vidros por este método como SiO_2 , $SiO_2-La_2O_3$, $SiO_2-B_2O_3$, SiO_2-TiO_2 , $SiO_2-P_2O_5$, e $CaO-Al_2O_3-SiO_2$.

Quando se deseja obter pedaços grandes de gel seco, as dificuldades são maiores e técnicas mais adequadas devem ser utilizadas. O maior problema encontrado é o aparecimento de trincas que surgem devido a diminuição não uniforme do material. As forças responsáveis por estas trincas tem origem não somente devido ao conteúdo variável de água, mas também devido a ação de forças capilares que se tornam operativas quando os poros começam a se esvaziar e a interface líquido-ar está presente na forma de menisco distribuído nos poros do gel durante a secagem. Inicialmente a variação do volume é igual ao volume de líquido evaporado, existindo líquido suficiente para encher os poros sem nenhuma interface líquido-ar presente. Continuando a secagem, inúmeros meniscos são formados dentro dos poros e a atração capilar força as partículas a se juntarem (Figura 5). Para partículas em contato, a redução de volume pode resultar em uma deformação elástica do sistema e então quando o sistema se torna rígido um colapso pode ocorrer. A força resultante geralmente proporciona a fragmentação do gel. Para que isso seja evitado, torna-se necessário aumentar sua resistência mecânica e

diminuir as tensões internas. Vários métodos tem sido utilizados a fim de obter peças monolíticas grandes de géis secos, como o envelhecimento do gel, a adição de aditivos químicos, eliminação de pequenos poros, etc.

Figura 5 - Forças capilares durante a secagem de um gel úmido.

Usualmente o processo de secagem se faz a temperatura ambiente ou menor que 100°C e por longos períodos (envelhecimento) que vão de dias a meses para se evitar trincas e fragmentação do material. Mesmo assim, somente pequenas peças são produzidas⁽⁸²⁻⁸⁵⁾.

Como as forças capilares variam inversamente com o tamanho dos poros, as trincas tendem a se reduzir para géis de poros maiores. Os géis de sílica básicos possuem poros maiores que os ácidos. Matsuyama⁽⁸⁶⁾ obteve ótimos resultados utilizando soluções básicas na preparação de tarugos de sílica de alta pureza para produção de fibras óticas, assim como Rabinovich et al^(87,88) que prepararam grandes peças de sílica transparente através de soluções coloidais.

Um método⁽⁷³⁾ utilizado mais recentemente tem permitido um

melhor controle das etapas de secagem, que é a utilização de aditivos como o DCCAs na solução inicial. Eles afetam as razões de hidrólise e policondensação produzindo géis com poros de grandes diâmetros e com distribuição mais estreita. Isto faz com que diminuam as tensões capilares facilitando a produção de grandes peças monolíticas.

Toki et al⁽⁸⁹⁾ vem desenvolvendo um novo processo para obtenção de peças vítreas grandes. Este método consiste em adicionar pós de sílica coloidal na solução inicial e ajustar o pH para 4.5 através de ácido clorídrico e amônia. O sol se gelifica em 30 minutos e é submetido a um tratamento térmico de 60° C durante 10 dias. Os pós de sílica se dissolvem no solvente e se ajeitam entre os poros do gel reforçando o seu esqueleto. Este método permite também aumentar de um modo significativo o raio médio dos poros, possibilitando a obtenção de géis monolíticos grandes.

A seguir discutiremos o método de secagem hiper crítica que foi utilizado na preparação de várias amostras durante este trabalho.

2.4.1.1. Secagem hiper crítica

Este método^(90,91) consiste em secar o gel úmido dentro de uma autoclave sob condições hiper críticas. O princípio da evacuação do solvente sob condições hiper críticas é baseado no fato de que acima do ponto crítico de um sistema puro não existe nenhuma descontinuidade entre a fase líquida e a fase gasosa. Assim, os problemas ligados a aparição de forças capilares e enterfaciais que agem sobre as linhas de contato líquido-sólido-gás empurrando ou puxando as partículas vizinhas sólidas são eliminadas. Esta técnica foi usada pela primeira vez por Kistler⁽⁹²⁾. Recentemente foi investigada por Zarzycki et al⁽⁹³⁾ para obtenção de géis secos monolíticos livres de trincas. O processo

também foi investigado com êxito em nosso laboratório, onde foi utilizado metanol dentro da autoclave a fim de ultrapassar as condições críticas⁽⁹⁴⁾. Atualmente está sendo utilizado o nitrogênio por ser menos perigoso e que nos leva a bons resultados^(90,95,96).

O processo consiste em colocar os tubos abertos de géis úmidos dentro da autoclave (Figura 6) que deve estar na mesma temperatura que foi usada para o envelhecimento. Depois de fechada é

Figura 6 - Esquema do equipamento usado para a evacuação do solvente sob condição hipercrítica

introduzido um gás inerte (N_2), suficiente para fornecer ao sistema uma pressão inicial (≈ 80 bar) que anule as forças capilares existentes nos géis. O processo é esquematizado nas Figuras 7 e 8. A temperatura é aumentada lentamente (1 a 2°C/min), o mesmo acontecendo com a pressão, sendo evitadas as proximidades do ponto crítico. É muito difícil a determinação exata deste ponto e por isso a escolha é feita de maneira empírica. Fazemos uma média ponderada dos valores dos pontos críticos de cada substância usada dentro da autoclave. O valor obtido é então testado experimentalmente. Se a fase líquida dos géis for muito escassa torna-se necessária a colocação de uma pequena quantidade de álcool (etanol ou metanol) dentro da autoclave, para que a pressão suba de acordo com o desejado, uma vez que a expansão do gás é pequena.

Figura 7 - Diagrama P - T do ciclo térmico; P_i - início de operação, P_c - ponto crítico.

Figura 8 - Variação da temperatura e pressão durante o processo de secagem hipercrítica

Ao alcançar a temperatura e pressão máximas (280° C e 180 atm) o sistema é assim mantido por aproximadamente 2 h, sendo então a pressão relaxada lentamente através da evacuação dos gases a temperatura máxima até a pressão atmosférica. Neste momento é desligado o sistema de aquecimento para que a autoclave esfrie até a temperatura ambiente.

Os géis monolíticos e secos obtidos por este método são chamados aerogéis e ainda contém uma quantidade apreciável de radicais orgânicos que serão eliminados através de sinterização sem fraturas. A estrutura dos aerogéis é assim, bastante similar àquela do esqueleto sólido dos géis úmidos, com porosidade por volta de 98% e área específica por volta de 800 m²/g.

2.6.1.2. Densificação

A etapa final na obtenção de um vidro pelo método sol-gel é a conversão do gel seco em vidro densificado⁽⁹⁷⁾. O processo que ocorre inclui a remoção de grupos residuais OH⁻ e OR por reação de policondensação e o desaparecimento dos poros com uma diminuição de volume. Esta densificação final é essencialmente um processo de sinterização. O gel que vai ser densificado, ao mesmo tempo tende a devitrificar. O sucesso da conversão gel→vidro depende de uma competição entre fenômenos que levam a densificação e outros que promovem a cristalização.

O colapso e eliminação dos poros é governado por fluxo viscoso onde a força motriz é fornecida por um decréscimo da energia superficial do gel poroso.

O tratamento térmico e sinterização neste estágio do processo é usualmente feito a temperaturas próximas e abaixo da temperatura de

transformação em vidro (T_g) do vidro equivalente feito pelo método convencional (Figura 9). Mackenzie⁽⁹⁸⁾ realizou um estudo de comparação entre o processo convencional e o método sol-gel de obtenção de vidros. A temperatura usada no processo sol-gel depende do tipo de distribuição dos poros residuais no gel, podendo variar de 800 até 1300° C, dependendo da técnica utilizada na obtenção do gel seco.

Durante a densificação, alguns cuidados adicionais devem ser tomados. No caso dos xerogéis, a taxa de aquecimento deve ser baixa para que não ocorra a carbonização do gel. Outro problema é o fenômeno de formação de espuma que pode ocorrer quando íons OH^- e água ficam aprisionados dentro da estrutura do gel. Tratamentos térmicos a

Figura 9 - Comparação entre o processo convencional (—) e o processo sol-gel (---) de fabricação de vidros
 T_g - temperatura de transformação em vidro⁽⁹⁸⁾

temperaturas intermediárias sob fluxo de cloro ou fluor são utilizados para eliminar totalmente os íons hidroxilos dos géis, que depois sofrem a densificação final. Modelos teóricos sobre o processo de densificação foram feitos por Scherer⁽¹⁰⁰⁻¹⁰²⁾. A Tabela II mostra os tipos de vidros possíveis de se preparar por este método.

Tabela II - Tipos de vidros obtidos pelo processo sol-gel.⁽⁹⁰⁾

Vidros Binários				
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	SiO ₂ -CaO	SiO ₂ -B ₂ O ₃	SiO ₂ -FeO ₃	SiO ₂ -GeO ₂
SiO ₂ -Li ₂ O	SiO ₂ -Na ₂ O	SiO ₂ -PbO	SiO ₂ -P ₂ O ₅	SiO ₂ -SrO
SiO ₂ -TiO ₂	SiO ₂ -Y ₂ O ₃	SiO ₂ -ZrO ₂	B ₂ O ₃ -Li ₂ O	GeO ₂ -PbO
P ₂ O ₅ -Na ₂ O	SiO ₂ -R _m O _n (R = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ou V)			
Vidros Ternários				
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Li ₂ O		
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Na ₂ O	SiO ₂ -B ₂ O ₃ -Na ₂ O		
SiO ₂ -B ₂ O ₃ -PbO	SiO ₂ -B ₂ O ₃ -P ₂ O ₅	SiO ₂ -B ₂ O ₃ -TiO ₂		
SiO ₂ -B ₂ O ₃ -ZnO	SiO ₂ -CaO-Na ₂ O	SiO ₂ -TiO ₂ -ZrO ₂		
SiO ₂ -ZnO-K ₂ O	SiO ₂ -ZrO ₂ -Na ₂ O			
Vidros Multicomponentes				
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O-Na ₂ O	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -Li ₂ O			
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -P ₂ O ₅	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -(Ti ₂ O, Cs ₂ O, Ag ₂ O)			
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Li ₂ O-Na ₂ O	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -BaO-Na ₂ O			
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -Na ₂ O	SiO ₂ -V ₂ O ₅ -B ₂ O ₃ -Na ₂ O			
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃ -ZrO ₂	SiO ₂ -TiO ₂ -BaO-ZrO ₂			

2.4.2. Preparação de Pós Cerâmicos

A fabricação de cerâmicas avançadas tem recebido uma atenção muito especial nos últimos anos^(103,104). Muito se tem estudado sobre as características físicas das cerâmicas, como a resistência mecânica, propriedades elétricas e magnéticas e a dependência destas características com a composição e a estrutura das fases que as compõem. Os processos clássicos não possuem um controle rigoroso da composição química, da distribuição das fases, do tamanho de grão e da microporosidade, que são fatores essenciais na qualidade de uma cerâmica avançada.

Vários métodos vem sendo desenvolvidos atualmente visando sempre superar em qualidade os já existentes. Entre eles aparecem os processos que se utilizam de precursores orgânicos do tipo alcóxido.

Inicialmente o processo sol-gel foi utilizado para a elaboração de combustíveis nucleares (ThO_2 , UO_2), mas as vantagens inerentes ao método o designou como perfeitamente adaptado a preparação de compostos não nucleares.

Este processo consiste em gelificar a solução precursora contendo os elementos desejados, da mesma maneira utilizada na preparação de vidros. Após esta etapa o gel deve ser submetido a uma secagem controlada a fim de ser transformado num pó amorfo. A única diferença entre a preparação desses pós e a de xerogéis é que neste caso a fragmentação do gel é desejada. Outra variação do processo consiste em precipitar a solução precursora através de variação do pH, obtendo-se pós ultrafinos que sofrerão lavagem e tratamento térmico.

O tamanho de cada partícula individual é bem pequena, variando de ≈ 100 a $300 \text{ \AA}$ para o processo sol-gel e de 400 a $800 \text{ \AA}$ quando precipitamos o sol.

Numerosos compostos cerâmicos tem sido preparados sob forma de pó por estes procedimentos, como mostra a Tabela III.

No Capítulo 3 veremos com mais detalhes a preparação de pós cerâmicos de Titanato de Bário.

Tabela III - Óxidos obtidos por hidrólise de compostos organometálicos⁽¹¹⁵⁾

cristalino	óxido	ZrO ₂ , CuO, GeO ₂ , SrTiO ₃ , BaZrO ₃ , Ba(Ti _{1-x} Zr _x)O ₃ , Sr(Ti _{1-x} Zr _x)O ₃ , (Ba _{1-x} Sr _x)TiO ₃ , (Ba _{1-x} Sr _x)ZrO ₃ , Zn ₂ GeO ₄ , ZnFe ₂ O ₄ , ZnO.
	hidróxido hidratado	Y ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ , Nd ₂ O ₃ , Sm ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ , Td ₄ O ₇ , Cd ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , MgO, BaSnO ₃ , SrSnO ₃ , MgSnO ₃ , CaSnO ₃ , PbSnO ₃ , BaGeO ₃ , SrGeO ₃ , PbGeO ₃ .
Amorfo		MgTiO ₃ , CaTiO ₃ , Ba(Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ , Sr(Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ , Sr(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ , Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ , Ba(Zn _{1/3} Ta _{2/3})O ₃ , Ba(Mg _{1/3} Ta _{2/3})O ₃ , Sr(Zn _{1/3} Ta _{2/3})O ₃ , Sr(Mg _{1/3} Ta _{2/3})O ₃ , Ba(La _{1/2} Ta _{1/2})O ₃ , Ba(Y _{1/2} Ta _{1/2})O ₃ , Ba(Gd _{1/2} Ta _{1/2})O ₃ , Ba(Eu _{1/2} Ta _{1/2})O ₃ , RAlO ₃ (R=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb)/ R ₃ Al ₅ O ₁₂ (R=Y, Nd, Eu, Gd, Tb), RFeO ₃ (R=Y, La, Sm, Eu, Gd, Tb), R ₃ Fe ₅ O ₁₂ (R=Y, Nd, Eu, Gd, Tb), LnInO ₃ (Ln=La, Sm, Nd), SrZrO ₃ / ZrTiO ₄ , NiFe ₂ O ₄ , CoFe ₂ O ₄ , CuFe ₂ O ₄ , MgFe ₂ O ₄ / (Ni _{1-x} Zn _x)Fe ₂ O ₄ , (Co _{1-x} Zn _x)Fe ₂ O ₄ , PZT, PLZT.

2.4.3. Preparação de Camadas Finas

Uma das mais importantes aplicações do processo sol-gel é a deposição de filmes finos. O crescimento tecnológico deste campo depende do entendimento básico da natureza físico-químico dos sóis que servem para deposição de camadas e da influência dos diversos parâmetros nas mesmas. As soluções organometálicas possuem características físico químicas adequadas para a obtenção de camadas vítreas ou cristalinas, descritas a seguir⁽¹⁰⁵⁾:

- a) estabilidade durante o período de deposição em um meio ambiente particular.
- b) ângulo de contato pequeno entre a solução e o substrato.
- c) transformação do sol-filme em gel-filme uniforme e em filmes amorfos ou cristalinos livres de defeito.

