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

Eduardo Antonelli

**Deposição de nanopartículas de $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})\text{O}_3$ pela técnica de
eletroforese para fabricação de filmes espessos ferroelétricos
sinterizados a laser**

SÃO CARLOS

2008

Eduardo Antonelli

Deposição de nanopartículas de $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})\text{O}_3$ pela técnica de eletroforese para fabricação de filmes espessos ferroelétricos sinterizados a laser

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia dos Materiais.

**Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez**

SÃO CARLOS

2008

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

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

Antonelli, Eduardo

Deposição de nanopartículas de $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})\text{O}_3$ pela técnica de eletroforese para fabricação de filmes espessos ferroelétricos sinterizados a laser/ Eduardo Antonelli; orientador Antonio Carlos Hernandes.--São Carlos, 2008.

177 p.

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

1 .Filmes espessos. 2. Sinterização laser 3. Ferroelétricos. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Eduardo Antonelli

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.
Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovado em: 28/11/2008

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Profa. Dra. Débora Gonçalves

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Prof. Dr. Paulo Barbeitas Miranda

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Profa. Dra. Sandra Helena Messaddeq

Instituição: UNESP

Assinatura

Prof. Dr. Celso Valentim Santilli

Instituição: UNESP

Assinatura

DEDICATÓRIA

*Ao meu grande amor,
Alessandra.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes pela grande amizade, confiança, valiosa orientação, além do apoio irrestrito a minha carreira científica.

Aos professores do Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, que direta ou indiretamente apoiaram-me nesse trabalho.

Aos técnicos do GCCMC, Dr. Marcello Andreeta, Dra. Maria Inês Basso Bernardi, Ms. Eng. Luis Carlos Caraschi, Cássio Dominicucci, Geraldo Frigo e Manoel Roncon, pelo imenso apoio e amizade.

A secretária Erica pela ajuda, amizade e paciência com minha pressa desmedida.

A todos os companheiros que estão, ou passaram pelo GCCMC.

Um agradecimento especial aos grandes amigos Ronaldo, Peko, Inês, Ezequiel e Seila.

Ao corpo técnico do IFSC pelos muitos anos de convivência, trabalho e amizade.

Aos professores, as bibliotecárias e demais funcionários do IFSC.

A todos os meus amigos, espero que todos saibam o quão importantes são.

A FAPESP e a CAPES pelo apoio financeiro.

Um agradecimento muito especial a minha família, Rute, Roberta e Alessandra, que sempre estiveram ao meu lado nas horas mais difíceis.

Enfim a todos aqueles que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Os objetivos deste trabalho foram a implantação e a otimização da técnica de sinterização por varredura a laser de filmes espessos, o estudo da cinética do processo e a avaliação das propriedades do composto $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3$ (BTZ) sinterizado a laser, em comparação com os filmes sinterizados em forno. Pós nanocristalinos de BTZ foram sintetizados em baixas temperaturas com sucesso pela primeira vez (600°C), por meio do método dos precursores poliméricos modificado. Foram obtidos pós nanométricos com tamanho de partículas primárias de ~ 20 nm e com aglomeração controlada, uma inovação para pós de BTZ preparados por rotas químicas. Para a deposição dos filmes, a estabilidade das suspensões de partida foi estudada e filmes espessos com excelente homogeneidade foram depositados utilizando a técnica de eletroforese (EDP). O desenvolvimento da técnica permitiu o controle da espessura do filme a partir dos parâmetros de deposição. A montagem experimental para a sinterização a laser foi otimizada de modo a permitir a sinterização de filmes com dimensões de até 70 mm de comprimento por 10 mm de largura e espessuras variáveis. Os tempos de patamares em cada etapa foram dependentes da velocidade e do número de varreduras. A temperatura máxima que se pode atingir no filme espesso, durante cada varredura e para uma potência nominal do laser fixa, foi correlacionada com a densidade relativa. Os processos térmicos envolvidos durante a varredura a laser atuaram de modo similar à sinterização em duas etapas (two step sintering). Com o intuito de melhorar a densificação dos filmes, passamos a adicionar o composto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) (1 e 2 mol %) ao BTZ durante a deposição. A utilização do sistema desenvolvido para a sinterização por varredura a laser em conjunto com o acréscimo do aditivo BIT resultou em uma diminuição no tamanho de grão dos filmes e uma importante diminuição da porosidade aparente. Para a aditivação com 2 mol% de BIT obtivemos filmes de ótima densidade (porosidade aparente de $\sim 4\%$) e reduzido tamanho de grão (~ 200 nm), resultado inédito em se tratando de filmes espessos. A sinterização a laser resultou em filmes com maior permissividade dielétrica em relação ao filme sinterizado em forno elétrico. As reações que ocorrem entre o BTZ e o BIT foram exploradas usando conjuntamente as técnicas de espectroscopia de impedância, análise térmica e difratometria de raios-X.

Palavras-chave: Filmes espessos. Sinterização laser. Ferroelétricos.

ABSTRACT

The goals of this work were the implantation and optimization of the technique of sintering by laser scan of thick films, the kinetic study of the process and the evaluation of the physical properties of the laser sintered compound $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3$ (BTZ), compared to thick films sintered in conventional furnace. Nanocrystalline powders of BTZ were for the first time, successfully synthesized at low temperatures (600°C) using the modified polymeric method. Nanometric powders with primary particles of ~ 20 nm sizes and controlled agglomeration were obtained which was an innovation for BTZ powders prepared by chemical methods. For the films deposition, the suspensions stability was studied and thick films with excellent homogeneity were deposited using the electrophoresis technique (EDP). The developing of the technique allowed the thicknesses control using the deposition parameters. The characteristics of the experimental apparatus were optimized in such a way as to allow the sintering of thick films whose dimensions were up to 70 mm in length, 10 mm in width and variable thicknesses. The step times in each stage were dependent on the velocity and scan number. The maximum temperature that can be achieved in the thick film, during each scan, and for a fixed rated laser power was correlated with the relative density. The related thermal process during the continuous laser scan acted in a similar way as a two-step sintering. To improve the densification of the films, we started to add the compound $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) (1 e 2 mol %) to BTZ during the deposition. The utilization of the system developed for the sintering by laser scan along with the adding of the BIT resulted in a grain size decrease and a significant decrease in apparent porosity. For the 2 mol% addition we obtained films with excellent density (apparent porosity of $\sim 4\%$) and reduced grain size (~ 200 nm), which is an unpublished result for thick films. The laser sintering resulted in films with a higher dielectric permittivity in relation to the conventionally sintered film. The reactions between BTZ and BIT were explored using the techniques of impedance spectroscopy, thermal analysis and X-ray diffraction.

Keywords: Thick films. Laser sintering. Ferroelectrics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Sinterização é um processo de mudança estrutural que recebe contribuição de dois subprocessos, a densificação e o crescimento de grão, a contribuição de cada subprocesso depende das variáveis experimentais (19).	29
Figura 2 - Fluxo de vacâncias e conseqüente fluxo de átomos na direção oposta, formando o pescoço (19).	31
Figura 3 - Formação de pescoço a partir do fluxo de átomos entre regiões com diferentes curvaturas, de acordo com o gradiente de pressão entre essas regiões (19). A imagem do corpo cerâmico foi obtida para o BaZrO ₃	31
Figura 4 - Esquema ilustrativo de uma célula de deposição por eletroforese (EPD) (12).	36
Figura 5 - Reações básicas envolvidas no processo de Pechini (18).	39
Figura 6 - Energia livre de Gibbs (ΔG_{rx}) em função da temperatura em: (a) 1 atm de ar, (b) 1 atm de CO ₂ (36).	40
Figura 7 - Energia livre de Gibbs (ΔG_{rx}) em função da temperatura em: (a) 1 atm de ar, (b) 1 atm de CO ₂ (36).	41
Figura 8 - Associação em paralelo de um resistor (R) e um capacitor (C).	44
Figura 9 - (a) circuito elétrico e (b) diagrama correspondente.	46
Figura 10 - Diagrama de impedância no plano complexo para sistemas caracterizados por dois semicírculos.	48
Figura 11 - Cella unitária do BaTi _{1-x} Zr _x O ₃ (x=0) para diferentes temperaturas, e representação da polarização espontânea (P_s). a) cúbica, acima de 130°C; b) tetragonal, entre 130°C e 0°C; c) ortorrômbica, entre 0°C e -90°C; d) romboédrica, abaixo de -90°C (40).	49
Figura 12 - Figura esquemática descrevendo o medidor de pH utilizado.	61

Figura 13 -Esquema da distribuição do número de coordenação (R) de um pó aglomerado indicando três classes de poros [14].	66
Figura 14 -Fluxograma para obtenção da resina e pós de BTZ, via método de Pechini.	67
Figura 15 -Difratogramas de raios-x dos citratos tratados em 700°C/4h.	68
Figura 16 -ATD/TG da resina BTZ obtida pelo método de Pechini. As regiões indicadas na figura são discutidas no texto.	70
Figura 17 -(a) Difratogramas dos pós de BTZ calcinados a: (a) 550°C/2h; (b) 600°C/2h e (c) 800°C/2h. Os principais picos cristalográficos foram indexados usando a referência (JCPDS: 06-0399).	71
Figura 18 -Imagens das resinas preparadas com diversos pH após 60 dias em repouso.	72
Figura 19 -Imagens dos “puff” obtidos das resinas em diferentes pH e tratadas a 600°C/2h.	73
Figura 20 -(a) Difratogramas de raios X para a composição BTZ com diferentes pH, após calcinação a 600°C/2h. (b) Tamanho de cristalito calculado para os difratogramas utilizando a relação de Scherrer ().	74
Figura 21 -Curvas de porcentagem de frequência em massa em função do diâmetro médio equivalente dos pós obtidos a partir de resinas com diferentes pH.	75
Figura 22 -Imagens de FEG para os pós calcinados em 600°C/2h a partir de resinas preparadas com pH = 4 e 10.	76
Figura 23 -Imagens de a) FEG e b) MET para os pós calcinados em 600°C/2h a partir de resinas preparadas com pH = 10 e moídas por 2 horas em moinho de bolas.	78
Figura 24 -Histograma da distribuição do tamanho de partículas para os pós de BTZ – pH10.	79
Figura 25 -Micrografias de: (a) corpo à verde, (b) cerâmica sinterizada (pH 4).	80
Figura 26 -Densidade à verde dos corpos cerâmicos em função do pH das resinas de partida.	81

Figura 27 -(a) Retração linear e sua derivada, em função da temperatura de sinterização. (b) Densidade relativa e temperatura das cerâmicas sinterizadas em forno elétrico, em função do tempo, o patamar utilizado foi 1220 °C. Os ensaios foram realizados em corpos cerâmicos, atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de 10°C/min.....	83
Figura 28 -Representação esquemática do suporte utilizado para a fixação do substrato de platina e posterior deposição dos filmes espessos.	87
Figura 29 -Imagem do sistema de deposição. Na figura são indicados: a) célula de deposição, b) ultra-som. c) fonte de tensão, d) microcomputador, e) voltímetro e f) amperímetro.....	88
Figura 30 -Efeito do O.pH na viscosidade das suspensões de BTZ em etanol. Para o ajuste do O.pH, introduzimos na suspensão frações de ácido acético ou amônia, ambos diluídos em etanol.	89
Figura 31 -Efeito do O.pH na viscosidade em suspensões de BTZ em etanol+ACAC (1:1). Para o ajuste do O.pH, introduzimos na suspensão frações de ácido acético ou amônia, ambos diluídos em etanol.	90
Figura 32 -Suspensões de BTZ em etanol+ACAC (1:1) com diferentes O.pH e após 24 horas em repouso.	92
Figura 33 -Quantidade de massa de BTZ depositada por eletroforese em função do campo elétrico aplicado, para diferentes suspensões (concentração de 5mg/cm ³).	93
Figura 34 -Massa específica de pó depositado em função do tempo de moagem dos pós (consolidação da suspensão). Para este experimento foi utilizado um tempo de 2 minutos de deposição. O erro foi estimado a partir da medida de 2 filmes depositados.	94
Figura 35 -Massa depositada em função do tempo, para duas concentrações de partículas. Para o experimento foi utilizado um campo de 133 V/cm.....	95
Figura 36 -Medida termogravimétrica da suspensão (Acac+etanol+BTZ) seca a 90°C por 12 horas.....	96

Figura 37 -Imagem de MEV do filme depositado por eletroforese e tratado termicamente: a) 90°C/12h e b) 600°C/2h e taxa de aquecimento de 1°C/min (parâmetros para deposição: 133V/cm – 2 min).	97
Figura 38 -(a) Perfil lateral do filme, medido na direção da largura, b) imagem dos filmes depositados (à verde).	98
Figura 39 -Representação esquemática do sistema de sinterização a laser. a - Laser de CO ₂ , b - Laser de He-Ne, c - Divisor de feixe de ZnSe, d – Lente cilíndrica de KCl, e – Espelho refletor, f – Forno de pré-aquecimento, g – Sistema de translação xy.	101
Figura 40 -a) Perfil do feixe laser ajustado por uma função gaussiana $y = y_0 + y_1 \exp(-2(x - x_0)^2/\sigma^2)$, onde $x_0 = 0,85 \text{ mm}$ e $\sigma = 0,53 \text{ mm}$. Inserido na figura apresentamos uma fotografia do papel marcado pelo feixe do laser; b) Representação em três dimensões da linha laser digitalizada.	102
Figura 41 -Dependência da temperatura atingida na amostra em função do tempo durante a sinterização a laser, para três bases distintas para o forno; b) Dependência da temperatura para três tamanhos distintos de substrato de platina.....	105
Figura 42 -a) Monitoramento da temperatura com o tempo durante o aquecimento e varredura a laser do filme espesso. As diferentes regiões de aquecimento estão enumeradas e os valores das taxas de aquecimento são apresentados na Tabela 4. b) Temperatura em função da distância da linha laser ao termopar (gradiente térmico). O erro foi estimado a partir de uma média de 30 aquisições de temperatura.	107
Figura 43 -a) Dependência da temperatura (normalizada) com a distância percorrida pela linha laser em relação ao termopar. b) Desenho esquemático dos possíveis processos térmicos durante a varredura a laser.	109
Figura 44 -a) Temperatura em função do tempo e deslocamento da linha laser em relação ao termopar. Os perfis apresentados correspondem aos ajustes dos dados experimentais. b) Largura à meia altura dos perfis gaussianos e taxas de aquecimento em função da velocidade de varredura.	110

Figura 45 -a) Temperatura em função do tempo para 10 varreduras no filme. Inserida na figura esta uma ilustração que indica a posição do termopar sobre o filme. As varreduras seguintes correspondem a movimentos de “vai-vem” e o termopar permanece na mesma posição durante todo o experimento. b) Temperatura máxima que se pode atingir no filme espesso, durante cada varredura e para uma potência nominal do laser fixa.	111
Figura 46 -Micrografias dos filmes sinterizados: a e b) em forno elétrico a 1220°C/1h, c e d) sinterizado por varredura a laser (37 W/6 mm/min).	116
Figura 47 -Difratogramas de raios-x dos filmes sinterizados em forno e por varredura a laser. Também são indicadas as reflexões provenientes dos substratos de platina.	118
Figura 48 -Diagramas de impedância no plano complexo: a) filme sinterizado a laser; b) filme sinterizado em forno.	119
Figura 49 -Dependência da resistividade do grão (a) e do contorno de grão (b) em função da temperatura.	121
Figura 50 -Diagramas de Arrhenius para as condutividades elétricas dos filmes espessos. Nas figuras também são mostrados os valores da energia de ativação para a região de grão e contorno de grão: a) filme sinterizado a laser; b) filme sinterizado em forno.	123
Figura 51 -Permissividade elétrica versus temperatura para as amostras, sinterizadas a laser e em forno, e medidas em 1 kHz.	124
Figura 52 -Dilatometria a taxa constante de 10°C/min, obtida para um corpo cerâmico de BTZ aditivado com 2 mol % de BIT e BTZ puro.	128
Figura 53 -TG obtido da mistura dos pós de BTZ - 2 mol % de BIT.	129
Figura 54 -Difratograma de raios-X do pó de BTZ aditivado com 2 mol% de BIT e tratado a 800°C por 2 horas.	130
Figura 55 -Micrografias dos filmes de BTZ – a) 1 mol% de BIT e b) 2 mol% de BIT. Sinterizados por varredura a laser.	132
Figura 56 -Micrografias dos filmes de BTZ – a) 1 mol% de BIT e b) 2 mol% de BIT. Sinterizados no forno.	132

Figura 57 -Espessura do filme espesso durante o processo de varredura a laser. Esta indicado na figura o ponto onde a varredura foi encerrada (4 mm). Também é ilustrada a temperatura máxima a que o filme é submetido; as curvas foram obtidas analisando imagens de microscopia ótica para cada região do filme. Ilustram a figura imagens de MEV da seção transversal do filme nas regiões em 8 e 2 mm.....	135
Figura 58 -Temperatura em função do tempo durante o processo de varredura do filme. Os pontos são os dados experimentais e as linhas são apenas guias para os olhos.....	136
Figura 59 -Permissividade em função da temperatura, medido em 1 kHz, para os filmes espessos de BTZ 1mol% de BIT sinterizados no forno (a) e a laser (b).....	138
Figura 60 -Difratogramas de raios-x dos filmes de BTZ 1 mol% de BIT sinterizados em forno e por varredura a laser. Também são indicadas as reflexões provenientes dos substratos de platina.	139
Figura 61 -Permissividade em função da temperatura, medido em 1 kHz, para uma cerâmica sinterizada no forno (a) e para os filmes espessos de BTZ sinterizados a laser (b), em ambos os casos foi acrescentado 2 mol % de BIT ao BTZ.	140
Figura 62 -a) Dependência da parte real da permissividade com a temperatura. b) Dependência da parte imaginária da permissividade com a temperatura. As medidas foram realizadas para os filmes de BTZ - 1 mol% de BIT sinterizados no forno. As medidas foram realizadas nas frequências de 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz e 100 kHz.	141
Figura 63 -Dependência da parte real da permissividade com a temperatura. b) Dependência da parte imaginária da permissividade com a temperatura. As medidas foram realizadas para os filmes de BTZ – 1 mol% de BIT sinterizados a laser. As medidas foram realizadas nas frequências de 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz e 100 kHz.....	142
Figura 64 -a) Dependência da parte real da permissividade com a temperatura. a) cerâmica de BTZ na qual foi adicionado 2% em mol de BIT e sinterizada em forno; b) Filme de BTZ-2 mol% de BIT, sinterizado no forno; c) Filme de BTZ-2 mol% de BIT, sinterizado a laser. As medidas foram realizadas nas frequências de 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz e 100 kHz.	143

Figura 65 -Difratograma de raios-x, obtido da superfície do filme de BTZ -2 mol % de BIT sinterizado a laser. Também são indicadas as reflexões provenientes dos substratos de platina.....	146
Figura 66 -DSC obtido da mistura dos pós de BTZ-2mol% de BIT e para o BIT puro.	147
Figura 67 -Inverso da constante dielétrica ($1/\epsilon$) como função da temperatura em 1 kHz (os símbolos são os dados experimentais e a linha sólida é o ajuste da equação).....	149
Figura 68 - $\log(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ como função do $\log(T - T_{\epsilon_m})$ para os filmes de BTZ – 1 mol% de BIT (os símbolos são os dados experimentais e a linha sólida é o ajuste da equação).....	150

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo dos valores de ϵ_m (máxima permissividade), T_m (temperatura onde ocorre ϵ_m), perda dielétrica, temperatura e tempo de sinterização, para diversos tipos de amostra de $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})\text{O}_3$, obtidos de diversos trabalhos presentes na literatura.....	53
Tabela 2 - Reagentes utilizados para a produção dos pós via método de precursores poliméricos modificado.....	67
Tabela 3 – Parâmetros para sinterização obtidos dos experimentos de dilatometria.....	84
Tabela 4 - Taxas de aquecimento e temperaturas para cada ciclo (referente a Figura 4a).....	108
Tabela 5– Resumo dos resultados de porosidade aparente e tamanho médio de grão (TMG) para os filmes sinterizados. Um resultado para um corpo cerâmico é apresentado para comparação (Apêndice B).....	117
Tabela 6 – Fator de descentralização, medido a 380 °C, e energia de ativação, do grão e do contorno de grão, para o BTZ.	123
Tabela 7 – Resumo dos resultados de porosidade aparente e tamanho médio de grão (TMG) para os filmes sinterizados.....	131
Tabela 8 – Resumo das propriedades relaxoras para os filmes sinterizados a laser e estudos em cerâmicas da literatura.....	151

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	21
1.1. Introdução	21
1.2. Objetivos	23
1.3. Organização da tese	23
2. REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1. O laser de CO ₂	26
2.2. Sinterização	28
2.3. A estabilização das suspensões	32
2.4. A técnica de deposição por eletroforese (EDP)	35
2.5. O método de Pechini	38
2.6. A espectroscopia de impedância	42
2.7. O sistema BaTi _{1-x} Zr _x O ₃	48
3. TÉCNICAS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS EMPREGADOS	54
3.1. Análise Térmica	55
3.2. Difração de raios-X	55
3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV e FEG)	56
3.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	57
3.5. Dilatometria a taxa constante de aquecimento	58
3.6. Medidas de viscosidade e determinação do pH ideal para deposição	59
3.7. Espectroscopia de Impedância	61
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
4.1. Síntese dos pós nanométricos de Ba(Ti _{0,85} Zr _{0,15})O ₃ (BTZ)	64
4.1.1. Introdução	64
4.1.2. Experimental	66
4.1.3. Resultados	69

4.1.4.	Conclusões da seção.....	83
4.2.	Preparação das suspensões e deposição por eletroforese.....	84
4.2.1.	Introdução	84
4.2.2.	Experimental	86
4.2.3.	Resultados	89
4.2.4.	Conclusões da seção.....	98
4.3.	Montagem experimental para a sinterização laser	99
4.3.1.	Introdução	99
4.3.2.	Experimental	100
4.3.3.	Resultados	103
4.3.4.	Conclusões da seção.....	113
4.4.	Sinterização a laser: microestrutura e propriedades elétricas	114
4.4.1.	Introdução	114
4.4.2.	Experimental	115
4.4.3.	Resultados	115
4.4.4.	Conclusões da seção.....	125
4.5.	Filmes de BTZ aditivados com o $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT)	126
4.5.1.	Introdução	126
4.5.2.	Experimental	127
4.5.3.	Resultados	127
4.5.4.	Conclusões da seção.....	152
5.	CONCLUSÕES	153
	REFERÊNCIAS	155
	APÊNDICE A - Propostas para trabalhos futuros.....	164
	APÊNDICE B - Influência da substituição de Zr em cerâmicas de BaTiO_3	165
	APÊNDICE C - Artigos científicos publicados: ligados a tese.....	177

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

O uso da técnica de sinterização a laser “laser sintering” é eficiente na obtenção de cerâmicas com alta densidade relativa, excelente homogeneidade em tamanho médio de grãos e baixo dano microestrutural (1, 2, 3). No entanto, a utilização da técnica para sinterização de corpos cerâmicos tem como fator limitante à espessura das amostras. Isto ocorre porque a absorção da radiação laser é preferencialmente superficial. A condução de calor a partir da superfície passa a ser responsável pelo aquecimento no interior da amostra e o resultado final depende das propriedades térmicas do material estudado. Além disso, para uma situação em que o feixe do laser é fixo, o diâmetro da amostra também será limitado a dimensão do feixe de luz laser (2). Alguns estudos têm sido realizados para a condição em que a luz laser varre o material a ser sinterizado; estes estudos utilizam a técnica conhecida como “selective laser sintering”. Essa técnica consiste em depositar, sucessivamente, camadas finas de pó sobre um substrato e sinterizar o pó com o uso da varredura a laser (4). Entretanto, a obtenção de materiais densos utilizando a “selective laser sintering” é limitada a sinterização metálica (4) e a de óxidos misturados a polímeros (5). Esta limitação se deve a necessidade da presença de líquidos para unir as sucessivas camadas e densificar um material pobremente compactado. Com relação a filmes espessos, quase a totalidade dos trabalhos utiliza a sinterização convencional. Recentemente, Chang e colaboradores (2008) (6) reportaram a sinterização do PZT utilizando a técnica de microondas.

Materiais ferroelétricos tem sido objeto de intensas investigações científicas nos últimos anos devido ao grande espectro de aplicações tecnológicas. Em 1995, por exemplo, estavam

presentes em mais de 70% dos sensores e atuadores, e, atualmente, além das aplicações consolidadas na indústria eletro-eletrônica, tem sido usados no desenvolvimento de memórias não-voláteis (NVFRAMs) (7). Na forma de filmes espessos ($>10\text{ }\mu\text{m}$ de espessura), especificamente, têm sido utilizados em transformadores de impedância, micro-atuadores, sensores piezelétricos e no desenvolvimento de MEMS (microelectromechanical systems) devido a sua alta sensibilidade e amplo intervalo de frequência de trabalho quando comparados aos filmes finos (6, 8, 9, 10, 11).