2.4.3.1. Técnicas de Deposição

Existem três técnicas de deposição utilizando o processo sol-gel:

- Mergulhamento ("dip-coating")
- Rotação
- "Spraying"

A técnica de deposição por mergulhamento ou "dip-coating" é a mais simples e a que fornece melhores resultados. Um substrato é mergulhado em uma solução contendo metais alcóxidos dissolvidos em seu álcool equivalente, que podem formar óxidos simples ou compostos, sendo retirado após alguns segundos a velocidade constante e a temperatura ambiente. Durante a retirada, a camada líquida que se

formou no substrato se gelifica devido a hidrólise e policondensação do sol. Após tratamento térmico obtem-se camadas vítreas ou cristalinas, porosas ou densificadas, livres de água e resíduos orgânicos. Neste processo, a gelificação e densificação se conduzem de maneira idêntica ao de preparação de vidros.

A espessura do filme depositado depende de vários parâmetros como velocidade de retirada do substrato, ângulo de inclinação da superfície a ser recoberta em relação a horizontal e das características do sol utilizado.

A técnica de deposição por rotação consiste em manter o substrato em rotação horizontal sempre com a mesma velocidade, pingando a solução organometálica de maneira constante sobre ele. Este método é válido para deposição em substratos pequenos e circulares. Segundo Yoldas e O'Keefe⁽⁴⁴⁾, que obtiveram filmes de TiO_2 utilizando este método, a espessura do filme varia inversamente com a velocidade de rotação.

Na técnica de deposição por "spraying", a solução organometálica é espirrada sobre o substrato, sendo muito difícil o controle da espessura. Hovel⁽¹⁰⁷⁾ conseguiu obter camadas de TiO_2 utilizando esta técnica.

É possível obter camadas diversas, como mostra a Tabela IV, que modificam as propriedades óticas, mecânicas, químicas e elétricas dos substratos. As pesquisas recentes e descrição de várias aplicações sobre a deposição de camadas finas a partir de soluções organometálicas foram revistas por Schroeder⁽¹⁰⁵⁾, Dislich e Hussman⁽⁵²⁾, Sakka⁽¹⁰⁸⁾ e Thomas⁽¹⁰⁹⁾. Dislich^(53,54) mostra também como são produzidas industrialmente camadas refletoras, antirefletoras, filtros e outros.

Tabela IV - Exemplos de aplicação de camadas obtidas pelo método sol-gel.⁽¹³⁷⁾

Propriedades		Composição
Proteção mecânica do substrato	Proteção de plásticos, vidros ou metais	SiO_2
Proteção química do substrato	Aumento da durabilidade	GeO_2 - SiO_2
Propriedades óticas	Filmes coloridos	TiO_2 - SiO_2 , TiO_2 - CeO_2 SiO_2 - R_mO_n $\text{R} \rightarrow \text{Fe, Cr, Co, Mn}$
	Filmes refletorees	In_2O_3 - SnO_2
	Filmes antirefletorees	Na_2O - B_2O_3 - SiO_2
Ferroeletricidade	Capacitores	BaTiO_3 , KTaO_3 , PbTiO_3
Condutores	Condutor eletrônico	In_2O_3 - SnO_2 , SnO_2 - CdO
	Condutor iônico	β - Alumina
Catálise	Filmes fotocatalisadorees	TiO_2
	Suportes catalisadorees	SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3

2.4.4. Preparação de Fibras

Dentro da tecnologia clássica, a fibra longa é puxada a alta temperatura a partir de um líquido com uma viscosidade adequada. Quando um sol se transforma em gel, a viscosidade evolui espontaneamente a temperatura ambiente. Existe um domínio de temperatura para o primeiro caso e um intervalo de tempo para o segundo onde as viscosidades são idênticas, sendo então possível obter fibras das soluções ao curso de sua gelificação.

Utilizando condições apropriadas de hidrólise e condensação, fibras contínuas podem ser puxadas de uma solução organometálica^(110,111), embora nem toda solução que se torna viscosa no processo de gelificação tenha propriedades que possibilite o puxamento de fibras. Vários estudos tem sido feito por Sakka et al^(108,112) a fim de verificar a "spinability" (qualidade da solução quando esta permite o puxamento de fibras) de soluções alcóxidas contendo silício. Verificou-se então que é possível obter fibras de uma solução organometálica, quando esta está com uma viscosidade entre 10 e 100 poise, quando a quantia de água em solução é pequena (razão molar entre a água e o alcóxido tem de ser menor que 5) e quando a solução não é catalizada com alcalinos do tipo amônia.

A "spinability" também depende da natureza da espécie polimerizada na solução. Em particular Sakka et al sugeriram que somente soluções que contenham polímeros lineares podem ser transformados em fibras, o que não ocorre com partículas arredondadas. Para examinar este fato, a relação entre a viscosidade reduzida (η_{sp}/C) e a concentração (C) tem sido investigada.

Soluções contendo polímeros lineares ou em cadeia, e portanto

que permite o puxamento de fibras, seguem a seguinte relação:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K [\eta]^2 C \quad (4)$$

onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca e K é uma constante.

Soluções contendo partículas esféricas e portanto, que não permitem o puxamento de fibras, seguem a seguinte relação:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{K}{\rho} \quad (5)$$

onde ρ é a densidade das partículas e K é uma constante. Neste caso, verifica-se que a viscosidade reduzida não depende da concentração.

Se for necessário aumentar mais rapidamente a viscosidade da solução em uso, é possível adicionar agentes gelificantes como acetil acetona ou aumentar a temperatura de agitação da solução inicial. A quantidade de alcóxido não deve ser muito alta ($\approx 30\%$) para que trincas sejam evitadas. As fibras de géis podem ser puxadas mergulhando um tubo na solução e retirando-o dentro de um forno para aquecimento imediato para que as fibras gelificadas se transformem em fibras vítreas ou cristalinas, dependendo do que se deseja obter. Este aquecimento rápido é necessário para evitar que ocorra a polimerização, evitando assim o escurecimento da fibra associada a carbonização dos resíduos orgânicos. A temperatura desse aquecimento fica entre 600 e 800° C, dependendo da composição do material.

É possível também, preparar fibras por expulsão de soluções gelificadas através de moldes de diâmetros apropriados. Outro processo utilizado é o puxamento de fibras óticas para comunicação de tarugos de sílica obtidos pelo processo sol-gel, já comentado no item 2.4.1.2. A Tabela V mostra os vários tipos de fibras já obtidos por este processo.

Tabela V – Exemplos de fibras preparadas pelo processo sol-gel. (112)

Classificação	Sistema	Observação
Silica e silicato	SiO_2	Baixa expansão
	SiO_2 - TiO_2 (10-50%)	Expansão nula
	SiO_2 - Al_2O_3 (30%)	
	SiO_2 - ZrO_2 (7-48%)	Resistência alcalina
	SiO_2 - ZrO_2 - Na_2O	
Alumina e aluminato	Al_2O_3 : SiO_2	Alto modulus
	Al_2O_3 - SiO_2 - B_2O_3	Alto modulus
	Al_2O_3	
	Al_2O_3 - Na_2O	Condutor iônico
Titania	TiO_2	
Zirconia e zirconato	ZrO_2	
	ZrO_2 : CaO	Estabilizado
Fibras nitridadas	Si-O-N	
	TiN	Metálica
Oxidos supercondutores de alto T_c	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	
	Bi-Sr-Ca-Cu-O	

Desde que as fibras não possam ser facilmente fabricadas por outros métodos, a fabricação pelo método sol-gel se torna muito importante. Em geral, antes da sinterização final elas são porosas e podem ser utilizadas como suporte para catálise. Depois de sinterizadas, o diâmetro diminui de quase 50% (ficando entre 5 e 50 μ m) e elas se tornam altamente resistentes.

2.5. Epílogo

Este método oferece ótimas oportunidades tanto na tecnologia como na ciência, devido a variedade muito grande de aplicações tecnológicas (Tabela VI) e de interessantes propriedades químicas e físicas. O aumento do interesse da comunidade científica pelo método pode ser verificado pelo número crescente de publicações por ano, que passou de aproximadamente 20 em 1978 para 150 em 1988 e pelo grande número de participações em conferências como "International Workshops on Glasses and Glass Ceramics from Gels", "Material Research Society Symposia on Better Ceramics Through Chemistry" and the "International Conferences on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites".

Apresentamos então neste capítulo uma rápida revisão de todo o processo sol-gel buscando enfatizar alguns de seus pontos mais importantes que são necessários para o entendimento dos próximos capítulos.

Todos os procedimentos aqui descritos, como preparação de vidros, cerâmicas, filmes finos e fibras sofrem a influência dos mesmos parâmetros e seguem um mesmo esquema de transformação: sol - gel úmido - gel seco - produto final densificado. A influência destes parâmetros e a ocorrência destas transformações ainda não

estão totalmente dominadas, necessitando ainda de pesquisas mais sistemáticas. Apesar da insuficiente base científica o progresso nesta área avançou muito nos últimos 10 anos, e com o aperfeiçoamento destes conhecimentos as aplicações tecnológicas serão muito mais facilitadas.

Tabela VI - Aplicações da tecnologia sol-gel.⁽¹³⁷⁾

Produto	Tipo de material	Aplicação
Camadas Finas	Vidros e plásticos	Suportes para catálise, Protetoras, Coloridas, Refletoras e Antirefletoras Ferroelétricas Eletrocondutoras
	Metais	Anticorrosão Isolante elétrico Resistência à abrasão
Vidros		Vidros óticos Vidros não convencionais Rejeitos nucleares
Fibras		Ótica e Isolação
Pós cerâmicos	Óxidos	Substratos eletrônicos Dispositivos eletro-óticos Eletrólise sólida
Ligante		Refratários, Moldes Componentes cerâmicos
Aerogéis		Membranas e Ultrafiltros

CAPITULO 3

Pós de Titanato de Bário Preparados pelo Método Sol-Gel

3.1. Revisão Bibliográfica

O uso de cerâmicas em aplicações eletrônicas está se expandindo rapidamente, requerendo novos materiais para aplicações específicas que são usados em circuitos elétricos como sensores e transdutores, e que possuem outras variedades de aplicações ferroelétricas, eletro-ópticas e magnéticas. As cerâmicas eletrônicas são tipicamente policristalinas, com multicomponentes óxidos e requerem alta pureza e controle na micro e macroestrutura, necessitando para sua fabricação de pós óxidos com características físico-químicas rigorosas.

A cerâmica tradicional pode ser inadequada para estas aplicações, pois como foi sugerido por Barringer et al⁽¹⁰³⁾, esses métodos de fabricação usam pós convencionais de granulação superior a 1 μm , que não permitem a obtenção de cerâmicas verdes compactas de maneira homogênea. Observações experimentais mostram que as regiões que contêm partículas mais compactas são as primeiras a sinterizarem. Sinterização é um processo físico-químico no qual partículas pequenas se consolidam através de tratamento térmico de um material compactado de agregados policristalinos(compacto verde). Esta densificação é acompanhada de um aumento da resistência mecânica e do desenvolvimento da microestrutura final do material. Durante a sinterização ocorrem vários estágios simultâneos ou em sequência envolvendo os poros e partículas, que são descritos por várias teorias e

modelos para uma melhor compreensão do processo. Nos modelos matemáticos para sistemas ideais, o processo de sinterização é dividido em etapas que começam com o contato das partículas para a formação do grão, seguida pela formação e crescimento dos pescoços. Surgem então poros entre os grãos, que irão começar a desaparecer com a densificação do compacto. A etapa final inclui a eliminação dos poros residuais e o crescimento dos grãos.

Dentro destas mudanças de configuração temos a variação da energia livre devido a diminuição da superfície global do material por eliminação de interfaces sólido-gás, que é a energia motriz necessária para o processo.

Essa consolidação, que é acompanhada pela diminuição da porosidade e pelo aumento do tamanho dos grãos, se dá pela difusão dos íons que vão de regiões de energias relativamente altas para regiões de energias mais baixas. O movimento desses íons é termicamente ativado e pode se dar por vários mecanismos que na maioria das vezes atuam simultaneamente mas com diferentes intensidades.

Durante a sinterização as taxas de crescimento de grãos e diminuição da porosidade dependem das características físico-químicas locais. A falta de uniformidade do compacto verde poderá levar a variações da microestrutura dentro do material sinterizado, implicando em variações de propriedades dentro de um mesmo corpo. A Figura 10 mostra o problema do crescimento de grãos para pós com várias distribuições de tamanho de partículas, mostrando que quando a distribuição é estreita (Figura 10a), a estrutura da cerâmica é mais homogênea. Um corpo que não ficou densificado uniformemente apresenta poros residuais. No caso de um componente eletrônico esta porosidade limitará a máxima tensão a que o mesmo poderá ser

submetido, comprometendo suas propriedades eletrônicas.

Figura 10 - Crescimento de grão para diversos tipos de distribuição de tamanho no compacto verde.⁽¹⁰³⁾

Surgiu então um novo conceito⁽¹¹⁶⁾ de pó ideal para cerâmicas avançadas, que é o pó ultrafino monodisperso, pois diminuindo o tamanho

dos grãos, aumenta-se o número de junções e se obtém uma microporosidade uniforme. Nestas condições as ligações e a sinterização serão rápidas, a eliminação dos poros tem sua energia de ativação abaixada e o crescimento cristalino será homogêneo. Em resumo, um pó ideal deve ser monodisperso e com diâmetro inferior a 0.5 μm , ter uma distribuição de tamanho estreita ($d_{\text{max}}/d_{\text{médio}} < 3$) e a densidade do produto verde deve ser de aproximadamente 60% da densidade teórica.

Verificou-se então, que a qualidade da cerâmica depende essencialmente do método de elaboração dos pós e depois de muitos estudos, foi concluído que os métodos químicos são os mais adequados para a obtenção de pós que satisfaçam as condições necessárias para a produção de cerâmicas finas. Eles se sobressaem pela maior facilidade no controle de porosidade, de estrutura do cristal e tamanho de grãos. A Tabela VII mostra os processos químicos existentes atualmente, sendo que o processo sol-gel é um dos que oferece grandes vantagens.

Tabela VII - Preparação química de pós finos para cerâmica.

Química fina	Química semi-fina
. coprecipitação	. pirólise de sais orgânicos
. codecomplexação	. projeção em plasma indutiva
. liofilização	. síntese de sais fundidos
. processo sol-gel	. decomposição por absorção a laser
. síntese hidrotermal	. cristalização dentro de vidros

Os titanatos de alcalinos terrosos (BaTiO_3 , SrTiO_3 , CaTiO_3) são materiais tecnologicamente muito importantes para a fabricação de elementos eletrônicos, e entre eles ressaltamos o BaTiO_3 , cuja síntese vem sendo estudada em vários laboratórios. Desde a descoberta de sua alta permissividade em 1943, materiais cerâmicos baseados nestes compostos são utilizados na manufatura de capacitores. No método tradicional, os materiais precursores são misturados quando estão no estado sólido, utilizando-se geralmente pós de BaCO_3 e TiO_2 com diâmetros da ordem de microns, como mostra a Figura 11.

Figura 11 - Reação de pós de BaCO_3 e TiO_2 na formação de BaTiO_3

Esta reação acontece a alta temperatura e a formação de cristais de BaTiO_3 necessita da interdifusão de seus íons. A Figura 12 mostra uma célula unitária de um cristal de BaTiO_3 onde verifica-se que as distâncias entre os íons de Ba e Ti são da ordem de poucos ângstrons.

Figura 12 - Representação estrutural do cristal de BaTiO_3

A dificuldade de se obter homogeneidade é então facilmente apreciada, comparando o tamanho das partículas dos precursores e as distâncias em que se encontram os íons em um cristal de BaTiO_3 . Com a utilização de alcóxidos orgânicos, que são misturados no estado líquido em temperatura ambiente obtemos soluções homogêneas já em nível molecular. A Figura 13 mostra uma comparação entre o método tradicional e os métodos onde são utilizados metais alcóxidos (método sol-gel e precipitação do sol). Existem grandes diferenças no tamanho das partículas obtidas em cada método. Na precipitação do sol obtemos pós ultrafinos ($<100\text{Å}$), no método sol-gel obtemos pós também ultrafinos mas na forma de agregados ($<1000\text{Å}$) e no método

I - Método Convencional

II - Método de precipitação do sol

III - Método Sol-Gel

Figura 13 - Comparação entre o método tradicional e os métodos de precipitação do sol e sol-gel. ⁽¹¹⁷⁾

convencional o pó obtido já é mais grosseiro ($<1\ \mu\text{m}$). A prensagem e sinterização podem ser feitas da mesma maneira nos três casos.

Várias técnicas vem sendo desenvolvidas na preparação de pós cerâmicos, utilizando métodos químicos. Mazdiyasni⁽¹¹⁷⁾ preparou pó de titanato de bário por decomposição hidrolítica simultânea de $\text{Ti}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_4$ e $\text{Ba}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$. A mistura estequiométrica desses alcóxidos foi agitada por 24 horas. Depois de adicionar água e álcool isopropil vagarosamente, ele obteve um precipitado que foi lavado e seco a 50°C e que deu origem a um pó puro ($>99,98\%$) de diâmetro entre 50 e $150\ \text{\AA}$. O pó foi calcinado a 500°C por 30 minutos, moído e prensado. A sinterização dos compactos foram feitos ao ar entre 1300 e 1500°C por 1 hora.

Rehspringer⁽¹¹⁸⁾ preparou pós de titanato de bário misturando $\text{Ba}(\text{OEt})_2$ e $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ na presença de grande quantidade de álcool e água. A reação levou a formação de pós amorfos muito finos ($\approx 30\ \text{nm}$) em forma de agregados. A cristalização ocorreu por volta de 700°C . Géis monolíticos foram obtidos por controle de reações químicas de hidrólise e policondensação a baixas temperaturas (-45 a 0°C). Depois da secagem os géis foram transformados a 725°C em matriz vítrea contendo pequenas ilhas de cristais de BaTiO_3 . Os xerogéis obtidos não passaram de alguns milímetros de diâmetro.

Ritter et al⁽¹¹⁹⁾ propuseram uma técnica nova e barata onde usaram BaO de grau técnico e etanol anidro para preparar um extrato de bário sob atmosfera de argônio. O composto obtido é uma mistura de $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ e $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{Ba}_2\text{O}$ numa proporção molar de 1:1 que pode ser usado na preparação de polititanatos de bário através de reação com isopropóxido de titânio, etanol e água. O pó resultante foi separado por centrifugação, lavado e finalmente seco. Este método foi usado para

preparar varios polititanatos como BaTiO_4 , BaTiO_3 , $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$, BaTi_4O_9 , $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ e $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$.

Flaschen⁽¹²⁰⁾ propos uma síntese de BaTiO_3 por gotejamento de titanato tetrapropil em uma solução aquosa de hidróxido de bário (pH de 11 a 14). Esta técnica foi considerada útil para introduzir impurezas desejadas e para substituição parcial do bário. O processo é representado pela equação abaixo:

Salze et al^(121,122) utilizaram isopropóxido de titânio dissolvido em etileno glicol e ácido cítrico aquecido entre 80 e 100° C. Esta solução foi misturada com outra contendo carbonato de bário dissolvido em ácido cítrico a 80° C. A solução final é clara, solúvel em água e estável e se transforma num polímero a 160° C que depois da eliminação das frações orgânicas sofre pirólise ao ar. Titanato de Bário cristalino é observado a 550° C junto com BaCO_3 e outros polititanatos. O pó é constituído de pequenas placas de 10µm compostas de ilhas de BaTiO_3 (≈0.5µm) associados com pequenos cristalitos (20 - 40 nm).

Ali et al⁽¹²³⁾ desenvolveram recentemente um novo método para sintetizar titanatos a partir de complexos orgânicos como $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, descritos pelas reações:

Depois da remoção das fases de carbonato que não reagiram por

filtração, este sol foi seco a frio para isolar o complexo na forma sólida e transformado em pó fino cristalino de BaTiO_3 após calcinação a 600°C por aproximadamente 1 hora.

Hertl⁽¹²⁴⁾ estudou a cinética da reação de $\text{Ba(OH)}_2 + \text{TiO}_2$ em um sistema aquoso na síntese do titanato de bário.

Alguns autores⁽¹²⁵⁻¹²⁷⁾ prepararam pós de BaTiO_3 através de misturas de acetato de bário e isopropóxido de titânio ou etóxido de titânio com água, álcool e ácido acético. Este método, também utilizado por nós, será discutido com mais detalhes a seguir.

3.2. Métodos e Resultados Experimentais

3.2.1. Método Sol-Gel para Preparação de Pós de Titanato de Bário e Resultados Obtidos

Acetato de bário (Merck) é dissolvido em água e misturado vagarosamente em uma solução contendo tetraisopropil ortotitanato (Merck) dissolvido em isopropanol(P.A.). A razão molar do bário em relação ao titânio deve ser igual a 1. Para que não ocorra precipitação é adicionado ácido acético e acetil acetona durante a mistura dos precursores. A solução deve ser agitada por algumas horas para que fique homogênea.

A hidrólise acontece devido a água adicionada (razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Ba} \approx 40$) e a gelificação pode ser acelerada por aquecimento da solução a 60°C durante algumas horas (≈ 6 horas, dependendo da concentração). A solução deve permanecer em recipiente fechado para que o solvente não evapore. A gelificação também ocorre a temperatura ambiente, levando apenas mais tempo para isso, sem qualquer

modificação na estrutura do pó obtido.

Inicialmente a solução possui cor amarelo ouro transparente, vai se tornando clara até ficar incolor transparente. Depois de gelificada ela se torna branca opaca. Esse gel úmido obtido é colocado em uma estufa a 60° C durante algumas horas (2 a 4 horas) e a 100° C durante 1 hora. Este processo deve ser feito em recipiente aberto para que o solvente se evapore. Obtemos então um pó branco amorfo que ainda contém resíduos orgânicos e água. Durante a transformação gel → pó a amostra perdeu 85% de seu peso inicial, variando um pouco com a concentração da solução.

Para acompanharmos a evolução estrutural do pó com a temperatura, fizemos medidas de DTA/TG, difração de raio X e de microscopia eletrônica.

O pó seco a 100° C foi colocado em um cadinho de platina no termoanalisador e foi aquecido até 1400° C a uma razão de 10° C/min sem atmosfera especial. A Figura 14 mostra a variação da amostra durante o tratamento térmico. Podemos verificar pela curva termogravimétrica que houve perdas de massa ($\approx 50\%$) até 700° C. A partir desta temperatura a massa da amostra permaneceu constante.

A análise da curva DTA mostra intensos picos exotérmicos entre 250 e 500° C que devem corresponder a pirólise de diferentes ligantes na amostra (OC_2H_5 e CH_3COO). A variação que ocorreu entre 560 e 700° C deve corresponder a transformação do pó amorfo em cristalino. Devemos salientar que durante esta análise, a temperatura subiu uniformemente (10° C/min) sem nenhum patamar. Isto fez com que o início da cristalização ocorresse a uma temperatura mais alta. Para se fazer as medidas de difração de raio X, o pó foi aquecido de 50 em 50° C até 1000°C, permanecendo 2 horas em cada temperatura, sendo feita a

Figura 14 - Curvas de DTA/TG obtidas a partir de géis de BaTiO_3

análise a cada passo. Até 400° C o pó permaneceu amorfo. Pelos espectros obtidos (Figura 15 e Tabela VIII) podemos verificar a 450° C a existência de partes amorfas e partes cristalinas com picos característicos de BaTiO_3 na fase tetragonal e também alguns traços de BaCO_3 . Os picos característicos do titanato de bário se intensificaram a partir de 600° C, ainda com alguns traços de BaCO_3 . A partir de 800° C não se verificou mais a presença de BaCO_3 . Aumentando o tempo do patamar de temperatura, a cristalização total do material ocorre a temperaturas mais baixas. Por exemplo, depois de tratamentos térmicos de 500° C durante 6 horas não observamos mais a presença de BaCO_3 , e por isso estes foram os valores da temperatura e tempo utilizados durante a calcinação.

Tabela VIII - Evolução estrutural do pó em função da temperatura
(Método sol-gel)

Temperatura °C	Fase Cristalina
400	amorfo
450	BaTiO_3 + BaCO_3 + amorfo
600	BaTiO_3 + BaCO_3 (traços)
800	BaTiO_3

Figura 15 - Evolução estrutural dos pós de BaTiO₃ em função da temperatura método sol-gel

- a) T=450°C - BaTiO₃ + BaCO₃(o) + amorfo
- b) T=600°C - BaTiO₃ + BaCO₃(traços)
- c) T=800°C - BaTiO₃

É interessante salientar que na preparação de pós de TiO_2 , onde utilizamos como precursores tetraisopropil ortotitanato dissolvido em isopropanol, o óxido de titânio se cristalizou por volta de 350°C na fase anatase. Na preparação do titanato de bário, cuja razão molar entre o bário e titânio foi igual a 1, nenhuma cristalização foi observada a 350°C . O cristal de BaTiO_3 começou realmente a ser formado a 450°C sem a presença de óxido de titânio.

Na Figura 16 temos uma sequência de fotos feitas num microscópio eletrônico de transmissão, cujas amostras foram preparadas da seguinte maneira: inicialmente depositamos filmes de carbono sobre as grades de cobre utilizadas em microscopia. Colocamos sobre ele uma película de uma solução contendo "formwar", que forma um filme especial utilizado em microscopia eletrônica de transmissão. Os pós foram dispersos em água destilada ultrasonicamente e gotejados sobre as grades. A secagem foi feita ao ar a temperatura ambiente, durante alguns minutos. A Figura 16a mostra o pó amorfo na forma de agregados, com partículas cujos diâmetros variam em torno de 40 nm. A Figura 16b mostra o pó calcinado a 500°C durante 6 horas e a Figura 16c mostra em detalhe um grão de BaTiO_3 , depois de desagregado, de 4 nm.

Depois da calcinação a 500°C durante 6 horas o pó foi desaglomerado, prensado em forma de pastilhas (8 T/cm^2) e sinterizado a várias temperaturas para que fossem feitas medidas dielétricas em função da temperatura.

(a)

(b)

(c)

Figura 16 - Fotos de pós de BaTiO_3 obtidas através de microscopia eletrônica de transmissão
(a) pó amorfo em forma de agregado
(b) pó calcinado a 500°C durante 2 horas
(c) grão de BaTiO_3

3.2.1.1. Secagem Hipercrítica

Os géis úmidos sofreram também secagem hipercrítica do solvente em uma autoclave a 280° C e 200 bar. Como resultado obtivemos um pó branco aglomerado em forma de agulha, como mostra a Figura 17. Esse pó era mais poroso que o obtido pela secagem simples e se desagregou mais facilmente.

Fizemos também medidas de difração de raios-X, variando a temperatura e pudemos constatar que após a secagem hipercrítica o pó era formado por uma mistura de cristais de TiO_2 (anatase) e Acetato de Bário cristalino mais uma parte amorfa (Figura 18 e Tabela IX). Com a evolução do tratamento térmico os picos característicos do acetato de bário desaparecem, intensificando os picos característicos do óxido de titânio e carbonato de bário. A 600°C começam a aparecer traços de titanato de bário, cujos picos vão se intensificando a 800°C a medida que os outros desaparecem. Somente a 1000°C desapareceram todos os

Tabela IX - Evolução estrutural do pó em função da temperatura
(Secagem Hipercrítica)

Temperatura °C	Fase Cristalina
após secagem	$\text{TiO}_2 + \text{BaCO}_3$
500	$\text{TiO}_2 + \text{BaCO}_3$ (intensos)
600	$\text{TiO}_2 + \text{BaCO}_3 + \text{BaTiO}_3$ (traços)
800	$\text{TiO}_2 + \text{BaCO}_3 + \text{BaTiO}_3$
1000	BaTiO_3

(a) pó sem tratamento térmico

(b) pó calcinado a 500° C durante 2 horas

Figura 17 - Agulhas de BaTiO_3 obtidas por secagem hipercrítica

Figura 18 - Evolução estrutural de pós de BaTiO_3 em função da temperatura secagem hipercrítica a) $T = 500^\circ\text{C}$ - $\text{TiO}_2(\square) + \text{BaCO}_3(\text{o})$
 b) $T = 600^\circ\text{C}$ - $\text{TiO}_2 + \text{BaTiO}_3$ (traços) + $\text{BaCO}_3(\text{o})$
 c) $T = 800^\circ\text{C}$ - $\text{TiO}_2 + \text{BaTiO}_3(\text{x}) + \text{BaCO}_3(\text{o})$
 d) $T = 1000^\circ\text{C}$ - BaTiO_3

indícios de BaCO_3 , permanecendo apenas titanato de bário na fase tetragonal. A Figura 19 mostra uma micrografia deste pó na forma agregada, cujos diâmetros ficaram entre 40 e 100 nm.

Este pó também foi desaglomerado, mais facilmente que o obtido pelo processo sol-gel, prensado e sinterizado a várias temperaturas.

Figura 19 - Foto de pós de BaTiO_3 (secagem hipercrítica) obtida através de microscopia eletrônica de transmissão

3.2.2 Método da Precipitação do Sol

Foi preparada a mesma solução estável e homogênea utilizada no método sol-gel. Uma solução aquosa contendo amônia foi adicionada vagarosamente, ainda sob agitação, até que fosse alcançado um $\text{pH} \approx 9.5$ quando ocorreu a precipitação do sol. Depois de completado o processo, o precipitado branco obtido foi lavado em água bidestilada, disperso ultrasonicamente e seco a 100°C , se transformando num pó branco amorfo (Figura 20) bem mais poroso que o pó obtido pelo método sol-gel e cujos diâmetros dos grãos variaram em torno de 10 nm. Estes grãos também estão agregados mas não de uma forma tão coesa como os preparados pelo método sol-gel.

Para acompanharmos a evolução estrutural deste pó com a temperatura, fizemos medidas de difração de raios-X (Tabela X) e notamos grande semelhança com o espectro do pó obtido pelo método sol-gel. Apenas a temperatura do início da cristalização aumentou para 500°C .