Dentre os compostos ferroelétricos na forma policristalina, os mais usados são à base de chumbo, tais como o $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) e o $(\text{Pb},\text{La})(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ (PLZT). As desvantagens dos materiais a base de chumbo são a volatilidade e a toxicidade do PbO . Visando a preservação do meio ambiente, pesquisas têm procurado encontrar materiais substitutos com componentes não tóxicos. Vários materiais complexos a base do titanato de bário (BaTiO_3) vêm sendo estudados com o objetivo de avaliar as potencialidades para substituição dos materiais à base de chumbo. Entre os materiais viáveis para aplicações, o $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ é um dos candidatos, por apresentar propriedades elétricas sintonizáveis com alterações na quantidade de Zr na composição química dos materiais cerâmicos (6, 10). Especificamente, quando temos $\sim 15\%$ mol % de Zr substitucional no BaTiO_3 , todas as três temperaturas de transição de fase conhecidas para esse composto passam a acontecer próximo à temperatura ambiente e o material exibe uma alta constante dielétrica.

A técnica de deposição por eletroforese (EDP - Electrophoretic Deposition) permite a produção de filmes espessos de diferentes espessuras sobre substratos condutores. As características das suspensões e a intensidade do campo elétrico em corrente contínua são parâmetros importantes que afetam a qualidade do filme espesso final. A técnica possibilita a

combinação de uma grande variedade de materiais, morfologias e dimensões (12). A obtenção de materiais cerâmicos, a base de BaTiO_3 , na forma de filmes espessos e com altas densidades não tem se mostrado uma tarefa simples. Os pós nanocristalinos deste composto tem uma tendência de formar aglomerados, os quais resultam em uma compactação não homogênea e, portanto, uma densificação também não homogênea, com a presença de alta porosidade (13, 14, 15)

1.2. Objetivos

Nesta tese, tivemos como meta desenvolver a técnica de sinterização por varredura a laser de filmes espessos. Como decorrência, também foram objetivos: i) estabelecer uma rota para a síntese de pós nanométricos de $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})\text{O}_3$, otimizando as características para a não aglomeração dos pós, ii) O estudo da estabilização de suspensões e a determinação dos parâmetros fundamentais para a deposição por eletroforese de filmes espessos e iii) o estudo das propriedades elétricas dos filmes fabricados.

1.3. Organização da tese

A tese está subdividida em 5 capítulos:

No capítulo 1 foram apresentadas a introdução e objetivos do trabalho.

No capítulo 2 é apresentada, de forma resumida, os principais aspectos teóricos para a discussão dos resultados e uma revisão bibliográfica do material estudado.

No capítulo 3 são apresentados conceitos básicos sobre as técnicas e métodos experimentais comuns a todas as discussões.

Os resultados e discussões são apresentados no capítulo 4, este está dividido em 5 seções contendo cada uma, separadamente, uma introdução com os principais aspectos necessários para a discussão dos resultados, as metodologias desenvolvidas e os resultados obtidos. Na primeira seção (4.1) são apresentados os resultados de síntese e otimizações para a obtenção de partículas nanométricas com característica dispersa. Na seção 4.2 é apresentado um estudo na estabilização das suspensões e deposição por eletroforese. Na terceira seção (4.3) é apresentada a montagem experimental e as principais características da metodologia de sinterização por varredura a laser. Na quarta seção (4.4) são apresentados os resultados obtidos com a sinterização $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})\text{O}_3$ por varredura a laser, nesta seção também utilizamos a espectroscopia de impedância para a comparação entre as técnicas de sinterização. Por último (seção 4.5) apresentamos os resultados obtidos com a introdução do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ como aditivo para o incremento das densidades relativas, além da caracterização elétrica dos filmes.

No capítulo 5 é feita a conclusão final do trabalho.

São também apresentados 3 apêndices, no primeiro são apresentadas algumas idéias para a continuidade e complemento do trabalho, no segundo é discutido o efeito da substituição de Zr^{4+} em cerâmicas de BaTiO_3 e, finalmente, é apresentada a lista de publicações decorrentes deste trabalho.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo faremos uma breve revisão da literatura envolvida no presente trabalho. Serão abordados tópicos como o aquecimento de um sólido quando submetido a luz de um laser de CO₂, sinterização, estabilidade de suspensões, deposição de filmes espessos por eletroforese, método dos precursores poliméricos (Pechini), e por fim, uma revisão sobre algumas propriedades de interesse do material estudado.

2.1. O laser de CO₂ (16, 17, 18)

A palavra laser é um acrônimo do inglês "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation", que significa "amplificação da luz pelo efeito da emissão estimulada da radiação". As três principais características da luz laser são:

- i) *Luz colimada*: todos os fótons têm a mesma direção, permitindo uma alta densidade de energia num determinado alvo;
- ii) *Luz monocromática*: a luz do laser, ao contrário das luzes naturais, apresenta uma cor bem definida que corresponde a uma frequência bem definida;
- iii) *Luz coerente*: todos os fótons oscilam em fase.

A emissão do CO₂ foi primeiro estudado por Patel et al. em 1964. Desde então, seu aperfeiçoamento e aplicações foram objeto de estudo de muitos pesquisadores. Atualmente, lasers de CO₂ de alta e baixa potência são empregados para as mais diversas funções, desde a leitura de códigos de barras a até intervenções cirúrgicas e monitoramento de poluição atmosférica.

A excitação no laser de CO₂ é frequentemente feita utilizando uma descarga elétrica para gerar o estado vibracional excitado $X^1\Sigma_g^+ v''=1$, na molécula de nitrogênio. Estas moléculas transferem sua energia, por colisão, para as moléculas de CO₂ em seu estado fundamental ($\Sigma_g^- 00^0 0$), elevando-as para o modo de vibração assimétrico ($00^0 1$). A emissão laser ocorre da transição dos níveis rotacionais do estado ($00^0 1$) para os níveis rotacionais do estado vibracional mais baixo. A emissão mais intensa gerada pelo laser de CO₂ ocorre no comprimento de onda em torno de 10.6 μm .

Grande parte das aplicações dos lasers explora a possibilidade de focalização do feixe em pequenas regiões, possibilitando o aquecimento localizado no material (círculos focais com

diâmetros da ordem de dezenas de μm), em intervalos de tempo extremamente pequenos, gerando taxas de aquecimento de até $10^{10} \text{ }^\circ\text{C/s}$ e gradientes térmicos da ordem de $10^3 \text{ }^\circ\text{C/cm}$.

A interação laser-matéria durante o processamento a laser é fundamentalmente influenciada pelos parâmetros térmicos e ópticos do material. Entre eles estão:

1. A condutividade térmica do material K que fornece uma medida de quão rapidamente um material conduzirá energia térmica;
2. A penetração térmica, ou distância de difusão térmica (z_D) no material, definida como

$z_D = (4 \frac{K}{\rho C} t)^{1/2}$, onde ρ é a densidade e C a capacidade térmica. O parâmetro z_D relaciona a

penetração com o tempo de irradiação. Assim, controlando-se o tempo de irradiação, pode-se obter um aquecimento a maiores profundidades, ou apenas superficial, dependendo da aplicação de interesse. O parâmetro z_D é definido como a distância na qual a temperatura é $1/e$ vezes o valor em $z = 0$ (na superfície irradiada);

3. A refletividade R da superfície a ser processada, definida como a razão entre a potência radiante refletida e a potência radiante incidente na superfície, e que é o fator que determina que fração de radiação disponível será potencialmente absorvida pelo material.
4. A atenuação óptica, definida como o inverso do comprimento de penetração óptica (δ) do material, e que obedece à relação:

$$\alpha = \frac{(2\pi\mu\sigma\omega)^{1/2}}{c} \quad (1)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo, μ é a permeabilidade magnética, σ a condutividade elétrica do material e ω é a frequência da radiação incidente.

2.2. **Sinterização** (19)

A sinterização pode ser descrita como o processo no qual pós compactados, cristalinos ou não, são tratados termicamente de modo a formar um único sólido coerente que apresente resistência mecânica. Quando todos os constituintes permanecem sólidos durante o processo de sinterização, temos a sinterização no estado sólido.

As variáveis importantes no processo de sinterização são:

- A temperatura de processamento
- O tempo utilizado em cada processo
- O tamanho e distribuição de partículas do pó cerâmico
- A composição do sistema, incluindo aditivos e atmosfera
- O controle de pressão para casos onde é usado prensagem a quente ou controle de atmosfera

A principal força motriz para o processo de sinterização é a redução da energia livre superficial do sistema. Isso pode ser conseguido reduzindo a área superficial e das interfaces do compactado (crescimento do grão), e/ou também pela substituição das interfaces do sólido com gás pela interface de menor energia, sólido com sólido (densificação). Assim, da combinação do crescimento de grão e densificação tem-se as variações microestruturais que resultam da sinterização.

Figura 1 - Sinterização é um processo de mudança estrutural que recebe contribuição de dois subprocessos, a densificação e o crescimento de grão, a contribuição de cada subprocesso depende das variáveis experimentais (19).

A força motriz para a sinterização (redução da energia livre superficial) atua no nível atômico por meio das diferenças de curvaturas que ocorrem nas superfícies das partículas. As diferenças nas concentrações de vacâncias proporcionam o transporte de massa. A relação entre energia superficial, raio de curvatura e concentração de vacâncias em função da temperatura T , é dada pela equação de Gibbs-Thomson (19).

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

em que $C(r)$ é a concentração de vacâncias na superfície com raio de curvatura r , C_{∞} é a concentração de vacâncias no plano, γ é a energia superficial, k é a constante de Boltzman, e Ω é o volume ocupado por uma vacância. Em pós compactados, as concentrações de vacâncias devem ser diferentes para regiões com diferentes curvaturas, resultando em um gradiente de vacâncias e, conseqüentemente, um fluxo de massa. A taxa de transporte de massa é descrita pela primeira lei de Fick's para difusão:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (3)$$

em que **J** é o fluxo de vacâncias, **D** é o coeficiente de difusão e **dC/dx** é o módulo do gradiente de concentração de vacâncias.

O comportamento dos corpos cerâmicos durante a sinterização são, em geral, estudados de modo simplificado e dividido em três estágios: o inicial, no qual ocorre a formação dos contornos de grão, pescoços e também o arredondamento dos poros abertos interconectados; o intermediário, quando ocorre um grande fechamento de poros e densificação e o estágio final, onde ocorrem um acentuado crescimento do tamanho de grão e fechamento de poros residuais com pequena densificação.

Durante o estágio inicial de sinterização ocorre um fluxo de vacâncias através do pescoço formado entre as partículas. Esse fluxo de vacâncias é diretamente proporcional ao fluxo de átomos na direção oposta, o que resulta na formação do pescoço (Figura 2).

Podemos também representar a força motriz para o movimento dos átomos como resultante de um gradiente de pressão no sólido em regiões próximas as superfícies de diferentes curvaturas. Esta representação leva a um fluxo associado a difusão atômica que pode ser escrito como (19):

$$J = -\frac{D}{kT} \frac{dP}{dx} \quad (4)$$

em que **dP/dx** é o módulo do gradiente de pressão. Os átomos tendem a se mover das regiões de maior para regiões de menor pressão. Essa pressão é inversamente proporcional ao raio de curvatura (que é menor na região de pescoço, onde o raio de curvatura é negativo).

Figura 2 - Fluxo de vacâncias e conseqüente fluxo de átomos na direção oposta, formando o pescoço (19).

Figura 3 - Formação de pescoço a partir do fluxo de átomos entre regiões com diferentes curvaturas, de acordo com o gradiente de pressão entre essas regiões (19). A imagem do corpo cerâmico foi obtida para o BaZrO_3 .

São vários os mecanismos de transporte de massa que contribuem para a sinterização, entre eles: difusão volumétrica (via retículo cristalino), difusão superficial, difusão através dos contornos de grão, fluxo viscoso e evaporação/condensação. Qualquer combinação desses

processos é possível em todos os estágios de sinterização, e em todos os casos a força motriz é a redução da energia livre total do sistema.