Tabela X - Evolução estrutural do pó em função da temperatura
(Precipitação do Sol)

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Fase Cristalina
400	amorfo
500	$\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3 + \text{amorfo}$
600	$\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$
800	BaTiO_3

Figura 20 - Foto de pós de BaTiO₃ (precipitação do sol) obtida através de microscopia eletrônica de transmissão

3.3. Comportamento Ferroelétrico de Cristais de BaTiO_3

3.3.1. Conceitos Fundamentais⁽¹²⁹⁾, Propriedades e Revisão Bibliográfica

Dielétricos são substâncias incapazes de conduzir ou que conduzem muito mal uma corrente elétrica, ao contrário do que ocorre com um condutor. Neles não existem portadores de carga que se possam deslocar sob a ação de um campo elétrico externo, e só passam a carga sob forma de descarga quando sua rigidez dielétrica é ultrapassada.

Quando se aplica um campo elétrico neste tipo de material, suas moléculas se polarizam a fim de diminuir a intensidade deste campo, e constata-se que o vetor de polarização ($\mathbf{P}$) e o vetor deslocamento ($\mathbf{D}$) são diretamente proporcionais ao campo aplicado:

$$\mathbf{P} = \chi \epsilon_0 \mathbf{E} \quad \text{e} \quad \mathbf{D} = \epsilon \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (9)$$

onde a constante χ é a suscetibilidade elétrica.

Por causa deste efeito, quando colocamos um material dielétrico entre as placas de um capacitor, a sua capacitância é aumentada de um fator ϵ que depende somente da natureza do material. Este fator é então uma propriedade do dielétrico e é chamado de constante dielétrica. A capacitância de um capacitor em vácuo é dado por:

$$C_0 = \epsilon_0 A/d \quad (10)$$

onde A é a sua área e d a distância entre suas placas, e a constante

dielétrica de um material é definida como:

$$\epsilon = C/C_0 \quad (11)$$

onde C é a capacitância do capacitor com material dielétrico entre suas placas.

Os materiais ferroelétricos, como o BaTiO_3 , são também dielétricos (não lineares), só que apresentam um fenômeno de polarização espontânea mesmo na ausência de um campo elétrico e possuem um alto valor da constante dielétrica. Uma característica desses materiais é a dependência de ϵ com a temperatura com pontos de transição (também chamados pontos de Curie em analogia com o ferromagnetismo) nos quais o valor desta constante é máximo. Para o BaTiO_3 esta temperatura fica por volta de 130°C . Acima deste ponto a dependência da constante dielétrica com a temperatura se determina pela lei de Curie-Weiss:

$$\epsilon = \frac{C'}{T - T_0} \quad (12)$$

onde C' é a constante de Curie e T_0 a temperatura de Curie-Weiss, próximo ao ponto de Curie.

A Figura 21 mostra a variação da constante dielétrica com a temperatura e o comportamento Curie-Weiss para cristais de $\text{BaTiO}_3^{(130)}$, crescidos por A. Linz e V. Bebruss do M.I.T. através de uma solução contendo excesso de TiO_2 . Neste caso $C' = (1.5 \pm 0.1) \cdot 10^5^\circ \text{C}$ e

$T_0 = (115 \pm 1)^\circ\text{C}$. Os dados foram obtidos evaporando-se eletrodos de alumínio no cristal. O valor máximo de ϵ foi de 9130 e a temperatura do ponto de Curie foi de $131,7^\circ\text{C}$ no aquecimento e $129,5^\circ\text{C}$ no resfriamento.

Figura 21 - Constante dielétrica em função da temperatura para um cristal de BaTiO_3 , mostrando o seu comportamento Curie-Weiss. ϵ_0 - eixo a ϵ_c - eixo c

A célula elementar da estrutura cristalina do BaTiO_3 a temperatura acima de T_c foi mostrada na Figura 12. No centro do cubo se acha o íon de Ti, nos vértices os íons de Ba e nas arestas os íons de O. A aresta do cubo tem um tamanho da ordem de $4 \text{ \AA}$. O estado mais provável da célula é o deslocamento mútuo (nas direções x, y, z) dos íons

de Ti e O com a formação de uma ligação covalente entre elas: a magnitude deste deslocamento é da ordem de $0.1 \text{ \AA}$. Para uma temperatura acima do ponto de Curie, a energia térmica da rede cristalina é suficientemente grande para fazer com que todas as seis possíveis posições de equilíbrio do íon de Ti tenham iguais probabilidades, e o modelo cúbico pode ser aceito como um termo médio para todas as células. Para temperaturas abaixo de T_c , a energia térmica é insuficiente para superar as forças elétricas de interações entre as células isoladas com os íons de Ti e O deslocados (semelhantes células recebem uma quantia determinada de momento elétrico e se convertem em dipolos); no material se formam zonas de polarização espontânea nas quais algumas direções de deslocamento dos íons de Ti e O são mais prováveis que outras. A existência de tais zonas ou domínios é característico também em outros materiais ferroelétricos. A polarização espontânea do BaTiO_3 é então devido ao deslocamento mútuo dos íons de Ti e O que provoca uma distorção na forma da célula. O eixo ao longo do qual ocorre esse deslocamento se alarga enquanto que os outros dois diminuem e a estrutura cristalina cúbica se transforma em tetragonal. Assim, ao passar pela temperatura do ponto de Curie, ocorre uma simples transição de fase. Existe uma segunda transição a 10° C acompanhada de uma variação para uma simetria ortorrômbica e uma terceira a -70° C abaixo da qual a simetria é romboédrica (Figura 22).

A Figura 23 mostra um esquema da variação estrutural de uma célula de BaTiO_3 com a temperatura.

Figura 22 - Constante dielétrica em função da temperatura para cristais de BaTiO₃.⁽¹⁵⁸⁾

Figura 23 - Distorções de uma célula unitária de BaTiO₃ em sua forma polimorfa com a variação da temperatura.⁽¹⁵⁸⁾

Devido a estas propriedades dielétricas de grande interesse tecnológico, capacitores cerâmicos de BaTiO_3 policristalino são utilizadas desde 1950⁽¹⁵⁸⁾. A constante dielétrica e o fator de dissipação desse tipo de capacitor como função da temperatura e voltagem AC e DC são mostradas nas Figuras 24 e 25. Os principais aspectos observados são:

- a) O alto valor da constante dielétrica, principalmente no ponto de Curie.
- b) O alto valor do fator de dissipação, principalmente abaixo do ponto de Curie e nas transições secundárias entre 0 e 10° C.
- c) Um inicial aumento na constante dielétrica quando um campo DC é aplicado, mas uma queda tanto da constante dielétrica como do fator de dissipação quando o campo é alto.
- d) Uma intensificação da permissividade e do fator de dissipação quando um campo alto AC é aplicado.

Outros aspectos importantes são o fato desses dielétricos serem piezoelétricos e piroelétricos, de modo que potenciais possam ser gerados neles por energia térmica ou mecânica e de dielétricos com alto valor de ϵ mostrarem um declínio no valor da permissividade e nas perdas com o passar do tempo.

Para determinadas aplicações, estas propriedades podem ser modificadas alterando-se a composição e controlando-se a textura da cerâmica, dentro de um determinado limite de trabalho. As modificações possíveis com cerâmicas de BaTiO_3 são:

Figura 24 - Constante dielétrica em função da temperatura
(cerâmica de BaTiO₃).⁽¹³¹⁾

Figura 25 - Fator de dissipação em função da temperatura
(cerâmica de BaTiO₃).⁽¹³¹⁾

a) A temperatura do pico da constante dielétrica e das transições a baixas temperaturas podem ser mudadas através da substituição controlada de cátions como Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zr^{4+} e Sn^{4+} .

b) A largura do pico da constante dielétrica pode ser ampliada de modo que valores excedendo a 6000 possam ser obtidas num intervalo de aproximadamente 50°C . Isto é vantajoso pois aumenta a eficiência volumétrica. Um método de alargamento do pico consiste em misturar uma série de compostos com pontos de Curie diferentes, tomando precauções para que não ocorra a homogenização pela interdifusão de íons durante a sinterização (Figura 26).

Figura 26 - Relação ϵ/T para cerâmicas com diversos tamanhos de grãos de $\text{Ba}_{0.87}\text{Ca}_{0.13}\text{Ti}_{0.88}\text{Zr}_{0.12}\text{O}_3$.

c) O fator de dissipação pode ser mantido abaixo de 0.05 exceto para campos AC altos, também através de dopagem.

d) A constante dielétrica abaixo do ponto de Curie pode ser aumentada sem alteração do valor máximo, através do controle do tamanho do cristal.

É necessário isolar o efeito do tamanho do cristal de outros fatores, como a densidade da cerâmica. Na Figura 27, temos a variação da constante dielétrica a 25° C e do tamanho de grão versus temperatura de sinterização por 1 hora, para titanato de bário prensado a quente (0.2 MPa e 820° C), que resulta em cerâmicas não porosas. Assim, o tratamento térmico posterior provoca apenas o crescimento do cristal sem variações substanciais na densidade. A constante dielétrica aumentou de 1500 para grãos de 0.01 μm até 5000 para grãos de aproximadamente 1 μm e caiu para 2000 para grãos de 3 μm .

Figura 27 - Constante dielétrica a 25°C e tamanho de grão em função da temperatura de sinterização para cerâmicas de BaTiO_3 obtidas a partir de prensagem a quente.

3.4. Comparação e Discussão dos Resultados Obtidos

Para fazermos comparações entre os pós obtidos utilizamos como padrão um pó comercial produzido pela Solvay⁽¹³²⁾ (Bruxelas), através de um processo químico. Este pó apresenta uma razão molar $(Ba+Sr)/Ti = 1$ e uma porcentagem em peso de Sr de 2.3% que é utilizado como dopante para elevar o valor da constante dielétrica na temperatura de transição. Os tamanhos das partículas obtidas foram medidos através de microscopia eletrônica de varredura antes e depois da calcinação a 500°C durante 6 horas. Foi também acompanhado o crescimento do grão durante a sinterização. A Tabela XI mostra esses valores:

Tabela XI - Tamanho de grão em função da temperatura de tratamento térmico

	-	500°C(6h)	1000°C(2h)	1300°C(2h)	1350°C(2h)	1350°C(5h)
	(≈nm)	(nm)	(μm)	(μm)	(μm)	(μm)
1	4±1	50±10	0.2±0.1	0.3±0.1	0.8±0.2	3.5±0.5
2	6±1	100±15	0.5±0.1	1.5±0.2	3.5±1.5	6±1
3	10±2	200±20	1.3±0.2	3.0±0.5	5.0±1.0	12±2
4	-	500±50	-	9±1	30±5	52±8

1 - método sol gel

2 - secagem hipercrítica

3 - precipitação do sol

4 - método químico utilizado pela Solvay

Todos os tipos de pós, depois de calcinados, foram prensados e sofreram os mesmos tratamentos. A Figura 28 mostra uma sequência de micrografias de pastilhas sinterizadas em várias temperaturas, que

Figura 28a - Micrografia de Pastilhas sinterizadas às temperaturas de
(a) 1350°C(2h) (b) 1350°C(5h) - método sol-gel

Figura 28b - Micrografia de Pastilhas sinterizadas às temperaturas de
(a) 1350°C(2h) (b) 1350°C(5h) - secagem hiper crítica

Figura 28c - Micrografia de Pastilhas sinterizadas às temperaturas de
(a) 1350°C(2h) (b) 1350°C(5h) - precipitação do sol

foram fraturadas para serem analisadas em um MEV. As medidas do tamanho de grão foram feitas diretamente no microscópio através de médias obtidas em diversos pontos de uma mesma pastilha.

A Tabela XII nos dá os valores das densidades aparentes das pastilhas sinterizadas em diversas temperaturas, que foram medidas em um porosímetro de mercúrio, com um erro de 4%. A densidade teórica do cristal de BaTiO_3 é 6,08. As pastilhas obtidas pelo método sol-gel alcançaram densidades mais próximas da teórica (95%) e as obtidas por secagem hipercrítica ficaram ainda muito porosas, mesmo depois da sinterização.

Tabela XII - Variação da densidade aparente com a temperatura de sinterização

densidade (g/cm^3)				
Método T°C	1	2	3	4
100	3.7	2.6	3.5	3.3
1100	3.9	2.8	3.7	3.5
1200	4.2	3.0	4.0	3.8
1300	4.5	3.3	4.3	4.0
1350	5.8	4.2	5.6	5.2

Fizemos a seguir medidas de capacitância nas pastilhas em uma Ponte de Capacitância da General Radio 1615-A, pertencente ao nosso laboratório. Depositamos eletrodos de ouro nas pastilhas que foram depois anexadas a ponte e colocadas em um forno para medidas em função da temperatura. As que foram sinterizadas a temperaturas mais baixas ($< 1200^{\circ}\text{C}$) ficaram muito porosas e não apresentaram picos de constante dielétrica em nenhuma temperatura.

As Figuras a seguir mostram a evolução da constante dielétrica dos diversos pós para várias temperaturas de sinterização. Os pós obtidos pelo método sol-gel, que possuem grãos menores, foram desaglomerados através de moinho de bola e de ultrassom e apresentaram constante dielétrica alta a temperatura ambiente (Figura 29). Com o aumento da temperatura de sinterização, os grãos cresceram até por volta de $1\mu\text{m}$, e foi quando conseguimos o valor mais alto desta constante (≈ 4000) a temperatura ambiente. Quando deixamos a amostra por um tempo maior a 1350°C , os grãos cresceram até alcançarem um tamanho entre 2.0 e $4.0\mu\text{m}$ (tratamento térmico durante 5 horas) e a constante dielétrica caiu para 2000 a temperatura ambiente.

Figura 29 - $\epsilon \times T$ de pastilhas obtidas pelo método sol-gel

sinterizadas a 1350°C durante: a)2h b)3h c)5h

Com o aumento do tempo de sinterização a temperatura de transição sofreu um deslocamento para a esquerda.

Algumas pastilhas foram prensadas sem sofrerem desaglomeração de nenhuma espécie. Neste caso, o pico da constante dielétrica ficou mais baixo e mais largo, levando a crer que elas foram formadas por partículas de vários tamanhos e com temperaturas de Curie diferentes (Figura 30). A Figura 30a mostra o fator de dissipação em função da temperatura das amostras acima citadas.

Figura 30 - $\epsilon \times T$ de pastilhas sinterizadas durante 2h a

temperaturas de:

a - 1200°C b - 1300°C c - 1350°C

(a) Fator de dissipação em função da temperatura

As pastilhas preparadas com os pós obtidos através de secagem hiper crítica ficaram muito porosas e a constante dielétrica ficou relativamente baixa tanto a temperatura ambiente como na temperatura de transição (Figura 31).

Figura 31 - $\epsilon' \times T$ para diferentes temperaturas de sinterização (2h)

a - 1300°C b - 1350°C (secagem hiper crítica)

As pastilhas preparadas com os pós obtidos através da precipitação do sol (Figura 32) reagiram de maneira bem parecida com as feitas com o pó comercial da Solvay (Figura 33), sendo que o valor da constante dielétrica é mais baixo no ponto de Curie, por não conter dopantes. Os grãos destas pastilhas são bem maiores do que as obtidas pelo método sol gel.