2.3. A estabilização das suspensões

Uma suspensão coloidal é constituída por um pó (entre 1nm e 1 μ m) e um solvente, ao qual podem ser adicionados dispersantes, plastificantes ou outros aditivos (20). Dois parâmetros muito importantes para a consolidação de uma dispersão coloidal são a distribuição granulométrica e as propriedades físico-químicas da superfície do material. A interação entre as superfícies/interfaces das partículas sólidas pode resultar na alteração no número de hidroxilas formadas durante a hidratação e, como consequência, é alterado o ponto isoelétrico da suspensão. As partículas devem estar dispersas no meio líquido, todavia, estas têm uma tendência natural de se reduzirem em número e se aglomerar (devido ao movimento Browniano e as forças Van der Waals). A redução do número de partículas e aglomeração é conhecida como floculação. No caso de nanopartículas, a elevada área superficial acentua as forças de superfície afetando diretamente no estado de dispersão e no comportamento reológico das suspensões.

A estabilidade de uma suspensão coloidal é dependente da interação entre as partículas e destas com o meio (líquido). Uma suspensão é estabilizada quando as forças repulsivas excedem as forças atrativas. Os mecanismos básicos para a geração de forças de repulsão são (20):

Eletrostático: Ocorre devido ao desenvolvimento de cargas elétricas nas partículas em decorrência da interação de sua superfície com o meio líquido.

Estérico: Ocorre devido à adsorção superficial de polímeros de cadeias longas que dificultam a aproximação das partículas por impedimento mecânico ou osmótico.

Eleto-estérico: Ocorre da adsorção específica de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das partículas, no qual os íons provenientes da dissociação desses grupos ionizáveis formam uma barreira eletrostática com efeito estérico.

No caso da deposição por eletroforese, o principal meio para a estabilização das suspensões é o eletrostático ou eletro-estérico. Quando partículas são dispersas em um solvente polar, sua superfície desenvolve uma carga elétrica devido principalmente à dissolução, redução ou oxidação preferencial e absorção de materiais carregados, como polímeros. As superfícies carregadas irão atrair eletrostaticamente cargas opostas no solvente ou solução (estas cargas são tipicamente chamadas de “contra íons”). A combinação de força eletrostática, movimento Browniano e força osmótica resultam em uma estrutura do tipo dupla camada (21).

Para suspensões aquosas, as cargas para estabilização são obtidas pela interação da superfície das partículas com o meio líquido. Contudo, as cargas em solução podem ser sintonizadas com o controle do pH, que é uma função da ionização de grupos hidroxilas superficiais e segue as seguintes reações (22):

onde S representa a superfície do óxido e K_a e K_b são as constantes de dissociação ácida e básica em água, respectivamente. Quando a superfície do óxido tem um comportamento ácido com relação à água, a suspensão apresenta pH ácido e a superfície deve estar carregada negativamente (Equação (5) - potencial zeta < 0). No caso da superfície apresentar caráter básico com relação à água, a suspensão apresenta um pH final básico e a superfície do óxido deve estar carregada positivamente (Equação (6) - potencial zeta > 0).

A estabilização eletrostática é considerada mais efetiva em meio aquoso, e isto tem sido demonstrado levando em conta a quantidade de cargas superficiais das partículas e contra íons em solução (23). No entanto, o meio aquoso apresenta um importante inconveniente, que é a eletrolise sob a aplicação de pequenos campos elétricos (2 V/cm) (27). Poucos estudos têm sido encontrados em suspensões com solventes de constante dielétrica intermediária, como os alcoóis (22). Nestes sistemas, a dupla camada elétrica formada ao redor das partículas tem sua distribuição comprimida e a estabilização é geralmente obtida pela ação de dispersantes estéricos (24). Entretanto, alguns estudos têm demonstrado a viabilidade na obtenção de cargas superficiais e contra íons em meio alcoólico quando se utiliza solventes binários (25).

Como já discutido anteriormente, os íons H^+ e OH^- são determinantes de potencial para os óxidos cerâmicos em suspensão, e isto independe do solvente utilizado. No caso de suspensões em alcoóis, como o etanol, a formação de cargas superficiais pode também ser determinada pela diferença de acidez entre as hidroxilas formadas na superfície do óxido e aquelas do álcool utilizado (26), analogamente às suspensões aquosas. Quando a superfície é ácida com relação ao solvente, as partículas devem apresentar, no equilíbrio, cargas negativas (potencial zeta < 0) e o pH final deve ser ácido (Equação (7)). Já quando a superfície apresenta caráter básico com relação ao solvente, as partículas devem apresentar cargas elétricas positivas (potencial zeta > 0) e o pH final deve ser básico (Equação (8)).

onde $Ka2$ e $Kb2$ são as constantes de dissociação ácida e básica em etanol, respectivamente.

As variações na carga superficial e no pH serão mais intensas quando as constantes de equilíbrio forem maiores, isto é, a diferença nas energias de dissociação. As constantes de equilíbrio mencionadas, entretanto, são dadas pela reação global dos vários grupos superficiais ionizados, e não pela reação individual de cada grupo, já que cada dissociação deve afetar a dissociação de outro grupo presente na superfície do material de forma semelhante à de uma molécula polifuncional (22).

2.4. A técnica de deposição por eletroforese (EDP)

A técnica de deposição por eletroforese (EDP - Electrophoretic Deposition) permite a produção de filmes espessos de diferentes espessuras sobre substratos condutores. As características das suspensões e o valor do campo elétrico em corrente contínua (CC) são parâmetros importantes que afetam a qualidade do filme espesso final. A técnica possibilita a realização de microestruturas únicas e a combinação de uma grande variedade de materiais, morfologias e dimensões (27). Na EDP, não é necessário que o material depositado seja condutor, e as partículas são estabilizadas na dispersão coloidal por mecanismos eletrostáticos ou eletroestericos.

Sobre a aplicação de um campo elétrico externo, na solução coloidal, as partículas carregadas se movem em resposta a este campo, como ilustrado na Figura 4. Este tipo de movimento é chamado de eletroforese. Quando a partícula está em movimento uma parte da solução que a cerca irá se mover também, desde que esta fração de solução esteja fortemente ligada à partícula. O plano que separa esta fração de líquido fortemente ligado à partícula e o

restante da solução é chamado de plano de escorregamento. O potencial elétrico do plano de escorregamento é conhecido como potencial zeta (ζ). O potencial zeta é determinado por uma série de fatores, como a densidade de carga na superfície das partículas, a concentração de “contra íons” na solução, polaridade do solvente e temperatura.

Figura 4 - Esquema ilustrativo de uma célula de deposição por eletroforese (EPD) (12).

A eletroforese consiste basicamente no movimento e aglomeração dos pós no eletrodo. O processo é tradicionalmente descrito pela equação empírica de Hamaker (12), que faz relação entre a taxa de deposição instantânea (w (Kg)) e o campo elétrico aplicado (E (V/m)):

$$\frac{dw}{dt} = f\mu ECA \quad (9)$$

onde t (s) é o tempo, μ ($m^2V.s$) é a mobilidade eletroforética, C (kg/m^3) é a carga de pós na suspensão, A (m^2) é a área dos eletrodos e f é uma fator que leva em conta que nem todo o pó que se dirige ao eletrodo é incorporado ao depósito. Outra importante variação deste modelo de cinética de deposição foi proposto por Zhang e colaboradores (28, 29) e leva em consideração a conservação da massa em suspensão, ou seja, a massa depositada durante a EPD é igual à variação da massa da dispersão.

A deposição com coesão das partículas que chegam ao eletrodo é também um processo muito estudado. No entanto, a literatura a respeito deste processo não é conclusiva em explicar o mecanismo.

Hamaker e Verwey (21) realizaram estudos na tentativa de explicar o fenômeno de deposição das partículas na EDP. Segundo estes autores as partículas são movidas em direção ao eletrodo devido ao campo elétrico externo e se depositam devido a pressão exercida sobre elas pelas camadas externas. Outro mecanismo, proposto por Grillon e colaboradores (30) sugere, que as partículas sofram uma neutralização de cargas à medida que elas entram em contato com o eletrodo onde é realizado o depósito. Shimbo e colaboradores (31) propuseram que processos secundários no eletrodo produzem hidróxidos que adsorvem nas partículas e as polimerizam dando coesão ao depósito. Na tentativa de comprovar o fenômeno de descarregamento das partículas, Sarkar e colaboradores (32) realizaram um experimento utilizando uma suspensão de Al_2O_3 em etanol. Entre os eletrodos da EDP estes autores fixaram uma membrana de diálise, permeável apenas aos íons. Eles observaram um depósito denso na membrana e a passagem de corrente no sistema através de descarga iônica. Desta maneira, pode-se concluir que a maior parte da corrente durante a EDP é devido a descarga iônica. Desta maneira a interação partícula/eletrodo não é o mecanismo principal para a deposição. Sarkar e colaboradores (33) propuseram um modelo em que os íons que chegam ao eletrodo de deposição alteram localmente o pH em direção ao ponto isoelétrico, levando a deposição das partículas.

2.5. O método de Pechini

O método idealizado por Pechini (34) utiliza a capacidade que alguns ácidos orgânicos α -hidroxicarboxílicos possuem para a formação de quelatos ácidos com vários cátions (35). A formação dos quelatos se dá por meio da mistura de cátions (em geral sais dissolvidos em solução aquosa) com um ácido. Na presença de um poliálcool, como o etilenoglicol, estes quelatos reagem formando um éster orgânico e água como produtos. Quando colocada sob agitação e aquecimento em torno de 80°C, uma solução límpida é obtida. A mistura aquecida a temperaturas em torno de 100°C, sofre uma reação de poliesterificação formando um sol homogêneo, no qual os íons metálicos estão uniformemente distribuídos por toda a matriz orgânica. Aquecendo-se novamente este sol para remover excesso de solventes, uma resina sólida é formada. Devido à alta viscosidade da resina e a forte coordenação associada com o complexo, os íons metálicos são “congelados” na rede polimérica, permanecendo distribuídos homogeneamente. A resina sólida é então aquecida a temperaturas de ~600°C para remoção de resíduos orgânicos. Os metais precursores combinam-se quimicamente para formar o composto na estequiometria desejada durante a pirólise. As possíveis reações químicas da solução que ocorrem no processo Pechini estão ilustradas esquematicamente na Figura 5. Essas reações ocorrem em meio aquoso, sem necessidade de atmosfera especial ou vácuo. A quantidade do agente quelante (razão AC/Me) utilizada no processo deve ser a mínima suficiente para promover a complexação dos cátions.

Figura 5 - Reações básicas envolvidas no processo de Pechini (18).

Quando AC/Me=1, cada íon metálico pode ser complexado por somente uma molécula de ácido cítrico, enquanto que para AC/Me=3, cada íon metálico pode interagir com três moléculas de ácido cítrico. Isto possibilita que a resina com maior razão AC/Me possa ser mais uniforme em termos da distribuição dos íons na cadeia polimérica. A pouca complexação dos íons diminui a distância entre eles e, desse modo, torna as interações entre os íons mais fortes. Este fato possibilita a formação de grupos (clusters) de íons metálicos, levando a uma resina com estrutura não homogênea.

Do ponto de vista da qualidade de pós preparados pelo método de Pechini, fases cristalinas homogêneas com partículas nanométricas são obtidas utilizando soluções com razão AC/Me adequada.

Outra vantagem é a obtenção de fases cristalinas com temperaturas de calcinação bem abaixo das temperaturas utilizadas nos métodos convencionais. O entendimento do porque destas menores temperaturas ainda não é completo. Kumar e colaboradores (36) estudaram a energia livre de formação de fase, associada com as reações que podem levar a formação do BaTiO₃, em

função da temperatura e atmosfera. Para o estudo, estes autores consideraram as reações entre BaCO_3 e TiO_2 , em atmosfera de ar e CO_2 . Durante a decomposição do polímero, podemos pressupor a cristalização do BaO e do TiO_2 . Se o BaO cristaliza primeiro, segundo Kumar e col., ele pode formar o BaCO_3 , Ba(OH)_2 ou o BaTiO_3 (Figura 6a). A formação de Ba(OH)_2 é a menos provável de todas, devido a sua temperatura de formação. O BaCO_3 é a fase mais estável até 172°C , e qualquer BaO não reagido irá formar BaTiO_3 somente em temperaturas maiores que 172°C (Figura 6a). Todavia, na ausência de reação no estado sólido entre BaO e TiO_2 , o BaCO_3 é a fase mais estável até 541°C (Figura 7a), sendo que em atmosfera de CO_2 esta estabilidade se prorroga até 900°C (Figura 7b). O pressuposto da cristalização de BaO impõe a presença de grande quantidade de BaCO_3 até 541°C , o BaTiO_3 poderia se formar, em ar, em temperaturas entre 541°C e 674°C , e o Ba_2TiO_4 se formaria em temperaturas maiores que 674°C . Similarmente em atmosferas de CO_2 teríamos a presença de grande quantidade de BaCO_3 até 900°C , BaTiO_3 poderia se formar em temperaturas entre 900°C e 1030°C e Ba_2TiO_4 se formaria em temperaturas maiores que 1030°C (Figura 7b).

Figura 6 - Energia livre de Gibbs (ΔG_{rx}) em função da temperatura em: (a) 1 atm de ar, (b) 1 atm de CO_2 (36).

Figura 7 - Energia livre de Gibbs (ΔG_{rx}) em função da temperatura em: (a) 1 atm de ar, (b) 1 atm de CO_2 (36).

Como visto, a formação de $BaTiO_3$ pela reação entre $BaCO_3$ e TiO_2 é termodinamicamente possível a temperaturas maiores que $172^\circ C$ no ar e maiores que $376^\circ C$ em CO_2 . Todavia, formação de $BaTiO_3$ é reportada somente em temperaturas maiores que $1000^\circ C$ pelo método convencional. Como é verificado uma grande diferença entre a possibilidade termodinâmica e os resultados atuais, este fato é um indicativo que a reação é desfavorecida pela cinética da reação.

Quando se utiliza métodos químicos para a síntese, é possível que o precursor amorfo não se cristalize em óxidos individuais ou carbonatos, em vez disso o $BaTiO_3$ se forma por diferentes reações “com atalhos”, a qual envolve a formação e subsequente decomposição de uma fase intermediária. Hennings e colaboradores (37) afirmaram que a formação do $BaTiO_3$ ocorre diretamente da reação no estado sólido entre o $BaCO_3$ e o TiO_2 . Todavia, outros autores (36, 38) discutem que o $BaTiO_3$ é formado diretamente pela decomposição térmica de uma fase intermediária ($Ba_2Ti_2CO_3$), que ocorre a $635^\circ C$. A variação da energia livre de Gibbs envolve uma decomposição, e desta maneira, um intermediário para a formação de $BaTiO_3$ provavelmente envolveria valores menores que para a reação entre $BaCO_3$ e TiO_2 .

2.6. A espectroscopia de impedância (39)

Quando um potencial elétrico $V(t) = V_m \sin(\omega t)$ numa frequência $f = \omega/2\pi$ é aplicado em uma amostra, esta responde com uma corrente elétrica $i(t) = I_m \sin(\omega t + \theta)$, em que θ é a diferença de fase entre a voltagem e a corrente elétrica. Define-se, então, a impedância do sistema como sendo $Z^*(\omega) = V(t)/i(t)$. Pode-se dizer que o conceito de impedância é mais geral que o de resistência elétrica, pois leva em conta a defasagem entre o estímulo e a resposta do sistema. Numa representação gráfica, em um sistema de eixos cartesianos de $Z^*(\omega) = Z' + iZ''$, enquanto a parte real, Z' , é representada no eixo x , a parte imaginária, Z'' , é representada no eixo y . O número complexo é igual a $i \equiv \sqrt{-1} \equiv \exp(i\pi/2)$ e indica uma rotação anti-horária de $\pi/2$ em relação ao eixo x , para a representação gráfica.

Impedância é por definição uma quantidade complexa. Ela somente é real quando $\theta = 0$ e, deste modo $Z(\omega) = Z'(\omega)$, apresentando um comportamento puramente resistivo. Neste caso, a impedância é completamente independente da frequência.

Na técnica de espectroscopia de impedância obtêm-se um conjunto de medidas de Z^* tomadas em um intervalo de frequência ω . Explora-se assim, a dependência entre a frequência de um estímulo aplicado e a resposta do sistema. Os dados experimentais de espectroscopia de impedância podem ser tratados dentro de quatro formalismos complexos:

A impedância,

$$Z^* = Z' + iZ'' \quad (10)$$

A admitância,

$$Y \equiv Z^{-1} \equiv Y' + iY'' \quad (11)$$

O módulo elétrico,

$$M(\omega) = i\omega C_0 Z^* \quad (12)$$

E a permissividade complexa,

$$\varepsilon^*(\omega) = Y^*(\omega) / i\omega C_0 = 1 / i\omega C_0 Z^*(\omega) \quad (13)$$

em que C_0 é a capacitância da célula de medida. É possível, a partir dos dados de impedância, calcular a permissividade elétrica. A permissividade complexa $\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ pode ser calculada utilizando a Equação (13), que pode ser rescrita como,

$$\varepsilon^* = \frac{1}{i\omega\varepsilon_0 \frac{A}{l} Z^*} = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (14)$$

sendo ε_0 a permissividade no vácuo, l a espessura da amostra, A é a área dos eletrodos e, os termos ε' e ε'' , são a permissividade elétrica real e imaginária.

Separando a parte real e imaginária da Equação (14) obtemos,

$$\varepsilon' = \frac{lZ''}{\omega\varepsilon_0 A |Z^*|^2} \quad (15)$$

$$\varepsilon'' = \frac{lZ'}{\omega\varepsilon_0 A |Z^*|^2} \quad (16)$$

Podemos representar os dados de impedância como circuitos elétricos equivalentes. O modelo mais simples consiste em um circuito RC (resistência e capacitor) ligados em paralelo. A Figura 8 representa este circuito. A partir dos valores determinados para R e C pode-se calcular a resistividade, a condutividade elétrica e a permissividade relativa do material.

Figura 8 - Associação em paralelo de um resistor (R) e um capacitor (C).

Considerando o circuito elétrico **RC** submetido a uma voltagem **V** que varia com o tempo, a corrente elétrica resultante corresponderá a soma das correntes individuais dos elementos **R** e **C**:

$$i(t) = i_C(t) + i_R(t) \quad (17)$$

Considerando que a tensão aplicada seja do tipo,

$$V^*(w,t) = V_0 e^{iwt} \quad (18)$$

A componente resistiva da corrente será dada pela lei de Ohm,

$$i^*_R(t) = \frac{V^*(t)}{R} = \frac{V_0}{R} e^{iwt} \quad (19)$$

A componente capacitiva será,

$$i^*_C(t) = C \frac{dV^*(t)}{dt} \quad (20)$$

Substituindo a Equação (18) na Equação (20) temos,

$$i^*_C(t) = C \frac{d}{dt}(V_0 e^{iwt}) = iwCV^*(t) \quad (21)$$

Somando-se as componentes capacitiva e resistiva da corrente encontramos,

$$i^*(t) = \frac{V^*(t)}{R} + iwCV^*(t) \quad (22)$$

Na Equação (22), a componente resistiva faz com que o ângulo entre $i(t)$ e $V(t)$ passe a ser $90^\circ - \delta$. O ângulo δ representa a dissipação de energia elétrica sob a forma de calor, e é, geralmente, representado pela sua tangente, a tangente de perda:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{|i_R|}{|i_C|} = \frac{1}{\omega RC} \quad (23)$$

A expressão para impedância pode ser obtida substituindo-se a Equação (22) na relação $V(\omega, t) = Z(\omega) i(\omega, t)$:

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad (24)$$

em que $\tau = RC$ é constante e tem dimensão de tempo. Este valor está relacionado ao tempo de relaxação do sistema. Reescrevendo a Equação (24), de modo a separar a parte real e imaginária e substituindo RC por τ , temos:

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{[1 + (\omega\tau)^2]} - i \frac{R\omega\tau}{[1 + (\omega\tau)^2]} = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (25)$$

que é a equação para impedância para um circuito elétrico RC paralelo.

O modelo “brick – layer” para cerâmicas

Os modelos de análise, que utilizam circuitos equivalentes, possuem grande aplicabilidade em diversos tipos de sistema. Em cerâmicas é possível associar os blocos de circuitos às contribuições do grão e contorno de grão separadamente. Um modelo muito utilizado em cerâmicas é o *brick-layer*. O modelo *brick-layer* aproxima a microestrutura a um conjunto de grãos cúbicos separados por contornos planos. As relaxações dielétricas do grão e contorno de grão obedecem ao mesmo formalismo matemático de um sistema composto por elementos RC paralelos, Equação (25), ligados em série.

Considerando Z^* em função de Z' e Z'' na Equação (25):

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (26)$$

tem-se a equação de uma circunferência de raio $R/2$. Assim, a representação dos dados experimentais de impedância no plano complexo fornece um arco semicircular cujo diâmetro corresponde ao valor da resistência elétrica R . Neste semicírculo cada ponto corresponde a um valor de frequência, e no ponto máximo (que corresponde a frequência ω_0) tem-se,

$$Z' = Z'' = R/2 \quad (27)$$

Da Equação (27) combinada com a Equação (25), temos a relação:

$$\omega_0 \tau = 1 \quad (28)$$

em que ω_0 é a frequência de relaxação.

Figura 9 - (a) circuito elétrico e (b) diagrama correspondente.

Quando o centro do semicírculo é deslocado do eixo das abscissas e o arco fica descentralizado, dizemos que o tempo de relaxação não possui um valor único, mas está

distribuído em torno de um valor médio. Quando isso ocorre, a Equação (24) pode ser substituída pela equação empírica,

$$Z^* = \frac{R}{1 + (i\omega RC)^\Psi} \quad (29)$$

em que o parâmetro Ψ assume valores entre 0 e 1, dependendo do ângulo de descentralização θ através da relação,

$$\theta = (1 - \Psi) \frac{\pi}{2} \quad (30)$$

O parâmetro Ψ indica a largura da distribuição dos tempos de relaxação em torno de um valor médio (39).

Quando $\Psi = 1$ utiliza-se a equação para um circuito **RC** paralelo, quando $\Psi < 1$, o circuito equivalente é composto por um resistor ligado em paralelo com um elemento de fase constante (CPE), e teremos uma distribuição de valores possíveis para τ . O (CPE) recebe este nome porque sua impedância, $Z_{CPE} = (i\omega C)^{-\Psi}$, é caracterizada por possuir um ângulo de fase $(i)^{-\Psi}$ que é constante para qualquer valor de ω .

Cada elemento RC gera um semicírculo no plano complexo. Materiais cerâmicos apresentam em geral diagramas com dois semicírculos, Figura 10, um correspondente a resposta dielétrica dos grãos (em geral em frequências mais altas) e outro correspondente a resposta dielétrica dos contornos (em geral em menores frequências).

Figura 10 - Diagrama de impedância no plano complexo para sistemas caracterizados por dois semicírculos.

A partir dos valores obtidos nos ajustes dos dados experimentais é possível determinar **R** e **C** para ambas as contribuições (grãos e contornos). Com essas informações de resistência podemos calcular a resistividade ou a condutividade elétrica. Para sistemas termicamente ativados podemos usar a lei Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / kT) \quad (31)$$

em que E_a é a energia de ativação do processo de condução, **k** é a constante de Boltzmann, **T** é a temperatura em Kelvin e σ_0 é a condutividade elétrica quando $T \rightarrow \infty$.

2.7. O sistema BaTi_{1-x}Zr_xO₃

O estado da arte para esses materiais na forma volumétrica, filmes finos e espessos está centrado em estudos relacionados ao processamento, entendimento da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica e a determinação de suas propriedades físicas, particularmente as características dielétricas, ferroelétricas e piezelétricas.

O BaTiO_3 puro, correspondendo a $x = 0$ no composto $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, foi o primeiro material cerâmico ferroelétrico com a estrutura perovskita a ser identificado (40). Ele apresenta simetria cúbica (Figura 11a), (grupo pontual $m3m$), para temperaturas acima de 130°C . Esta temperatura corresponde a transição ferro/paraelétrica e é conhecida como ponto de Curie do material (T_c). Quando a temperatura está entre 130°C e 0°C tem-se uma fase ferroelétrica com simetria tetragonal (grupo pontual $4mm$), com a razão entre os parâmetros de rede em torno de 1,01 (c/a). A direção da polarização espontânea é ao longo do eixo c da cela unitária tetragonal (Figura 11b). Para temperaturas entre 0° e -90°C , uma nova fase com simetria ortorrômbica (grupo pontual $mm2$) torna-se estável. Esta fase também é ferroelétrica com polarização espontânea paralela a direção (110), considerando a estrutura cúbica original (Figura 11c). Abaixo de -90°C , uma terceira transição de fase ocorre e a simetria da rede muda de ortorrômbica para romboédrica (grupo pontual $3m$) e eixo polar ferroelétrico paralelo a direção (111) da cela cúbica Figura 11d (40, 41, 42).