Em todas as amostras preparadas com metais alcóxidos obtivemos a temperatura de transição variando entre 128 e 131° C. Segundo Johnson⁽¹³⁰⁾, isso mostra o grau de pureza da cerâmica, que se compara com cristais puros de BaTiO₃.

Figura 32 - $\epsilon'' \times T$ para diferentes temperaturas de sinterização (2h)
a - 1300°C b - 1350°C (precipitação do sol)

Figura 33 - $\epsilon'' \times T$ para diferentes temperaturas de sinterização (2h)
a - 1350°C b - 1300°C c - 1200 (Solvay)

3.5. Conclusão

Neste trabalho foi observado a dependência da constante dielétrica com o tamanho de grão que alcançou o seu valor máximo para grãos de aproximadamente $1\mu\text{m}$ de diâmetro. Para diâmetros com valores distantes de $1\mu\text{m}$ a constante dielétrica diminuiu, de acordo com os resultados de Brandmayr⁽¹⁵⁹⁾.

Segundo alguns autores⁽¹³³⁻¹³⁶⁾, o aumento inicial da constante dielétrica quando as partículas começam a crescer pode ser atribuída a um aumento na perfeição de cristal e uma relaxação das tensões internas devido as condições iniciais de sinterização. Quando o grão atinge valores em torno de $1.0\mu\text{m}$, os domínios de 90° ainda não estão formados e o material permanece tensionado, fazendo com que a constante dielétrica alcance valores de até 4000 a temperatura ambiente. O declínio do valor máximo da constante dielétrica pode ser atribuído ao pleno preenchimento das propriedades ferroelétricas com o aumento do tamanho de grão que permite o desenvolvimento de domínios de 90° com uma constante dielétrica baixa na direção do eixo c. Isto tende a aliviar as tensões e a constante dielétrica a temperatura ambiente fica entre 1500 e 1900. O comportamento da região do ponto de Curie, onde a anisotropia é minimizada, é diferente e obtem-se valores mais altos de ϵ para grãos maiores.

Este trabalho de preparação de pós cerâmicos de BaTiO_3 pelo processo sol-gel foi pioneiro no Brasil, e original quanto forma de obtenção e comparação dos três tipos de pós obtidos através dos mesmos percursos. Todos trabalho foi realizado em condições não ideais, com falta de equipamentos adequados, não sendo possível uma

total otimização dos resultados, que poderá ser realizada futuramente.

Apesar das dificuldades encontradas, foi possível preparar pós ultrafinos, puros e com tamanho de partículas controláveis através da variação dos diversos parâmetros envolvidos, adequados para a fabricação de cerâmicas avançadas. Foi verificado também a versatilidade desses pós, pois com apenas algumas mudanças na preparação dos sóis e no tipo e tempo de tratamento térmico, suas características e propriedades físicas são mudadas de acordo com a aplicação desejada.

CAPITULO 4

Preparação de Filmes Finos de BaTiO_3 pelo Processo "Dip-coating"

4.1. Introdução

As camadas finas tem grande importância tecnológica e científica pois com apenas alguns comprimentos de onda de espessura, é possível mudar as propriedades óticas, mecânicas ou elétricas dos substratos onde estão depositados. Vários métodos são conhecidos como vaporização a vácuo, deposição eletrolítica, difusão, "sputtering", etc. O processo de mergulhamento ou "dip-coating" para deposição em substratos de vidros, cerâmicas, metais e plásticos possui propriedades que o torna, em alguns casos, mais vantajoso que os outros processos conhecidos.

Certos produtos, como camadas antirefletoras e antitérmicas já são produzidas em nível industrial devido ao baixo custo da infraestrutura necessária e da excelente qualidade das camadas.

O processo é muito simples^(111,137). Um substrato é mergulhado em uma solução contendo compostos organometálicos e depois de alguns segundos é retirado a velocidade constante. Conforme vai sendo retirado, uma película do sol adere ao substrato e se gelifica devido a hidrólise e policondensação (Figura 34). Para eliminar a água e resíduos orgânicos as camadas são tratadas termicamente a temperaturas relativamente baixas. Este tratamento térmico é responsável também pela densificação e fixação da camada ao substrato através de ligações químicas como exemplifica a Figura 35. Estas ligações $-M-O-M-$, segundo alguns autores^(54,105), podem ser formadas como resultado da

Figura 34- Processo "dip-coating"-película de sol aderida ao substrato

Figura 35- Formação de ligações químicas entre o filme e o substrato

reação dos alcóxidos e dos grupos OH^- que estão na superfície do substrato, seguido de uma desidratação com o aumento da temperatura.

As camadas obtidas por este método são de alta pureza e homogeneidade, as superfícies são lisas e uniformes e são depositadas dos dois lados do substrato ou dentro e fora de tubos de diversos diâmetros. O método é adequado para se depositar camadas compostas e de materiais com alto ponto de fusão a temperaturas bem mais baixas. Ele também é adequado para se conseguir camadas extremamente finas ($\approx 30 \text{ \AA}$) e porosas.

Neste trabalho, depois de nos dedicarmos a preparação de pós cerâmicos, partimos para a preparação de camadas finas de Titanato de Bário, que são de grande importância para a eletrônica moderna e são difíceis de serem obtidas pelas técnicas convencionais, como a condensação a vácuo. Até o momento, esta é a técnica mais utilizada para a obtenção deste tipo de filme, que possui sérios defeitos como a deficiência na estequiometria e ordem estrutural, e necessita de aparatos complicados.

4.2. Preparação das Soluções

A solução é preparada misturando-se o metal alcóxido M(OR)_n a um solvente, normalmente um álcool com o mesmo radical do composto. Se o grau de hidrólise for baixo, é necessário a adição de água, caso contrário a hidrólise ocorrerá quando a camada entrar em contato com a água existente na atmosfera.

Para se preparar camadas de boa qualidade e sem trincas, e necessário que a solução não se gelifique, permanecendo com uma viscosidade dentro de uma faixa entre 2 e 10 cp. Isso se torna possível com o controle do pH através da utilização de ácidos (HCl , HF , HN) e da

temperatura do meio ambiente (20 - 25° C). Algumas soluções são altamente sensíveis a umidade do ar, como as de Ti que precipitam quando $h > 40\%$, sendo necessário a utilização de estabilizantes como acetil-acetona.

Para a preparação de camadas compostas, é possível adicionar dopantes na forma de cloretos, nitratos e acetatos. Todas as misturas devem ser feitas sob agitação, que deve continuar por pelo menos 2 horas a fim de se obter soluções homogêneas.

O líquido preparado deve permanecer sempre bem fechado para ficar livre de impurezas e para que não ocorra reações, sendo manipulado somente dentro de uma capela fechada durante a preparação das camadas. A temperatura do ambiente deve ser mantida constante e baixa, para que a solução permaneça estável durante dias. Com a utilização de estabilizantes ela poderá durar semanas até que ocorra a gelificação.

4.3. Limpeza do Substrato

Durante o processo, a solução deve recobrir o substrato com uma fluidez adequada e se solidificar uniformemente. Para que isso ocorra, o substrato deve estar limpo e sem contaminação, e sua limpeza deve ser feita previamente. Em nosso caso, foi seguido o procedimento abaixo.

a) As lâminas são colocadas em um suporte de vidro e mergulhadas em uma solução contendo detergente especial (Extran MA01 alcalino da Merck) diluído com água durante algumas horas.

b) Cada lâmina é esfregada separadamente com algodão e enxaguada em água bidestilada.

c) Novamente são colocadas no suporte e mergulhadas em uma

solução sulfocrômica aquecida a 50°C durante 2 horas.

d) As lâminas são enxaguadas novamente em água bidestilada e mergulhadas em acetona P.A. ou isopropanol P.A. para minimizar a quantia de água presente nelas.

e) Finalmente elas são colocadas, ainda com o suporte em uma cuba coberta por um filme plástico e colocadas em uma estufa a 60°C por algumas horas até ficarem completamente secas.

Antes de serem utilizadas, estas lâminas devem ser examinadas a olho nú ou em microscópio óptico, e no caso de qualquer indício de sujeira, pó ou gordura, o processo deve ser repetido. Quando utilizamos um substrato que não esteja bem limpo, as camadas se tornam imperfeitas, apresentando manchas, bolhas ou variação na cor, como mostra a Figura 36. Existem outros métodos de limpeza de substratos, mas este foi o mais conveniente para o nosso caso.

Figura 36 - Camada depositada sobre um substrato sem limpeza correta (x 250)

4.4. Sistema "Dip-coating"

O sistema "dip-coating" (Figura 37) consiste de uma rosca de passo fino ligado a um pequeno motor encarregado de mover o substrato para baixo e para cima a uma velocidade constante. Este motor tem uma voltagem máxima de 14 V que é fornecida por uma fonte regulável de corrente contínua. Com a variação da voltagem e um sistema contendo duas roldanas de tamanhos diferentes, a velocidade de subida e descida do substrato pode variar de 2 a 36 cm/min., como é visto na Figura 38. Isto é necessário pois cada solução organometálica requer uma variação de velocidade de retirada do substrato diferente, de acordo com sua respectiva velocidade de hidrólise e policondensação. A velocidade com que se mergulha o substrato na solução não é importante.

Este sistema fica dentro de uma caixa acrílica com luvas para que se possa controlar a umidade relativa do ar, a temperatura e também para evitar a contaminação do substrato e da solução.

Para se conseguir camadas transparentes e homogêneas, a hidrólise e policondensação tem de ocorrer vagarosa e simultaneamente. O controle disso deve ser feito através da velocidade de retirada do substrato e da quantidade de água na solução ou umidade relativa do ar. Esta velocidade depende do tipo de precursor utilizado. Como exemplo temos o $\text{Ti}[\text{OC}_3\text{H}_7]_4$ que possui um grau de hidrolisação elevado e não necessita de água na solução, o que não acontece com o $\text{Si}[\text{OC}_2\text{H}_5]_4$ que necessita de água para que ocorra a hidrólise.

Os filmes gelificados podem ser secos entre 50 - 70° C tornando-se filmes secos porosos. Eles podem ser densificados ao ar ou em atmosfera controlada a temperaturas mais altas. Os valores exatos

Figura 37 -- Sistema "dip-coating"

Figura 38- Variação da velocidade de retirada com a voltagem aplicada
a - roldana pequena b - roldana grande

destes parâmetros dependem do material a ser depositado, do tipo do substrato e da resistência mecânica a ser dada a cada filme.

A espessura do filme depositado depende de vários parâmetros como a velocidade de retirada do substrato (v), o ângulo de inclinação da superfície a ser recoberta em relação a horizontal (α), da concentração (C), viscosidade (η), densidade (ρ) e tensão superficial (σ) da solução. et

O processo "dip-coating" não é limitado a deposição de uma camada apenas. Uma vez que o filme é seco, o processo pode ser repetido muitas vezes para aumentar a espessura. É possível também repetir o processo com outras soluções, o que permite obter efeitos óticos específicos com combinações adequadas de multicamadas. Como as

temperaturas de tratamento térmico são baixas e o tempo desse tratamento pode ser curto (por volta de 5 minutos), a taxa de difusão entre as várias camadas de óxidos é geralmente muito pequena. As interfaces entre as várias camadas ficam assim bem definidas.

4.5. Resultados

As camadas de BaTiO_3 produzidas pelo processo sol-gel foram feitas a partir de alcóxidos de titânio dopadas com acetato de bário. Utilizamos para o processo de deposição, lâminas de vidro de janela, lâminas para microscópio, pirex, quartzo, alumínio e platina, dependendo do tipo de caracterização a ser feita.

As camadas obtidas são transparentes, de espessura uniforme, homogêneas, muito aderentes e resistentes a ação do tempo. A homogeneidade foi verificada a olho nú e em microscópio ótico. Não foi possível fazer medidas de aderência, porque essas camadas se comportam como se fizessem parte do substrato. Camadas feitas a três anos e deixadas sob a ação do tempo não sofreram nenhuma alteração na qualidade. Alguns substratos de quartzo foram cobertos com camadas de BaTiO_3 de 200nm de espessura. Estas amostras foram imersas em soluções 1% de HCl , HN , H_2SO_4 , NHO_3 e NH_4OH . Todos os filmes densificados a temperatura acima ou igual a 700°C tiveram boa resistência a ácido mas não a amônia. Filmes não densificados totalmente sofreram alguns danos e filmes secos apenas ao ar foram totalmente destruídos.

A cristalização desses filmes não implicou na variação das propriedades óticas e ocorreu sem trincas ou outros defeitos. A reprodutibilidade do processo a fim de se conseguir filmes perfeitos e de espessura definida dependeu apenas do controle dos parâmetros

envolvidos, cuja tolerância ficou dentro da faixa de erro dos equipamentos utilizados para caracterização.

4.5.1. Camadas de BaTiO_3

Para obtermos camadas de BaTiO_3 , as soluções foram preparadas diluindo-se tetraisopropil-ortotitanato em isopropanol sob agitação a temperatura ambiente. Acetato de Bário foi dissolvido em água e adicionado ainda sob agitação. A razão molar $[\text{Ti}]/[\text{Ba}]$ foi sempre igual a 1. Para evitar a precipitação e manter a viscosidade baixa por um determinado tempo, utilizamos acetil acetona e ácido acético. As medidas de viscosidade foram feitas em um viscosímetro rotatório Rheotst 2 da M.L.W. e como não houve qualquer variação da mesma com o cisalhamento, consideramos o sol como um líquido Newtoniano. A solução foi mantida nestas condições por duas horas e depois protegida com um filme plástico semipermeável para não permitir a absorção da umidade do ar e evaporação do solvente.

Foram preparadas soluções com concentrações diferentes de titanato de bário a fim de se determinar a variação da viscosidade, pH e tempo de gelificação como mostram a Figura 39 e a Tabela XIII. Obtivemos camadas perfeitas para viscosidades entre 2.0 e 8.0 cp. Acima de 9.0 cp as camadas se trincaram durante o tratamento térmico. Para pH abaixo de 2.0 a solução não se gelificou e não ocorreu a formação da camada. Para $2.0 < \text{pH} < 3.0$ não obtivemos camadas homogêneas e para $\text{pH} > 9.0$ ocorreu a precipitação da solução.

Os substratos foram mergulhados na solução onde permaneceram por 60 s e foram retirados a uma velocidade que variou de 6 a 30 cm/min. Foram secos a temperatura ambiente por 5 minutos e sofreram tratamento térmico entre 100 e 700° C durante 10 minutos.

Tabela XIII - Características das soluções de titanato de bário para várias concentrações

Solução	C(g/cm ³)	pH	η(cp)	tempo de gelificação(h)	densidade
I	30.7	3.8	2.5	70	1.07
II	32.2	3.8	2.8	62	0.98
III	39.7	3.9	2.9	44	0.89
IV	46.6	3.9	3.1	36	0.76

Figura 39- Viscosidade em função do tempo para soluções com diversas concentrações. (ver tabela XIII)

4.5.2. Concentração de Óxido na Solução

Em geral a solução utilizada para a preparação de camadas finas é muito diluída. Para as camadas de BaTiO_3 a concentração máxima de óxido que pode ser utilizada foi de 50 g/l para velocidade de retirada igual a 25 cm/min, pois acima deste valor elas ficaram inomogêneas e para valores próximos de 80 g/l elas se trincaram e desgrudaram do substrato. Se o tempo de secagem a temperatura ambiente for aumentado, torna-se possível a obtenção de camadas a partir de soluções com concentrações até 90 g/l a velocidade de retirada igual a 25 cm/min. A Tabela XIV mostra os valores de concentrações de BaTiO_3 e as respectivas espessuras das camadas a uma velocidade de retirada de 10 cm/min e $T = 500^\circ \text{C}$ durante 10 minutos.