Figura 11 - Cela unitária do $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x=0$) para diferentes temperaturas, e representação da polarização espontânea (P_s). a) cúbica, acima de 130°C ; b) tetragonal, entre 130°C e 0°C ; c) ortorrômbica, entre 0°C e -90°C ; d) romboédrica, abaixo de -90°C (40).

O sistema BaTiO_3 - BaZrO_3 foi identificado como uma solução sólida pela primeira vez por volta do ano 1950 (43). Contudo, o estudo desse composto tem recentemente recebido especial atenção (44, 45, 46), devido ao fato da substituição de Zr na rede cristalina do BaTiO_3 (BT) permitir a sintonização/otimização das propriedades desse ferroelétrico. Esta característica faz do $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ um candidato a substituir materiais a base de chumbo, tais como o $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) e o $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PLZT) em diversas aplicações. As desvantagens dos materiais a base de chumbo são a volatilidade e a toxicidade do PbO . Visando a preservação do meio ambiente, pesquisas têm procurado encontrar materiais substitutos com componentes não tóxicos.

Como exemplo dessas propriedades, tem sido reportado que em pequenas e médias substituições de Zr^{4+} ($0.05 \leq x \leq 0.15$), ocorre um incremento das propriedades piezoelétricas do BT a temperatura ambiente (47, 53). Esta característica tem sido explicada com base na fase cristalina presente, uma vez que estudos em função da temperatura, para o BT, indicam ótimas propriedades piezoelétricas para as fases ortorrômbica e romboédrica (42). No caso do $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, este efeito é obtido deslocando a existências dessas fases para a temperatura ambiente com a introdução do Zr na rede do BT (48). Com o aumento da quantidade de Zr para valores de ~25%, o composto passa a apresentar o comportamento típico de um relaxor (49). Acredita-se que esse comportamento é causado pela distribuição inhomogênea de íons de Zr em sítios de Ti e por tensões mecânicas nos grãos (50). Recentemente, o comportamento relaxor de filmes finos de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60})\text{O}_3$ tem despertado interesse para fabricação de MEMS “Micro-Electro-Mechanical Systems” (49).

As modificações das propriedades do BT têm relação direta com as alterações das transições de fase devido à introdução do Zr a rede. Os trabalhos reportam que esta substituição

aumenta a temperatura de transição estrutural romboédrica/ortorrômbica (T_1) e ortorrômbica/tetragonal (T_2) e diminui a temperatura de transição tetragonal/cúbica (T_3), também conhecida como temperatura de Curie (51). O controle da temperatura de Curie é importante para a confecção de capacitores e define o seu intervalo de utilização (52).

Com relação a composição estudada neste trabalho, quando temos ~15 mol % de Zr substitucional no BaTiO_3 , todas as três temperaturas de transição de fase (T_1 , T_2 e T_3) passam a acontecer próximo a temperatura ambiente (T_m) e o material exibe alta constante dielétrica (Apêndice B). As características desta transição de fase são ainda uma questão controversa. Uma vez que as transições de fase se deslocam no espectro de temperatura quase linearmente com a introdução do Zr, existe uma tendência em se afirmar que nesta composição ocorre diretamente a passagem da fase romboédrica para a fase cúbica (60). Entretanto, Kell e Helicar (53) assumem que as fases ortorrômbica e tetragonal continuam a existir muito próximas a T_m . Dobal e colaboradores (51, 54) estudaram as transições de fase do sistema $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ utilizando a microscopia Raman em diversas temperaturas, estes autores verificaram uma excelente concordância entre os resultados desta espectroscopia e as medidas dielétricas, mas não foram capazes de elucidar a questão acima para a composição $x=0.15$, uma vez que não foram observadas diferenças nos espectros entre as fases presentes.

As alterações nas transições de fase deste composto são, em geral, relacionadas ao maior raio iônicos do Zr^{+4} em relação ao Ti^{+4} ($R_{\text{Zr}^{+4}} = 0.72$; e $R_{\text{Ti}^{+4}} = 0.605 \text{ \AA}$ para a coordenação seis) (61), o maior raio iônico do Zr limitaria o deslocamento do íon tetravalente no centro do octaedro (Δ_z), alterando as características de transição de fase. Além dessa alteração na temperatura de transição, quando temos $x \geq 0.15$, se observa uma transição de fase difusa. É conhecido que uma rede cristalina altamente ordenada favorece o efeito cooperativo e leva a uma transição de fase

estreita “sharp”, enquanto que em uma rede mais desordenada observa-se uma transição de fase difusa (55).

Diversos trabalhos são encontrados em literatura para a composição $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})\text{O}_3$, principalmente para cerâmicas sinterizadas convencionalmente. A preparação do $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})\text{O}_3$ na forma de filmes finos por métodos químicos também tem sido estudada, a motivação esta centrada na possibilidade do desenvolvimento de MEMS (sistemas micro eletromecânicos) (49, 63). Entretanto, a utilização de filmes é finos é limitada, devido as propriedades inferiores que estes apresentam em relação aos cristais ou cerâmicas. Com relação a filmes espessos, alguns trabalhos são reportados sobre a preparação por “screen printing” (8, 48, 56), estes autores estudaram a introdução de pequenas quantidades Zr substitucional no BaTiO_3 , para melhoramento das propriedades piezelétricas, com a intenção de produzir microaturadores. Yu e colaboradores (57, 59) realizaram estudos em cristais e cerâmicas deste material, e verificaram que o comportamento da transição de fase é bastante similar entre o material cristalino e policristalino.

Um resumo das principais características observadas em literatura é apresentado na Tabela 1. Podemos verificar uma relativa concordância nas temperaturas observadas para as transições de fase, a exceção dos filmes finos. Também podemos constatar uma significativa variação de ϵ_m para os diversos estudos. Em materiais ferroelétricos, um diferente grau de ordenamento é esperado ocorrer próximo às superfícies ou interfaces, levando a efeitos intrínsecos de dependência com o tamanho da amostra. Além disso, a compreensão de efeitos relativos à dimensão em ferroelétricos é complicada por que a polarização interage mais fortemente do que outros parâmetros de ordenamento com a composição, tensão, e carga, produzindo grandes efeitos extrínsecos se estas variáveis não são bem controladas. Dessa forma,

a metodologia de preparação é um fator importante para o controle das propriedades deste composto (58).

Tabela 1 – Resumo dos valores de ϵ_m (máxima permissividade), T_m (temperatura onde ocorre ϵ_m), perda dielétrica, temperatura e tempo de sinterização, para diversos tipos de amostra de $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})\text{O}_3$, obtidos de diversos trabalhos presentes na literatura.

Referência	Amostras	Sinterização	Tamanho de grão (μm)	T_m	ϵ_m	Perda
(59)	Monocristais			65	~ 12000	-
(60)	Cerâmicas	1450°C/6h	~ 50	65	~ 30000	-
(61)	Cerâmicas			67		
(51, 54)	Cerâmicas	1577°C	-	67	~ 16000	-
(62)	Cerâmicas	1550 °C/4h	-	77	~ 4000	-
(49)	Filmes finos	-	~ 0.120	~ 30	~ 900	-
(63)	Filmes Finos		0.09	-	181*	$\sim 0.02^*$
(48)	Filmes espessos [#]	1400°C/1h [#]	$\sim 50^{\#}$	$\sim 75^{\#}$	$\sim 16000^{\#}$	-

* Medido a temperatura ambiente.

Dados para a composição $x=0.10$

Maiores discussões são apresentadas no Apêndice B, onde uma completa caracterização da influência do Zr nas transições de fase e resistividade do BaTiO_3 é apresentada.

3. TÉCNICAS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS EMPREGADOS

Neste capítulo serão descritas, em resumo, as técnicas utilizadas na síntese, na deposição, na sinterização e na caracterização física dos filmes estudados. Foram abordados apenas conceitos básicos, uma vez que estas técnicas são bastante conhecidas e detalhes podem ser encontrados em diversas teses e livros texto específicos para cada uma delas. Os procedimentos específicos serão descritos individualmente em cada seção do capítulo de resultados e discussões.

3.1. Análise Térmica

Quando um material sofre uma reação físico-química ou transformação estrutural durante um processo térmico, ele libera (reação exotérmica) ou absorve (reação endotérmica) energia. Na análise térmica diferencial (ATD), a temperatura da amostra é comparada com a de uma referência inerte durante um programa de variação de temperatura a taxa constante. A curva de ATD registra as diferenças entre as temperaturas da amostra e da referência inerte padrão em função da temperatura da fonte de calor. As reações exotérmicas e endotérmicas são determinadas e correspondem a vales e picos nas curvas de ATD. A análise da variação da massa da amostra durante o processo térmico nos fornecem as curvas da análise termogravimétrica (TG) (64).

As análises térmicas foram realizadas para os pós precursores/resinas com o intuito de determinar as temperaturas ótimas para calcinação e verificar possíveis reações entre os compostos. Para a análise foi utilizado o equipamento STA409/NETZSCH. A análise foi realizada em atmosfera de ar sintético ($O_2/N_2 - 1/4$), a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, no intervalo de temperatura de 25°C a 1000°C, usando cadinhos de alumina.

3.2. Difração de raios-X

A técnica de difração por raios-X (DRX) baseia-se no espalhamento de um feixe de raios-X pelos átomos que constituem a rede cristalina dos materiais. As posições e intensidades relativas dos picos de Bragg permitem identificar a estrutura, quantificar a fase cristalina presente e a composição. A largura dos picos permite a determinação das distorções na rede cristalina, e do tamanho dos cristalitos através da relação Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_0} \quad (32)$$

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (33)$$

onde D é o tamanho médio do cristalito; k é uma constante, conhecida como fator de forma, que neste caso é 0.9; λ é o comprimento de onda da fonte de raios X correspondente a emissão $K\alpha$ do Cu e igual a 1.54052Å; θ_0 é o ângulo da posição de máxima intensidade do pico; e B e b são as larguras a meia altura do pico da fase de interesse e do padrão utilizado ($b = 0.00136$), respectivamente, neste caso o padrão foi o Si (18).

As medidas foram realizadas no pó calcinado e superfície dos filmes, em modo de varredura contínua em um difratômetro Rigaku Rotaflex – RU-200B, com radiação K_α do Cu, em um intervalo de varredura 2θ entre 20° e 80° , com passo de 0.02° . O cálculo do tamanho dos cristalitos foi efetuado utilizando a relação de Scherrer e o pico referente ao plano (111) ($\sim 38.81^\circ$), que foi escolhido por se tratar de um pico isolado no difratograma.

3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV e FEG)

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV e FEG “field emission gun”) utilizam o princípio de “iluminação” da amostra por um feixe acelerado de elétrons. A principal diferença entre as duas técnicas é a maior resolução da técnica de FEG em relação ao MEV convencional. A técnica MEV utiliza um filamento de tungstênio para produção de elétrons e a técnica FEG um cristal de LaB₆. Um sistema de lentes magnéticas (condensadoras e objetiva) é responsável pela colimação e focalização do feixe de elétrons sobre a amostra a ser analisada.

As características morfológicas dos pós calcinados e o tamanho médio das partículas foram analisados por meio de FEG. Para a análise microestrutural, utilizamos a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (modelo Zeiss DSM960). Para a realização das imagens, os filmes sinterizados foram cortados, lapidados com lixa 2000 e polidos com pasta de diamante de 1 μm e $\frac{1}{4}$ μm . Os filmes são então limpos em ultra-som e tratados termicamente em temperatura 50°C abaixo da sinterização por um tempo de 15 minutos. O tamanho médio dos grãos foi estimado a partir das imagens de MEV pelo método dos interceptos, de acordo com as normas da ASTM (18). De acordo com norma, em materiais onde não há direção preferencial de crescimento de grãos, é necessário um número mínimo de 500 grãos, medidos em pelo menos 3 regiões distintas, e em seguida é montado um histograma da contagem versus o tamanho do grão, cujo máximo da curva em um ajuste gaussiano no histograma representa o tamanho médio dos grãos, e a meia largura a meia altura representa a distribuição de tamanho de grãos.

3.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O microscópio eletrônico de transmissão utilizado (Hitachi H 9000) consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, fechados em uma coluna evacuada com uma pressão cerca de 10⁻⁵ mm Hg. Um microscópio de transmissão possui cinco ou seis lentes magnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico. A função das lentes projetoras é apenas a produção de um feixe paralelo e de suficiente intensidade incidente na superfície da amostra. Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos da amostra. Em seguida, a lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta

distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo importantíssimo da lente objetiva, as lentes restantes servem apenas para aumentar a imagem ou diagrama de difração para futura observação na tela ou na chapa fotográfica (65).