Tabela XIV - Variação da espessura com a concentração para camadas de BaTiO_3 a uma viscosidade de 4.0 cp.

C (g/l)	20	30.7	32.2	39.7	46.6	62.3
η_0 (cp)	2.1	2.5	2.8	2.9	3.1	3.5
d (nm)	28	42	45	57	70	95

4.5.3. Medidas de Espessura e Índice de Refração

Para obtermos as espessuras das camadas, fizemos medidas em um interferômetro de Fizeau construído em nosso laboratório⁽¹³⁸⁾. A vantagem desse método, é a possibilidade de se obter espessuras de pontos específicos no filme. A Figura 40 mostra um esquema desse tipo

Figura 40 - Esquema de um interferômetro de Fizeau

Figura 41 - Esquema de uma amostra preparada para medidas de espessura

Figura 42 - Substrato preparado para medidas de espessura - visão frontal da fenda.

de interferômetro. As placas utilizadas devem ser planas e uma delas deve ser coberta com um filme semitransparente e altamente refletor. A superfície do substrato deve ser coberta com uma camada a ser medida, deixando-se uma fenda descoberta de superfície (Figura 41). Esta fenda deve ser feita logo após a deposição, antes do tratamento térmico e sem arranhar o substrato (Figura 42). Este é então coberto com um filme opaco altamente refletor (usamos alumínio). Colocando-se as duas placas em contato com um pequeno ângulo de abertura, permite-se formar um filme de ar de espessura igual a alguns comprimentos de onda entre elas. Quando o sistema é iluminado por uma luz monocromática (usamos luz de mercúrio $\lambda_{Hg} = 5461 \text{ \AA}$) as franjas de Fizeau são observadas na forma de estreitas linhas escuras, vistas através de um microscópio acoplado com aumento de 20 vezes. Estas franjas contornam regiões de espessuras constantes entre as duas superfícies e estão separadas por múltiplos inteiros do comprimento de onda da luz incidente. Assim, a espessura do filme é obtida medindo-se o deslocamento ϵ/D das franjas dentro da fenda, diretamente no interferômetro. O erro de medida variou de 5 a 10 %. A espessura pode ser calculada utilizando a seguinte equação:

$$t = (K + \epsilon/D) \frac{\lambda}{2} \quad (13)$$

onde K é um número inteiro.

Para que essa fórmula seja utilizada, é necessário saber a espessura aproximada da camada ou calcular o valor de K. Isso foi feito através de medidas em microscópio eletrônico de varredura ou através de cálculos em espectros de transmissão e reflexão⁽¹³⁹⁾, juntamente com os respectivos índices de refração.

Com este método, verificamos a variação da espessura de várias camadas óxidas sobre toda a superfície do substrato. As medidas foram feitas ponto a ponto e notamos variações significativas apenas nas bordas do substrato, onde as camadas não se apresentam homogêneas (Figura 43). Fora isso, a espessura teve uma variação de aproximadamente 5 %, dentro da expectativa de erro.

Figura 43 - Microfotografia da borda de uma camada de BaTiO_3
(x 250)

Medimos também, as espessuras dos filmes em função de parâmetros como velocidade de retirada do substrato, viscosidade, concentração e temperatura de tratamento térmico.

Para as medidas de índice de refração das lâminas, usamos um refratômetro de Abbe onde fizemos medidas diretas a luz do sol. Para as camadas finas obtivemos espectros de transmissão ótica a incidência normal das amostras num espectrofotômetro Cary 17. Para uma camada fina sem absorção, de espessura t e índice de refração $n_1(\lambda)$ depositado sobre um substrato de índice de refração $n_2(\lambda)$ e medido num meio de índice de refração $n_0(\lambda)$, a transmitância T' é dada por⁽¹⁰⁴⁾:

$$T' = 1 - R' \quad (14)$$

$$T' = 1 - \frac{p_1^2 + p_2^2 - 2 p_1 p_2 \cos \delta}{1 + p_1^2 p_2^2 - 2 p_1 p_2 \cos \delta} \quad (15)$$

com

$$\delta = \frac{2 \pi n_1}{\lambda} \cdot 2 d \cos \theta \quad (16)$$

$$p_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad (17)$$

$$p_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (18)$$

onde δ é a diferença de fase entre dois raios consecutivos refletidos dentro do filme, p_1 e p_2 são os coeficientes de reflexão, λ o comprimento de onda e θ o ângulo de incidência. p_1^2 é a refletância da interface e

p_2^2 a refletância da interface camada-vidro.

Como neste caso existe um filme depositado sobre cada superfície do substrato, a transmitância total é dada por⁽¹⁰⁴⁾:

$$T = \frac{T'}{(2 - T')} \quad (19)$$

Os valores de $n_1(\lambda)$ podem ser obtidos conhecendo-se os valores de $n_0 = 1$ (ar), $n_2(\lambda)$, θ e a espessura t que foi obtida através do interferômetro de Fizeau. Estas relações são válidas somente para um conjunto filme-suporte transparente, isto é, que não apresentam nenhuma absorção.

Para filmes mais espessos, onde notamos interferências no espectro de reflexão, calculamos diretamente os valores do índice de refração e espessura, usando as equações a seguir:

Para $n_1 > n_2$:

A reflexão é máxima quando $\cos \delta = -1$, então:

$$R_{\max} = \left(\frac{n_1^2 - n_2 n_0}{n_1^2 + n_2 n_0} \right)^2 \quad (20)$$

A espessura da camada é determinada pela equação:

$$t = K \frac{\lambda}{4n_1} \quad (21)$$

para $n_1 < n_2$ a interferência se dá para reflexão mínima e a fórmula da

espessura é a mesma.

A Figura 44 mostra alguns exemplos de espectros de transmissão de camadas depositadas em um substrato de vidro ($n_1 = 1.41$).

Figura 44- Espectro de transmissão de camadas de BaTiO_3 depositadas dos dois lados do substrato
a) lâmina de pirex
b) lâmina acima coberta dos dois lados com camadas de 300nm e $n=2.0$
c) ídem para camadas de 30nm.

4.5.4. Evolução das Camadas com o Tratamento Térmico

Uma camada seca a temperatura ambiente é amorfa, muito porosa e possui índice de refração menor do que depois de densificada. Durante o tratamento térmico ocorre a redução da espessura e um aumento do índice de refração, pois este fica livre de materiais orgânicos e se densifica. A espessura diminui gradativamente até um valor mínimo que ocorre quando o índice de refração se torna máximo.

O índice de refração é então sensível a densificação, pois depende da densidade do material que está ligada à porosidade do mesmo. Esta relação foi descrita por Yoldas⁽⁴⁵⁾ da seguinte forma:

$$\frac{(n_p^2 - 1)}{(n^2 - 1)} = \frac{d_p}{d} \quad (22)$$

onde n e d são o índice de refração e a densidade do material densificado e n_p e d_p o índice de refração e a densidade do material poroso. Esta equação foi também escrita em função da porosidade como:

$$\frac{(n_p^2 - 1)}{(n^2 - 1)} = 1 - \frac{P}{100} \quad (23)$$

onde P é a porosidade em porcentagem do material.

A maior aplicação desta propriedade é a utilização de camadas porosas como superfícies antirefletoras^(10,11) em materiais com índices de refração baixos. Por exemplo, para se conseguir uma camada antirefletora em uma lâmina com índice de refração 1.52 precisamos de uma camada tal que $n=1.23$. Esse índice só pode ser conseguido através de camadas porosas de SiO_2 e

Al_2O_3 ⁽⁴⁵⁾. É necessário apenas que o poro seja menor que o comprimento de onda da luz e que a distribuição dos poros seja homogênea para não afetar a transmissão de luz e causar espalhamento.

A Figura 45 mostra uma comparação da variação do índice de refração de camadas de BaTiO_3 com a porosidade obtida através da equação (23) e as obtidas experimentalmente.

Figura 45 - Variação do índice de refração com a porosidade de camadas de BaTiO_3

— — — — — curva obtida através da equação (23)

• — pontos obtidos pelo método BET

A Figura 46 mostra a evolução da espessura e do índice de refração em função da temperatura para camadas feitas em substrato de

quartzo. Conforme a espessura diminui o índice de refração aumenta, sem entretanto alcançarem os seus valores limites para tratamentos térmicos durando 10 minutos. Aumentamos então o tempo de tratamento térmico e chegamos aos valores limites ($n = 2.45$ e $t = 80$ nm) depois de manter a camada por 1h30 min a 700°C (Figura 47).

Figura 46- Variação da espessura e do índice de refração em função da temperatura para camadas de BaTiO_3 ($t=10\text{min.}$)

Figura 47- Variação da espessura e do índice de refração em função do tempo de tratamento térmico para camadas de BaTiO_3 ($T=700^{\circ}\text{C}$)

A Figura 48a mostra uma micrografia de uma camada porosa de BaTiO_3 que sofreu tratamento térmico de 200°C por 10 minutos. A Figura 48b mostra a foto da camada sobre um substrato de pirex, densificada a 600°C , cuja estrutura dos grãos é fina e regular sem trincas ou defeitos. A Figura 48c mostra a vista de perfil desta mesma camada. A Figura 49 mostra uma camada mais espessa ($t \approx 500\text{nm}$) depositada sobre um substrato de platina, cujo tratamento térmico foi de 800°C durante 2 horas, e que sofreu tratamento químico antes da micrografia. A Figura 50 mostra uma camada também sobre platina, tratada a 900°C durante 2 horas, onde observamos o seu descolamento do substrato devido ao crescimento dos grãos.

Figura 48- a) Microfotografia de uma camada porosa de BaTiO_3 que sofreu tratamento térmico de 200°C por 10 minutos.

Figura 48 b) Microfotografia de uma camada de BaTiO₃ densificada a 600°C por 10 minutos.

Figura 48c) perfil de uma camada de BaTiO₃ densificada a 600°C durante 10 minutos

Figura 49- Camada de BaTiO₃ depositada sobre um substrato de platina densificada a 800°C durante 2 horas.
(t = 350 nm)

Figura 50- Camada de BaTiO₃ depositada sobre um substrato de platina densificada a 900°C durante 2 horas

4.5.5. Variação da Espessura com os Parâmetros mais Importantes

Como foi mostrado anteriormente, a espessura das camadas varia com diversos parâmetros. A variação com o número de camadas foi linear (Figura 51) e foi possível depositar até 10 camadas sem problemas quanto a qualidade. A variação da velocidade e da viscosidade também causam mudanças na espessura, como mostram as Figuras 52 e 53.

Figura 51- Variação da espessura com o número de camadas de BaTiO_3 depositadas ($v=10\text{cm/min}$ $\eta=2.5\text{cp}$)
($T=500^\circ\text{C}$ durante 10 min.)

Figura 52- Variação da espessura de camadas de BaTiO₃ com a velocidade de ascensão do substrato ($\eta=2.1 \text{ cp}$ - $T=500^\circ\text{C}$)

Figura 53- Variação da espessura de camadas de BaTiO₃ com a viscosidade da solução ($v=10 \text{ cm/min}$ - $T=500^\circ\text{C}$)

Alguns modelos teóricos hidrodinâmicos tem sido propostos para camadas, partindo da teoria clássica de Landau-Levich⁽¹⁰⁸⁾ para líquidos viscosos ideais. O problema consiste em estimar a espessura do filme líquido que adere ao substrato quando ele é retirado da solução a velocidade constante. Landau e Levich partiram da equação de Navier-Stokes:

$$\frac{\sigma}{\rho} \frac{d^3 t}{dx^3} - g - \frac{\eta}{\rho} \frac{dv^2}{dy^2} = 0 \quad (24)$$

onde t é a espessura, v a velocidade de retirada do substrato, g a aceleração da gravidade, σ a tensão superficial, ρ a densidade e η a viscosidade da solução. A integração numérica desta equação para líquidos viscosos cujos números capilares são baixos, levou à seguinte equação:

$$t = 0,944 \left(\frac{\eta V}{\rho g} \right)^{1/2} \left(\frac{\eta V}{\sigma} \right)^{1/6} \quad (25)$$

Vários outros trabalhos discutem este problema⁽¹⁰⁹⁻¹¹³⁾, tanto para soluções com números capilares baixos como para altos. Yang et al⁽¹¹⁴⁾, que estudaram camadas poliméricas, chegaram a uma equação para a espessura do filme sólido, também a partir da equação de Navier-Stokes, que é mostrada a seguir:

$$t = J \frac{\rho_s}{\rho_p} \left(\frac{\eta - \eta_s}{\eta_0} \right)^{0,84} \left(\frac{\eta V}{g \rho_s} \right)^{1/2} \quad (26)$$

onde J é uma constante relacionada com o fluxo, ρ_s e η_s a densidade e viscosidade do solvente, ρ_p a densidade do polímero e η a viscosidade da

solução. A viscosidade η_0 é obtida graficamente através da relação empírica⁽¹⁴⁹⁾:

$$\eta - \eta_s = \eta_0 C_p^\alpha \quad (27)$$

onde C_p é a concentração do polímero e α é um parâmetro que depende da solução utilizada.

Strawbridge e James^(115,116) chegaram a uma equação para espessuras de filmes densificados de SiO_2 obtidos pelo processo sol-gel, a partir da teoria de Yang et al:

$$t = J \left(\frac{\rho - \rho_s}{\rho_p - \rho_s} \right) \left[\frac{\eta V}{\rho g} \right]^{1/2} \quad (28)$$

Como conseguimos uma variação muito grande de parâmetros utilizando diversos tipos de camadas, inclusive compostas, tentamos verificar a validade destas equações para estas camadas. Pelos gráficos obtidos, conseguimos verificar que para todos os tipos de camadas, inclusive as de BaTiO_3 :

$$t \propto v^x \quad \text{onde } 0.5 < x < 1.5$$

$$t \propto (N_{ca})^{1/6} \quad (29)$$

$$t \propto \eta^{1/2}$$

Observamos então que x depende da concentração do óxido e no caso das camadas compostas, da razão molar dos elementos utilizados.

Isto talvez se deva ao fato de que para uma determinada concentração de óxido em solução, vamos ter uma viscosidade inicial que irá aumentar com o tempo. Então pode ocorrer que duas soluções com concentrações diferentes num exato momento terão viscosidades iguais. Nas equações acima deduzidas, nunca se leva em consideração este fato.