Para a preparação dos pós para a realização das imagens, estes foram dispersos em álcool etílico, desaglomerados inicialmente em ultra-som de alta potência (300 W) e posteriormente submetidos a moagem com esferas de Zr (1mm de diâmetro). Preparadas as suspensões, o porta amostra (polimérico) é mergulhado nesta suspensão e então o álcool é evaporado a temperatura ambiente. Para a preparação das cerâmicas, as amostras utilizadas foram lapidadas por desbaste iônico (Baltec – RES100) até atingir espessuras de 500 a 5000Å.

3.5. Dilatometria a taxa constante de aquecimento

Os ensaios dilatométricos tiveram por objetivo estimar os ciclos térmicos empregados para a sinterização dos filmes espessos. A dilatometria determina a retração linear ($Y = \Delta L/L_o$) do corpo de prova, quando submetido a um programa controlado de temperatura. O sistema de medidas é formado basicamente por um forno tubular por onde passa um fluxo de gás, contendo um porta-amostras e uma ponta de prova sensível a variações da ordem de centésimos de microns nas dimensões lineares da amostra. A ponta de prova, neste caso de Al_2O_3 (mesmo material de revestimento do forno), é interfaciada com uma unidade de controle e gerenciamento dos dados.

Os corpos de prova empregados foram cilíndricos, com dimensões de 6 mm de diâmetro por 4-5 mm de comprimento, conformados por prensagem uniaxial. A densidade à verde destas amostras foi determinada pelo método geométrico. Os ensaios de dilatometria (dilatômetro NETZSCH – 402 PC) foram feitos em atmosfera de ar sintético, sob taxas de 10 °C/min, em

intervalos de temperatura de 25 °C a 1330 °C. Para determinação da densidade, a partir da retração linear, utilizamos a equação (16):

$$\rho = \frac{\rho_o}{\left(\frac{1 - \Delta L}{L_o}\right)^3} \quad (34)$$

Medidas sob taxa de aquecimento constante, combinadas com medidas isotérmicas, permitiram a determinação da temperatura de máxima taxa de retração linear e do perfil da densidade com o tempo de sinterização a esta temperatura. Os parâmetros determinados foram utilizados como base para a sinterização por varredura a laser dos filmes espessos.

3.6. Medidas de viscosidade e determinação do pH ideal para deposição

A medida de viscosidade pode ser utilizada como um parâmetro de controle da máxima estabilização eletrostática de suspensões (66). A máxima viscosidade será medida em um pH onde a interação eletrostática é mínima, este ponto corresponde ao pondo isoelétrico da suspensão, ou seja, o ponto onde não temos cargas superficiais (potencial Zeta zero). Neste ponto, o colóide é instável e as partículas tendem a se aglomerar. Analogamente, quando a viscosidade é menor temos um colóide melhor disperso (potencial Zeta máximo).

As viscosidades das suspensões, em função do pH, foram medidas utilizando um reometro da Brookfield (DV – III ultra). O princípio de operação deste equipamento consiste em imergir uma ponta giratória dentro do fluido a ser testado. Esta ponta é ligada a uma mola calibrada. O fluido se opõe ao movimento da ponta giratória, gerando uma deflexão nesta mola, que é medida com um transdutor rotacional. Logo, a viscosidade é medida em centipoise (cP) levando em

consideração a velocidade rotacional da ponta giratória, o tamanho e forma da ponta, o recipiente no qual o fluido é acondicionado e a escala de torque na qual a mola é calibrada.

Com relação a medidas de pH em suspensões contendo etanol, algumas discussões têm sido relatadas na literatura. Entre elas, Sarkar e Nicholson (67) propõem uma correção para as medidas do *pH* com eletrodo para soluções aquosas quando realizadas em etanol, levando em consideração a atividade do íon H^+ e o potencial de junção líquida, ΔE_j . Esta relação foi utilizada em nossos experimentos iniciais, porém, o eletrodo próprio para soluções aquosas apresentou pouca eficiência e confiabilidade, uma vez que este não apresentava um valor estável, mesmo com tempos muito grandes de medida. Optamos então por adquirir um eletrodo próprio para medidas de pH em álcool (Analion V-640). Este eletrodo possui duas cavidades, das quais uma utiliza uma solução aquosa de KCl e outra uma solução saturada de LiCl em etanol, separadas por uma ponte salina (Figura 12) (23). A ponte salina tem como finalidade isolar o sistema referencial da amostra a ser analisada e, dessa maneira, evitar contaminações no referencial por componentes nocivos da amostra, assim como proteger a mesma dos componentes do referencial. Este eletrodo fornece um pH operacional (O.pH) que é menos sensível a frações de água em solução, comparado com um eletrodo convencional. Uma vantagem adicional na utilização do eletrodo para álcool é o tempo de medida. Como citado anteriormente, a medida usando um eletrodo convencional utiliza altos tempos para estabilização, fato também relatado por Widegren e Bergström (23). Utilizando o eletrodo para álcool, o tempo de estabilização não precisou ser superior a 5 minutos. Para a calibração do eletrodo foram utilizadas soluções tampão convencionais (meio aquoso). O ajuste dos O.pH para a caracterização das suspensões foi realizado utilizando este eletrodo.

Figura 12 - Figura esquemática descrevendo o medidor de pH utilizado.

3.7. Espectroscopia de Impedância

O sistema utilizado para as medidas de impedância consiste basicamente de um porta amostra acoplado a um forno, ou criostato, dependendo da faixa de temperatura a ser estudada, ligado ao analisador de Impedância Solartron 1260, que envia os dados a um microcomputador. Durante o experimento aplica-se uma tensão alternada, tendo como resposta uma corrente que leva em conta o ângulo de fase entre a corrente e a tensão.

Para realização das medidas, as pastilhas cerâmicas foram polidas com lixa d'água 2000 e limpas em ultra-som, enquanto imersas em banho de acetona. Após secas em estufa a 100°C as amostras receberam eletrodos de platina e foram tratadas a 700°C por 1h, com o intuito de cristalizar os eletrodos e eliminar possíveis tensões. Para a medida dos filmes, estes foram limpos em ultra-som e então eletrodos de ouro (3 mm de diâmetro) foram depositados em sua face. O outro eletrodo corresponde ao substrato de platina.

Medidas preliminares possibilitaram verificar que as amostras (filme e cerâmica) apresentavam comportamento ôhmico para tensões aplicadas entre 0,1 a 1,5 V. Optou-se

então por realizar a coleta de dados aplicando tensões de 0,2 V para os filmes e 1 V para as cerâmicas. A faixa de frequência estudada foi de 100Hz a 1MHz para temperaturas entre -180°C e 700°C.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados com suas respectivas discussões, separados em 4 seções. Na seção 4.1 tratamos da síntese dos pós nanométricos de BTZ. Na seção 4.2 serão apresentados estudos realizados para a deposição dos filmes espessos utilizando a técnica de eletroforese. Na seção 4.3 é feita uma completa caracterização da montagem desenvolvida para a sinterização a laser e são determinados os parâmetros utilizados para esta sinterização. Na seção 4.4 são discutidos os resultados obtidos com a sinterização do $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3$ (BTZ) e é realizada uma comparação das propriedades elétricas dos filmes sinterizados em forno e por varredura a laser. Finalmente, na seção 4.5 são discutidos os efeitos da aditivação dos filmes de BTZ com o $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ para o incremento das densidades relativas. Além de um apreciável aumento das densidades, uma reação entre os dois compostos é verificada. Esta reação é estudada utilizando conjuntamente os resultados de espectroscopia de impedância, análise térmica e difração de raios-X.

4.1. Síntese dos pós nanométricos de Ba(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O₃ (BTZ)

4.1.1. *Introdução*

A obtenção de nanopartículas de BaTiO₃ por métodos químicos tem sido amplamente estudada. Entre os métodos reportados estão a coprecipitação (68), sol-gel (69, 70), hidrotermal (71, 72) e método dos precursores poliméricos (34, 73), baseados na metodologia desenvolvida por Pechini. Todavia, poucos trabalhos têm sido realizados visando a obtenção do BaTi_{1-x}Zr_xO₃ (BTZ) por esses métodos (50, 74). O BTZ é convencionalmente obtido por reações no estado sólido entre o ZrO₂, TiO₂ e o BaCO₃ a altas temperaturas (>1200°C) (75). Entretanto, o método convencional pode resultar em pré-sinterização das partículas (aglomeração) e contaminação durante a calcinação e os diversos processos de moagem (76). Um melhor controle da estequiometria, menores temperaturas de síntese, fácil introdução de dopantes e a possibilidade de se obter partículas nanométricas são as vantagens dos métodos químicos em relação ao método convencional.

Partículas nanométricas costumam apresentar forte tendência à aglomeração. Estas são termodinamicamente instáveis devido à sua grande área superficial e, portanto, alta energia superficial. A presença de aglomerados nos pós, freqüentemente, reduz a eficiência no empacotamento de partícula, deteriorando as propriedades de sinterização devido a perda de homogeneidade/integridade microestrutural e possibilitando a criação de vazios (14). Uma importante questão para a obtenção de materiais cerâmicos de alta qualidade é eliminar aglomerados que formam “clusters” de partículas primárias ligadas fortemente. Aglomerados podem ser classificados como duros (parcialmente sinterizados) ou “soft” (partículas que são agrupadas por forças de Van der Waals e que são facilmente quebradas) (14).

Embora em pós compactados os vazios sejam interconectados, podemos visualizá-los como entidades separadas ou poros, cada um sendo rodeado por uma “superfície” de partículas. Cada poro tem um volume, forma, e número de coordenação. O número de coordenação corresponde ao número de partículas que cercam este poro.

Se as partículas que rodeiam o poro não são rompidas durante o aquecimento, elas irão desenvolver ligações (pescoços). Uma vez que os pescoços são formados, ocorre um rearranjo de massa levando a uma morfologia na superfície de poros que é determinada pelo ângulo “dihedral” e número de coordenação de poros (14). Dois poros podem apresentar o mesmo volume, porém com diferente número de coordenação. Poros com um alto número de coordenação têm uma superfície convexa, enquanto com um pequeno número de coordenação apresenta uma superfície côncava. Em geral, para um ângulo “dihedral” fixo existe um número de coordenação crítico, R_c , que define a transição de uma superfície convexa ($R > R_c$) para côncava ($R < R_c$). Kingery e Francois (77) foram os primeiros a verificar que somente os poros com ($R < R_c$), ou seja, com superfície côncava, são capazes de desaparecer durante a sinterização. Eles argumentaram que a retração dos poros depende da difusão de matéria do contorno de grão para a superfície dos poros. Este processo de difusão ocorre devido a diferença de potencial químico de matéria no contorno e superfície dos poros. Uma vez que o sinal da diferença de potencial químico depende da superfície de curvatura do poro, eles concluíram que o material irá difundir para a superfície dos poros somente quando ($R < R_c$). E mais, estes autores também concluíram que poros com ($R > R_c$) irão crescer. Todos os poros irão inicialmente sofrer alguma retração após a formação de pescoços, porém somente aqueles com ($R < R_c$) irão ter o potencial termodinâmico para desaparecer (14).

Vandeven e Hunter (78) estudaram a reologia de sistemas aglomerados produzidos pela floculação de dispersões coloidais. Eles mostraram que os aglomerados são gerados por pequenas

e mais densas sub-úndades de empacotamento, as quais são chamadas de domínios; um conjunto destes domínios formam um aglomerado. Utilizando estes dois tipos de unidades (domínios e aglomerados) de empacotamento podemos descrever três classes distintas de poros; i) aqueles que se encontram na região intra-domínio, que tem um pequeno número de coordenação; ii) poros com alto número de coordenação localizado entre os domínios; iii) poros com mais alto número de coordenação, localizados entre os aglomerados (Figura 13).

Figura 13 - Esquema da distribuição do número de coordenação (R) de um pó aglomerado indicando três classes de poros [14].

Nesta seção abordaremos as características experimentais ótimas para a obtenção de pós nanométricos de BTZ, as características de compactação desses pós e definiremos os parâmetros térmicos para a sinterização.

4.1.2. *Experimental*

A metodologia para a síntese dos pós, feita a partir do método de precursores poliméricos modificado (Pechini) (34, 52), é apresentada no fluxograma da Figura 14. Os compostos utilizados estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Reagentes utilizados para a produção dos pós via método de precursores poliméricos modificado.