Foi possível então obter uma equação para cada tipo de solução, como a de Strawbridge e James, onde fixamos J e x de acordo com a concentração e tipo de solução utilizada:

$$t = J \left(\frac{P - P_s}{\rho_p - \rho_s} \right) \left(\frac{\eta}{\rho g} \right)^{1/2} \cdot V^x \quad (30)$$

Existe muita contradição na literatura consultada, no que diz respeito a variação da espessura com os vários parâmetros envolvidos no processo de mergulhamento. Esta análise é uma tarefa minuciosa e demorada, que requer equipamentos mais sensíveis e que poderá ser realizada com mais rigor em trabalhos futuros.

4.6. Conclusão

A preparação de filmes finos óxidos através de metais alcóxidos pelo processo de mergulhamento foi pioneiro no Brasil⁽¹⁵⁵⁾ e o equipamento utilizado para este fim foi desenvolvido e testado em nossos laboratórios.

Foi possível depositar diversos tipos de filmes finos homogêneos, amorfos ou cristalinos, de espessuras uniformes, puros e com reprodutibilidade muito boa (dentro do erro de medida de 5%). Após a adaptação do equipamento e dos parâmetros envolvidos, onde foram

preparados vários tipos de filmes amorfos e cristalinos, o trabalho se concentrou na preparação de filmes finos cristalinos de BaTiO_3 e o controle da espessura foi feito através da variação de parâmetros como concentração, viscosidade, velocidade de retirada do substrato da solução e da temperatura de tratamento térmico.

A cristalização desse tipo de filme ocorreu por volta de 450°C e a estrutura observada foi a tetragonal, semelhante aos pós cerâmicos. Abaixo desta temperatura o filme permaneceu amorfo. Camadas retiradas de vários tipos de substratos apresentaram o mesmo tipo de estrutura. O filme não apresentou propriedades ferroelétricas quando tratado termicamente a 700°C , devido ao pequeno valor dos tamanhos dos grãos (30nm), em concordância com trabalhos de outros autores⁽¹⁴⁰⁻¹⁴²⁾. Depois de tratado durante duas horas a 800°C foi possível obter tamanho suficiente de grão (80nm) para que apresentassem essa propriedade. O filme foi submetido a uma voltagem de 10^5V/cm . A constante dielétrica de uma camada de 350nm de espessura foi de 90 ± 20 (frequência de 10 KHz) a temperatura ambiente. Para temperaturas mais altas, o filme se torna opaco e irregular, chegando a se soltar do substrato, devido ao crescimento dos grãos.

Os resultados aqui apresentados podem ser aprimorados através da utilização de locais de trabalhos especiais como salas limpas, livres de poeira e de variação de temperatura e umidade relativa do ar. É possível também se obter mais informações sobre os filmes através de equipamentos mais sensíveis e adequados para medições em amostras extremamente finas. Este trabalho poderá ser realizado futuramente com a chegada dos equipamentos necessários.

Capítulo 5

Considerações Gerais

Os processos de obtenção de novos materiais como cerâmicas avançadas, filmes finos, vidros especiais e fibras vem se desenvolvendo rapidamente a nível mundial, permitindo a substituição com vantagens de materiais tradicionais e abrindo caminho para grandes avanços tecnológicos. A importância destes novos processos químicos é indiscutível e pode ser medida pelo mercado crescente e pelos recursos que os países mais desenvolvidos investem neste tipo de pesquisa e desenvolvimento.

O Brasil ainda se encontra em uma situação bastante desfavorável em relação as nações mais adiantadas devido a atual situação econômica que provocou uma grande falta de recursos para a pesquisa. São poucas as instituições no país que dispõe de capacitação adequada para o avanço tecnológico e científico na área de novos materiais, apesar de nos últimos anos vários setores de centros de pesquisas e desenvolvimento e órgãos governamentais de planejamento estarem juntando esforços a fim de promover o desenvolvimento desta área.

O processo sol-gel vem se destacando entre os processos químicos conhecidos devido a sua versatilidade que permite a fabricação de

diversos tipos de produtos amorfos ou cristalinos, porosos ou densificados. Devido a grande variedade de novas composições possíveis na produção destes produtos, um leque de opções se abre de tal maneira que fica muito difícil enumerar todas as propriedades e características que ainda podem ser obtidas e estudadas.

Várias etapas do processo como gelificação e densificação, e a química envolvida na formação de óxidos simples como SiO_2 , TiO_2 e Al_2O_3 foram estudadas pelos diversos autores já citados, o que não é o caso dos materiais compostos cujo processo é mais complexo e ainda não muito conhecido. Outros aspectos que estão sendo abordados em trabalhos recentes são os estudos das propriedades físicas dos aerogéis que possuem características de fractais, a utilização dos pós obtidos pelo processo sol-gel para verificação dos modelos teóricos de sinterização, por possuírem características próximas dos pós ideais. O estudo da estrutura e propriedades de filmes muito finos, difíceis de serem observadas por necessitarem de técnicas muito apuradas se torna um dos pontos mais importantes para trabalhos futuros.

APÊNDICE

Durante o processo de desenvolvimento da infraestrutura necessária para o aproveitamento da técnica "dip-coating" e adaptação dos parâmetros, produzimos diversas camadas óxidas simples e compostas com interessantes propriedades óticas. Entre elas destacamos as camadas de TiO_2 , SiO_2 e camadas coloridas de $\text{TiO}_2\text{:CeO}_2$, $\text{SiO}_2\text{:MO}_2$ onde $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$ e Nd (153-157).

1 - Camadas de TiO_2 e SiO_2

As soluções alcóxidas de titânio foram preparadas misturando-se tetraisopropil ortotitanato [$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$] e isopropanol, cuja razão de volume é previamente fixada, dependendo das características da camada que se deseja obter (transparência, homogeneidade e espessura definida). A solução é misturada a temperatura ambiente durante aproximadamente duas horas, permanecendo estável durante meses para umidade relativa do ar menor que 40%. A gelificação não ocorre devido a falta de água para a hidrólise. Por causa disso, a viscosidade quase não se altera, permanecendo entre 2 e 4 cp, que é a faixa ideal para a obtenção de camadas homogêneas. Os resultados mostrados a seguir foram obtidos sem a adição de aditivos químicos. A concentração máxima do óxido de titânio utilizada foi de 20g/l para $v=6\text{cm/min}$. Acima deste valor elas ficaram inomogêneas e acima de 60g/l se trincaram.

As lâminas foram mergulhadas na solução a temperatura ambiente e após 60 segundos foram retiradas a velocidade constante que variou de 1 a 8cm/min. Para velocidades por volta de 7cm/min. as camadas já se tornaram inhomogênea. Estipulamos então como 6cm/min. uma velocidade segura para a obtenção de camadas homogêneas e uniformes. Após a retirada, as lâminas foram deixadas ao ar ambiente por 30 minutos para permitir a evaporação do álcool e depois foram colocadas em forno elétrico por 10 minutos na temperatura desejada. A espessura máxima obtida para uma deposição foi de aproximadamente 50 nm. A Figura 54 mostra o perfil de uma camada de TiO_2 densificada a 400°C e a Figura 55 mostra o espectro de transmissão de várias camadas de TiO_2 . A cristalização destas camadas ocorreu a 350°C .

Figura 54- Perfil de uma camada de TiO_2 densificada a 400°C

Figura 55 - Espectro de transmissão de camadas de TiO_2
depositadas dos dois lados de um substrato de vidro

O processo de deposição de camadas de SiO_2 é idêntico ao das de TiO_2 , sendo que neste caso temos que mudar a velocidade de retirada e adicionar água a solução para acelerar a hidrólise. A solução foi preparada usando-se TEOS ou $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$, etanol, água e HCl em proporções pré determinadas.

Na literatura foi definido r tal que $r = \text{mol água/mol TEOS}$. Verificamos que aumentando-se o valor de r , a viscosidade tende a aumentar até um valor limite de $r \approx 4$, onde apesar de se colocar mais água, a taxa de hidrólise não aumenta porque a solução já está saturada. Após serem misturadas, as soluções foram deixadas em repouso para alcançarem a viscosidade desejada, que varia com o tempo de acordo com a Figura 56. O comportamento geral das soluções

organometálico/alcool/água é sempre similar. A viscosidade cresce inicialmente de maneira lenta devido a formação de pequenos aglomerados, que se agregam entre si para formarem a rede inteira. A partir daí, a viscosidade aumenta rapidamente. A faixa ideal de viscosidade para se obter camadas homogêneas de SiO_2 ficou entre 2.0 - 6.0 cp.

Figura 56 - Variação da viscosidade com o tempo para soluções com diversas concentrações

(a) $c = 350 \text{ g/l}$ (b) $c = 250 \text{ g/l}$ (c) $c = 150 \text{ g/l}$ (d) $c = 80 \text{ g/l}$

A velocidade de retirada da solução variou de 25 a 110mm/min e as camadas foram deixadas a temperatura ambiente por 24 horas, para depois serem densificadas. As camadas se tornaram inomogêneas para velocidades acima de 110mm/min. Tentamos obter camadas bem mais espessas neste caso, aumentando a concentração da solução até 200 g/l e por isso elas se tornaram bem mais sensíveis às tensões internas. A Figura 57 mostra uma camada que sofreu tratamento térmico após 30 minutos de secagem ao ar livre. As tensões internas foram bem maiores do que as que sofreram o tratamento após 12 h de secagem (Figura 58), devido a grande quantia de material orgânico e água ainda presente. Após secagem de 24 h não presenciamos trincas.

Figura 57 - Microfotografia de uma camada de SiO_2 que sofreu tratamento térmico 30 minutos após a deposição

Figura 58 - Microfotografia de uma camada de SiO_2 que sofreu tratamento térmico 12 horas após a deposição

Outro caminho utilizado para as camadas ficarem mais resistentes, foi a utilização de dopantes como Ti, Co, Cr, Mg, etc, adicionados na solução numa proporção de 5% em volume. O índice de refração sofreu uma alteração mínima (5%) e as camadas puderam ser secas imediatamente sem qualquer prejuízo da qualidade ótica.

2 - Camadas de SiO_2 : TiO_2 e Multicamadas $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

Misturamos tetraisopropil ortotitanato dissolvido em isopropanol com tetraetoxi-ortosilicato dissolvido em etanol, água e HCl para obtermos um sol composto contendo silício e titânio, cuja vantagem é a possibilidade de se obter camadas compostas de $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ com índice de refração variando de acordo com a proporção dos óxidos na solução. A Figura 59 mostra a ampla variação do índice de refração (1.3 a 2.1) que foi possível conseguir, com a utilização desse sóis a uma temperatura de tratamento térmico de 400°C . Aumentando esta temperatura para 500°C durante 30 minutos, o índice de refração alcança o valor de 2,3. Este processo se torna muito prático devido a linearidade da função, facilitando a escolha do índice de refração desejado.

Figura 59- Variação do índice de refração com a proporção TiO_2 : SiO_2 na solução - Tratamento térmico de 400°C durante 15 minutos

Estas camadas podem ser utilizadas como antirefletoras em células solares de silício. Brinker e Harrington⁽⁴⁷⁾ depositaram camadas antirefletoras ($n=2.0$) de $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ nestas células pelo método de rotação, contendo 70% de TiO_2 para tratamento térmico de 450°C e 90% de TiO_2 para tratamento térmico de 350°C . Como a durabilidade aumenta com a quantia de TiO_2 , a segunda composição foi considerada mais adequada. No nosso caso, utilizando o método "dip-coating" com temperatura de tratamento térmico igual a 350°C , camadas com $n = 2.0$ continham 85% de TiO_2 . Outra aplicação interessante par esse tipo de camada, é a produção de guias de ondas planas e do tipo lente obtidas por Hewak e Lit⁽¹⁵²⁾, que utilizaram um microprocessador para isso.

A utilização de multicamadas do tipo $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ também é possível através deste método. A maior dificuldade encontrada foi a não adesão dos filmes de SiO_2 sobre os de TiO_2 . Resolvemos este problema dopando a solução alcóxida de silício com 2-4 % de TiO_2 , que passou a aderir completamente sobre a camada já depositada de TiO_2 , e que produziu uma alteração muito pequena no índice de refração (4 %) sem qualquer prejuízo para o produto final. A possibilidade de obtenção de filtros óticos é muito grande, com a variação dessas camadas e suas respectivas espessuras.

REFERÊNCIAS

- (1) J. Zarzycki, M. Prassas e J. Phalippou - J. Mat. Science 17 (1982) 3371.
- (2) F. Orgaz e M. P. Corral - Procédes sol-gel, Proceeding CNRS (France) Greco 93 (1987) 1.2.
- (3) J. Livage e J. Lemerle - Ann. Rev. Mater. Sci. 12 (1982) 103.
- (4) R. K. Iler - The Chemistry of Silica, J. Wiley, New York (1979).
- (5) D. Partlow e B. E. J. Yoldas - J. Non Cryst. Solids 46 (1981) 153.
- (6) E. M. Rabinovich - J. Non Cryst. Solids 71 (1985) 187.
- (7) J. Zarzycki - Glass: Science and Tecnology, vol 2, eds. D.R. Uhlmann e N. J. Kreidl (Academic Press, New York) - cap. 7 (1984).
- (8) D. M. Roy - Tese, Universidade de Pensilvania (1952).
- (9) D. M. Roy, R. Roy e E. F. Osborn - Am. J. Sci. 251 (1953) 337.
- (10) W. Geffcken e E. Berger - D. R. P. 736 (1943)411.
- (11) R. Roy - J. Am. Cer. Soc. 39(1956)145.
- (12) R. Roy - J. Am. Cer. Soc. 52(1969)344.
- (13) W.C. Luth e C. O. Ingamells - Am. Mineral 50(1965)255.
- (14) G. J. McCarthy, R. Roy e J. M. McKay - J. Am. Ceram. Soc. 54(1971)637.
- (15) H. Dislich - Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10(1971)363.
- (16) K. Fuji e Y. Ishido - Yogyo Kyokaishi 73(1965)113.
- (17) W. L. Konijnendijk e H. Groenendijk - Klei Keram. 22(1972)7.
- (18) R. D. Shoup - Em "Colloid and Interface Science" 3(1976)63 Academic Press - N.Y.
- (19) K. Kamiya, S. Sakka e I. Yamanaka - 10º Int. Congr. Glass 13(1974)44.
- (20) S. P. Mukherjee et all - J. Mater. Sci. 11(1976)341.

- (21) E. Wainer - Patente Alemã (1968).
- (22) G. Wintel - Patente Japonesa (1968).
- (23) K. Kamiya e S. Sakka - Res. Rep. Fac. Eng. Mie Univ.2(1977)87.
- (24) K. Kamiya e S. Sakka - J. Mat. Sci. Lett. 15(1980)2937.
- (25) K. Kamiya , S. Sakka e Y. Tatemishi - J. Mat. Sci. 15(1980)1765.
- (26) S. Sakka e K. Kamiya - J. Non-Cryst. Solids 48(1982)31.
- (27) M. Nogami e Y. Moriya - J. Non-Cryst. Solids 37(1980)191.
- (28) M. Nogami, J. Hayakawa e Y. Moriya - J. Mater. Sci. 17(1982)2845.
- (29) R. L. Dows et all - J. Vac. Sci. Technol. 18(1981)1272.
- (30) S. Shimbo, K. Tanzawa e R. Yokota - Abstr. Annu. Meet. Glass Div. Jpn. Ceram. Soc. Tokyo (1975)18.
- (31) M. Nogami e Y. Moriya - Yogyo Kyokaishi 85(1977)59.
- (32) M. Yamame e S. Okamo - Yogyo Kyokaishi 87(1979)434.
- (33) M. Yamame, S. Inoue e K. Nakazawa - J. Non-Cryst. Solids 48(1982)153.
- (34) M. Prassas - Tese, Universidade de Montpellier (1981).
- (35) J. Zarzycki, M. Prassas e J. Phalippou - J. Mater. Sci.17(1982)3371.
- (36) M. Prassas, J. Phalippou, L.L. Hench e J. Zarzycki - J. Non-Cryst. Solids 48(1982)79.
- (37) J. Zarzycki - Em "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites pp.27-42.
- (38) C. J. Brinker e S. P. Mukherjee - Thin Solids Films 77(1981)141.
- (39) C. J. R. Gonzalez-Oliver, P. F. James e H Rawson - J. Non-Cryst. Solids 48(1982)129.
- (40) M. Yamame e T. Kojima - J. Non-Cryst. Solids 44(1981)181.
- (41) M. Guglielmi e G. Principi - J. Non-Cryst. Solids 48(1982)161.
- (42) P. Yu, H. Liu e Y. Wang - J. Non-Cryst. Solids 52(1982)511.
- (43) S. Sakka - Treatise on Materials Science and Tecnology, vol. 22, eds. M.Tomozawa e R.H.Doremus. (Academic Press, N.Y., (1984).

- (44) B. E. Yoldas e T. W. O'Keefe - Appl. Opt. 18-18 (1979) 3133.
- (45) B. E. Yoldas - Applied optics 19-9 (1980) 1425.
- (46) B. E. Yoldas e T. W. O'Keefe - Applied Optics 21-3 (1982) 545.
- (47) C. J. Brinker e M. S. Harrington - Solar En. Mat. 5 (1981) 159.
- (48) S. P. Mukherjee - Thin Solids Films 81 (1981) L 89.
- (49) S. P. Mukherjee e K. W. H. Lowdermilk - J. Non Cryst. Solids 48 (1982) 177.
- (50) S. P. Mukherjee e K. W. H. Lowdermilk - Applied Optics 21-2 (1982) 293.
- (51) H. Dislich - Angew Chem. Internat. Edit. 10 (1971) 363.
- (52) H. Dislich e E. Hussmann - Thin Solids Films 77 (1981) 129.
- (53) H. Dislich e P. Hinz - J. Non Cryst. Solids 48 (1982) 11.
- (54) H. Dislich - J. Non Cryst. Solids 57 (1983) 371.
- (55) H. Dislich - Glass: Science and Tecnology, vol 2, eds. D.R. Uhlmann e N. J. Kreidl (Academic Press, New York) - cap. 8 (1984).
- (56) C. Sanchez - Procédés sol-gel, Proceedings CNRS (France) Greco 93 (1987) I.3.
- (57) C. Sanchez, J. Livage, M. Henry e F. Baboneau - J. Non Cryst. Solids 100 (1988) 65.
- (58) E. M. Rabinovich - J. Mater. Sci. 20 (1985) 4259.
- (59) P. F. James - J. Non Cryst. Solids 100 (1988) 93.
- (60) G. W. Scherer - J. Non Cryst. Solids 87 (1986) 199.
- (61) G. W. Scherer - J. Non Cryst. Solids 100 (1988) 77.
- (62) B. J. J. Zelinsk e D. R. Uhlmann - J. Phys. Chem. Solids 45, 10 (1984) 1069.
- (63) C. J. Brinker e G. W. Scherer - J. Non Cryst. Solids 70 (1985) 301.

- (64) C. J. Brinker, G. W. Scherer e E. P. Roth - J. Non Cryst. Solids 72 (1985) 301.
- (65) C. J. Brinker, G. W. Scherer e E. P. Roth - J. Non Cryst. Solids 72 (1985) 369.
- (66) M. Guglielmi e G. Carturan - J. Non Cryst. Solids 100 (1988) 16.
- (67) R. C. Mehrotra - J. Non Cryst. Solids 100 (1988) 1.
- (68) B. E. Yoldas - J. Non Cryst. Solids 63 (1984) 145.
- (69) B. E. Yoldas - J. Non Cryst. Solids 83 (1986) 375.
- (70) K. C. Chen, T. Tsuchiya e J. D. Mackenzie - J. Non Cryst. Solids 81 (1986) 227.
- (71) E. J. A. Pope e J. D. Mackenzie - J. Non Cryst. Solids 87 (1986) 185.
- (72) L. L. Hench - Science of Ceramic Chemical Processing, Chap 4, L. L. Hench e D. R. Ulrich eds., Wiley, New York, 1986.
- (73) D. R. Ulrich - J. Non Cryst. Solids 100 (1988) 174.
- (74) M. W. Colby, A. Osaka e J. D. Mackenzie - J. Non Cryst. Solids 82 (1986) 37.
- (75) N. Tohge, G. S. Moore e J. D. Mackenzie - J. Non Cryst. Solids 63 (1984) 95.
- (76) T. W. Zerda, I. Artaki e J. Jonas - J. Non Cryst. Solids 81 (1986) 365.
- (77) F. Orgaz e H. Rawson - J. Non Cryst. Solids 82 (1986) 57.
- (78) G. J. McCarthy e R. Roy - J. Am. Ceram. Soc. 54 (1971) 637.
- (79) M. Decottignies, J. Phalippou e J. Zarzyki - J. Mater. Sci. 13 (1978) 2605.
- (80) F. Pancrazi, J. Phalippou, F. Sorrentino e J. Zarzyki - J. Non Cryst. Solids 63 (1984) 81.
- (81) R. Jabra, J. Phalippou e J. Zarzyki - J. Non Cryst. Solids 42 (1980) 489.

- (82) S. Sakka e K. Kamiya - J. Non Cryst. Solids 42 (1980) 403.
- (83) M. Yamane et al - J. Mat. Sci. 14 (1979) 403.
- (84) L. C. Klein, T. A. Gallo e G. J. Garvey - J. Non Cryst. Solids 63 (1984) 23.
- (85) T. Kawaguchi et al - J. Non Cryst. Solids 63 (1984) 61.
- (86) I. Matsuyama - J. Non Cryst. Solids 98 (1988) 23.
- (87) E. M. Rabinovich, D. W. Johnson, J. B. MacChesney e E. M. Vogel - J. Non Cryst. Solids 48 (1982) 435.
- (88) E. M. Rabinovich, J. B. MacChesney, D. W. Johnson, J. R. Simpson, B. W. Meagher, F. V. Dimarcello, D. L. Wood e E. A. Sigety - J. Non Cryst. Solids 63 (1984) 155.
- (89) M. Toki, S. Miyashita, T. Takeuchi, S. Kambe e A. Kochi - J. Non Cryst. Solids 100 (1988) 479.
- (90) T. Woignier - Tese, Académie de Montpellier (1984).
- (91) G. A. Nicolaon e S. J. Teichner - Bull. Société Chim. de France 5 (1968) 1900.
- (92) S. S. Kistler - J. Phys. Chem. 36 (1932) 52.
- (93) M. Prassas, J. Phalippou e J. Zarzycki - J. Mat. Sci. 19 (1984) 1656.
- (94) D. I. Santos, N. D. S. Mohallem e M. A. Aegerter - Cerâmica 32 (1986) 197.
- (95) J. G. Van Lierop, A. Hizing, W. C. P. M. Meerman e C. A. P. Mulder - J. Non Cryst. Solids 82 (1986) 265.
- (96) A. A. Silva, M. A. Aegerter e N. D. S. Mohallem - Cerâmica 34 (1988) 140.
- (97) J. Zarzycki - J. Non Cryst. Solids 48 (1982) 105.
- (98) J. D. Mackenzie - J. Non Cryst. Solids 48 (1982) 1.
- (99) S. P. Mukherjee - J. Non Cryst. Solids 42 (1980) 477.
- (100) G. W. Scherer - J. Amer. Cer. Soc. 60-5,6 (1977) 236.

- (101) G.W. Scherer e D.L. Bachman - J. Amer. Cer. Soc. 60,5-6 (1977) 239.
- (102) G. W. Scherer - J. Amer. Cer. Soc. 60-5,6 (1977) 243.
- (103) E. A. Barringer, N. Jubb, B. Fogley, R. L. Pober e H. K. Bowen - Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, eds. L. L. Hench e D. R. Ulrich, cap. 26, 315-333 (1984), J. Wiley, New York.
- (104) J. C. Bernier - Procédés sol-gel, Proceeding CNRS (France) Greco 93 (1987) III.1.
- (105) H. Schroeder - Physics of Thin Films 5 (1964) 87, Academic Press, New York.
- (106) S. P. Mukherjee - J. Non Cryst. Solids 84 (1986) 324.
- (107) H. J. Hovel - J. Electrochem. Soc. 125-6 (1978) 983.
- (108) S. Sakka, K. Kamiya, K. Makita e Y. Yamamoto - J. Non Cryst. Solids 63 (1984) 223.
- (109) I. M. Thomas - Optics News 12-8 (1986) 18.
- (110) R. Puyane, A. L. Harmer e C. J. R. Gonzales-Oliver - apresentado em ECOC 82 Cannes, Setembro (1982).
- (111) R. Puyane e C. J. R. Gonzales-Oliver - apresentado em ECOC 82 Cannes, Setembro (1982).
- (112) S. Sakka - "Rheology of Sols in the Sol-Gel Process", Proceedings of the Winter School on Glasses and Ceramics from Gels. São Carlos (1989) 76.
- (113) K. Susa, I. Matsuyama, S. Satoh e T. Suganuma - Electr. Letters 18-12 (1982) 498.
- (114) J. Fricke - J. Non Cryst. Solids 100 (1988) 169.
- (115) Y. Ozaki - Electr. Ceram. Summer 5 (1982) 26.
- (116) J. C. Bernier e R. Poisson - J. Nat. sur les Mat. Dielect. Inorg. Lannion (1984).

- (117) K. S. Mazdujasni, R. T. Dolloff e J. S. Smith - J. Am. Cer. Soc. 52-10 (1969) 523.
- (118) J. L. Rehspringer - Procédés sol-gel, Proceedings CNRS (France) Greco 93 (1987) III-5.
- (119) J. J. Ritter, R. S. Roth e J. E. Blendell - J. Am. Cer. Soc. 69-2 (1986) 155.
- (120) S. Flaschen - J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 6194.
- (121) H. Salze, P. Odier e B. Cales - J. Non Cryst. Solids 82 (1986) 314.
- (122) H. Salze, B. Dubois, C. Proust e P. Odier - Procédés sol-gel, Proceeding CNRS (France) Greco 93 (1987) III-6.
- (123) N. J. Ali e S. J. Milne - Br. Ceram. Trans. J. 86 (1987) 113.
- (124) W. Hertl - J. Am. Ceram. Soc. 71-10 (1988) 879.
- (125) A. Mosset, I. Gautier-Luneau e J. Galy - J. Non Cryst. Solids 100 (1988) 339.
- (126) P. P. Phule e S. H. Risbud - Adv. Ceram. Mat. 3 (1988) 183.
- (127) N. D. S. Mohallem e M. A. Aegerter - Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 121 (1988) 515.
- (128) E. Wu, K. C. Chen e J. D. Mackenzie - Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 32 (1988) 169.
- (129) B. M. Tareiev - "Física de los Materiales Dielétricos" - Editorial Mir - Moscou (1978).
- (130) C. J. Johnson - Applied Phys. Letters 7-8 (1965) 221.
- (131) J. M. Hebert - "Ceramics Dielétrics and Capacitors", Electro-component Scienc Monographs, vol 6, Gordon and Breach Science Publishers (1985).
- (132) G. Martens, Solvay Co. - Comunicação Privada
- (133) T. Kanata, T. Yoshikawa e K. Kubota - Sol. St. Comm. 62-11 (1987) 765.

- (134) A. J. Bell e A. J. Moulson - *Ferroelectrics* 54(1984) 147.
- (135) K. Kinoshita e A. Yamaji - *J. Appl. Phys.* 47-1 (1976) 371.
- (136) G. Arlt, D. Hennings e G. de With - *J. Appl. Phys.* 58-4 (1985) 1619.
- (137) T. Mizuno - Tese, Académie de Montpellier (1984).
- (138) H. E. Bennett e J. M. Bennett - *Physics of Thin Film*, vol 3, Academic Press, New York (1971).
- (139) I. Faderlik - "Optical Properties of Glass", *Glass Science and Technology* 5, (1983).
- (140) M. I. Yanovskaya, N. Ya. Turova, E. P. Turevskaya, A. V. Novoselova, Yu. N. Venevtsev, S. I. Sagitov, e E. M. Soboleva - *Inorg. Mat.* 17 (1981) 221.
- (141) J. Fukushima , K. Kodaira e T. Matsushita - *Ceram. Bull.* 55-12 (1976) 1064.
- (142) J. R. Slack e J. C. Burfoot - *J. Phys. C:* 4(1971) 898.
- (143) L. Landau e B. Levich - *Acta Phys. Chim. URSS* 17 (1942) 43.
- (144) D. Marques, V. Constanza e R. Cerro - *Chem. Eng. Sci.* 33 (1978) 87.
- (145) P. Groenveld - *Chem. Eng. Sci.* 25(1970) 33.
- (146) D. A. Write e S. Tallmadge - *Chem. Eng. Sci.* 20 (1965) 33.
- (147) P. Groenveld - *Chem. Eng. Sci.* 25 (1970) 1259.
- (148) P. Groenveld, R. A. V. Dortmond - *Chem. Eng. Sci.* 25 (1970) 1571.
- (149) C. C. Yang, J. Y. Josefowicz e L. Alexandru - *Thin Sol. Films*, 74 (1980) 117.
- (150) I. Strawbridge e P. F. James - *J. Non Cryst. Solids* 82 (1986) 366.
- (151) I. Strawbridge e P. F. James - *J. Non Cryst. Solids* 86 (1986) 381.

- (152) D. W. Hewak e J. Y. Lit - Appl. Optics, 27-21 (1988) 4562.
- (153) A. Makishima, H. Kubo, K. Wada, Y. Kitami e T. Shimohira - J. Am. Ceram. Soc. 69-6 (1986) C127.
- (154) A. Makishima, M. Asami e K. Wada - J. Non Cryst. Solids 100 (1988) 321.
- (155) N. D. S. Mohallem e M. A. Aegerter - J. Non Cryst. Solids 100 (1988)526.
- (156) A. Duran, J. M. F. Navarro, P. Casariego e A. Joglar - J. Non Cryst. Solids 82 (1986) 391.
- (157) F. Orgaz e H. Rawson - J. Non Cryst. Solids 82 (1986) 378.
- (158) M. Kahn, D.P. Burks, I. Burn e W. A. Schulze - Em "Eletronic Ceramics - Properties, Devices and Applications" (1988)191. Ed. Lionel M. Levinson, Marcel Dekker, Inc - N.Y.
- (159) R. J. Brandmayr - U. S. Army Eletronic Comand, Fort. Monmouth, N. J. - D. A. Task 10024401A - 33(1966)348.
- (160) H. F. Kay e P. Vousden - Phil. Mag. 7,40(1949)1019.