Reagentes	Formula Química	Fabricante	Pureza (%)
Isopropóxido de Zircônio	$\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	Alfa Aesar	97,0
Isopropóxido de Titânio	$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	Alfa Aesar	97,0
Acido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Synth	99,0
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Mallinckrott	99,9
Acetato de Bário	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$	Baker Analyzed	99,0
Hidróxido de Amônia	NH_4OH	Synth	98,0

Figura 14 - Fluxograma para obtenção da resina e pós de BTZ, via método de Pechini.

O ácido cítrico (AC) foi inicialmente dissolvido em H_2O (0.1g/ml). A solução, foi adicionado isopropóxido de zircônio (razão molar 1:3 (Zr:AC)) ou titânio (razão molar 1:6 (Ti:AC)) (18). Os reagentes foram submetidos à agitação continua, até sua total dissolução, resultando em uma solução límpida e estável.

A concentração de ZrO_2 e TiO_2 nos citratos correspondentes foi determinada utilizando a técnica de gravimetria. Nesta técnica, uma quantidade conhecida em massa de citrato é acondicionada em recipiente de platina e levada ao forno a temperatura de 700°C por 4 horas. Seis amostras foram avaliadas para cada citrato. As massas que restam nos recipientes são determinadas e obtêm-se assim a relação entre óxido/citrato. Esta relação foi utilizada para a produção das resinas.

Após a queima dos citratos, durante a gravimetria, utilizamos o pó restante para realizar medidas de DRX (Figura 15). Esta caracterização foi realizada como meio de confirmar as fases presentes. Para o citrato de Ti tratado a 700°C temos a predominância das fases do TiO_2 rutilo, com traços da fase anatase. No caso do citrato de Zr tratado a 700°C temos a predominância do ZrO_2 tetragonal.

Figura 15 - Difrátogramas de raios-x dos citratos tratados em $700^\circ\text{C}/4\text{h}$.

Os citratos de zircônio e titânio foram misturados e foi adicionado lentamente o precursor acetato de bário, e em seguida o ácido cítrico correspondente (razão molar 1:3 (Ba:AC)). O bário foi adicionado em quantidade estequiométrica para obtenção do BTZ.

Preparados e misturados os citratos, foi adicionado etilenoglicol na proporção 40:60 em relação ao ácido cítrico total da solução, e, após a completa homogeneização, o pH foi ajustado entre 2 e 10, com a adição de hidróxido de amônia ou ácido nítrico. Em seguida, a temperatura foi elevada até 120 °C para promover a eliminação do excesso de H₂O. Durante todo o processo de preparação a solução foi mantida sob agitação.

Para obtenção dos pós as resinas foram tratadas termicamente no intervalo de temperatura entre 550°C e 800°C, com taxa de aquecimento de 2°C/min. O intervalo de temperatura foi escolhido baseado nos resultados de análise térmica, que foi realizada para as resinas secas por 24 horas em 100°C.

4.1.3. Resultados

Decomposição da resina e formação da fase

As reações térmicas envolvidas no processo de síntese através do método dos precursores poliméricos têm sido amplamente discutidas na literatura (79, 80). Em resumo, elas podem ser divididas em reações de desidratação, hidrólise, condensação, oxidação e combustão. A Figura 16 ilustra os resultados de TG/ATD obtidos para as resinas secas por 24h a 100°C. Neste experimento utilizamos uma taxa de aquecimento de 5°C/min. As curvas de ATD apresentaram múltiplos processos exotérmicos, que foram completados, quase totalmente, em torno de 500°C.

No primeiro processo (1), que ocorreu entre 25°C e 160°C, observa-se uma perda em massa de ~6%, que foi atribuída a reações de hidrólise e condensação. O segundo e terceiro estágios (2-3) são atribuídos a reações de combustão e oxidação e foram observados entre 160°C e 425°C, acompanhados por uma perda de 65% em massa. No intervalo de 425°C a 500°C (4) o pico exotérmico é devido a reações de combustão e formação da fase cristalina. Ocorre também neste intervalo a eliminação do CO₂ proveniente de composições intermediárias (52). O quinto processo observado (5), acima de 500°C, é caracterizado por uma banda na curva de ATD e é atribuído a decomposição de pequenas frações de BaCO₃ formado durante o processo, e a cristalização do BTZ.

Figura 16 - ATD/TG da resina BTZ obtida pelo método de Pechini. As regiões indicadas na figura são discutidas no texto.

A queima da resina foi realizada sempre mantendo uma alta relação área/volume. A taxa de aquecimento utilizada foi de 2°C/min e as resinas foram queimadas em diferentes temperaturas. A Figura 17 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos para os pós calcinados. Amostras aquecidas em menores temperaturas (550°C) mostram vários picos alargados no espectro de

difração de raios-X (Figura 17(b)). Estes não puderam ser indexados com nenhuma fase conhecida do sistema Ba-Ti-Zr-C-O-H.

Em se tratando de métodos químicos, Hennings e colaboradores (37) afirmam que a formação do BaTiO_3 ocorre diretamente da reação no estado sólido entre o BaCO_3 e o TiO_2 . Todavia, outros autores (36, 38) afirmam que o BaTiO_3 é formado diretamente pela decomposição térmica de uma fase intermediária ($\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{CO}_3$), que ocorre a 635°C . Em trabalhos recentes, Cho e colaboradores (81) sugerem ainda um mecanismo diferente, em que ocorre inicialmente a formação de um precursor amorfo que se cristaliza em BaTiO_3 . Nossa fase “desconhecida” foi indexada com a encontrada por Kumar e colaboradores (36), ou seja, a fase $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{CO}_3$. Esta fase foi completamente transformada em BTZ quando se elevou a temperatura de calcinação para 600°C , restando apenas uma pequena quantidade de BaCO_3 , como foi ilustrado na Figura 17 (b).

Figura 17 - (a) Difrátogramas dos pós de BTZ calcinados a: (a) $550^\circ\text{C}/2\text{h}$; (b) $600^\circ\text{C}/2\text{h}$ e (c) $800^\circ\text{C}/2\text{h}$. Os principais picos cristalográficos foram indexados usando a referência (JCPDS: 06-0399).

Com base nos resultados alcançados, estabelecemos como parâmetros para a queima da resina a temperatura e tempo de 600°C/2h, utilizando uma taxa de aquecimento de 2°C/min. Embora resquícios de BaCO₃ possam ser identificados nessa condição, esse foi considerado irrelevante, uma vez que os pós ainda devem ser sinterizados em mais altas temperaturas, o que leva a sua completa eliminação (Figura 17 (c)).

Influência do pH na síntese e características de compactação das partículas

A Figura 18 apresenta imagens das resinas de BTZ preparadas com diferentes pH e após 60 dias em repouso. A resina com pH 2 se mostrou pouco estável e tivemos uma total precipitação. Com pH 4 já observamos alguma precipitação, enquanto que as resinas com pH 6 e 10, mesmo após 60 dias, ainda apresentavam-se estáveis, o que ainda ocorre (aproximadamente dois anos após a preparação).

Figura 18 - Imagens das resinas preparadas com diversos pH após 60 dias em repouso.

É conhecido na literatura (20) que no caso do ácido cítrico, a dissociação dos grupos carboxílicos em água pode originar íons citrato de valência -1, -2 ou -3. Pelo fato de valores básicos de pH favorecerem a reação de dissociação dos grupos COOH, a valência dos íons dos citratos aumenta em função do pH. Esta característica serve como fator facilitador da quelação

dos metais durante a preparação da resina e pode explicar a maior estabilidade das resinas preparadas com pH alcalino.

A Figura 19 apresenta uma imagem dos pós que formam uma estrutura “esponjosa” (“puff”) quando obtidos das resinas em diferentes pH e tratadas em 600°C/2h. Em todos os recipientes foram acondicionadas as mesmas quantidades de resina. Observa-se que as resinas com pH básico resultaram em uma estrutura “esponjosa” e com maior área. O que representa uma menor aglomeração.

Figura 19 - Imagens dos “puff” obtidos das resinas em diferentes pH e tratadas a 600°C/2h.

A Figura 20a ilustra os resultados de difração de raios X para os pós de BTZ obtidos das resinas com diferentes pH, após calcinação a 600°C/2h. A resina que teve seu pH ajustado utilizando o ácido nítrico não apresentou cristalização da fase BTZ. Para as resinas ajustadas com pH básico observamos a cristalização da fase BTZ com pequena presença de fases intermediárias e formação de BaCO_3 . Na Figura 20b apresentamos o cálculo de tamanho de cristalito para os diferentes pH. Esse cálculo fornece indicações de que ocorre uma diminuição no tamanho de cristalito com o aumento do pH.

Figura 20 - (a) Difratomogramas de raios X para a composição BTZ com diferentes pH, após calcinação a 600°C/2h. (b) Tamanho de cristalito calculado para os difratogramas utilizando a relação de Scherrer (82).

O cálculo do tamanho de cristalito utilizando a relação de Scherrer é bastante controverso, principalmente se considerado em termos quantitativos. Entretanto, qualitativamente, nos fornece indícios da influência do pH da resina sobre as características dos pós calcinados.

No intuito de verificar esta influência e, principalmente, estudar as características dos pós preparados, realizamos estudos de sedigrafia, FEG e MET. Para realização das medidas, os pós foram misturados a álcool etílico (0.2 g para 30 ml) e submetidos a ultra-som de alta potência (300 W) por 10 minutos. No caso das caracterizações por FEG e MET a solução foi gotejada sobre placas de Si/Pt e rede polimérica, respectivamente. Nesses experimentos não utilizamos nenhum dispersante, uma vez que a intenção foi também observar os aglomerados.

A Figura 21 apresenta as curvas de sedigrafia (frequência de massa em função do diâmetro médio equivalente) dos pós obtidos a partir de resinas com pH 4 e 10. Verificam-se duas distribuições de tamanho de partícula, uma bastante clara e outra que se encontra próxima,

ou abaixo, do limite de detecção do equipamento. É possível observar que os pós provenientes de resinas com pH 4 apresentam distribuição de aglomerados maiores ($3,2 \pm 1,8 \mu\text{m}$) que os de pH 10 ($1,8 \pm 1,8 \mu\text{m}$). As distribuições que se encontram na região abaixo de 500 nm fornecem indicativos de que os pós pH 10 também apresentam um menor tamanho desses aglomerados.

Figura 21 - Curvas de porcentagem de frequência em massa em função do diâmetro médio equivalente dos pós obtidos a partir de resinas com diferentes pH.

A Figura 22 apresenta imagens da morfologia dos pós calcinados ($600^{\circ}\text{C}/2\text{h}$) a partir de resinas preparadas com dois diferentes pHs, 4 e 10. As imagens, em ambos os casos, indicam um pó bastante aglomerado. Na Figura pH = 4, os pós calcinados apresentaram-se fortemente aglomerados e temos dificuldade em observar partículas primárias; de fato, em alguns pontos, se observa pós fortemente sinterizados. Quando o pH da solução foi elevado para 10, um pó com morfologia bastante aglomerada também foi observado. No entanto, nesse caso é possível observar partículas isoladamente. Ainda com relação as imagens apresentadas é interessante observar que no caso do pH 10, os aglomerados são nitidamente menores. O que concorda com os dados apresentados na Figura 21. Também nessas figuras são observados aglomerados

menores (100 – 200 nm), como um exemplo alguns deles foram circundados. Esta distribuição também é observada pela técnica de sedigrafia.

Figura 22 - Imagens de FEG para os pós calcinados em 600°C/2h a partir de resinas preparadas com pH = 4 e 10.

As análises das curvas de sedigrafia e FEG nos permite concluir que a preparação das resinas em pH alcalino tem um efeito no estado de aglomeração dos pós e atua como um fator inibidor da coalescência das partículas, o que facilita sua desaglomeração. Ronaldo e

colaboradores (83) observaram uma apreciável redução na aglomeração em pós nanométricos de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ com a alteração no pH das resinas (básico). Estes autores realizaram estudos de espectroscopia de infravermelho e atribuíram este efeito a melhor polimerização das resinas, melhor quelação dos metais e também a uma expansão da cadeia polimérica em pH alcalino.

Mesmo concluindo que o pH da resina tem um importante efeito no estado de aglomeração dos pós, fica ainda muito difícil observar partículas primárias e determinar seu real tamanho. Mais importante, nos pós calcinados temos a presença de aglomerados de $\sim 2 \mu\text{m}$ de diâmetro, estes aglomerados são indesejáveis para a consolidação das suspensões e deposição dos filmes espessos. Introduzimos, então, na metodologia um processo de moagem dos pós calcinados, com o objetivo de quebrar os maiores aglomerados. Os pós foram moídos por duas horas em moinho de bolas utilizando esferas de Zr de 1 mm de diâmetro (100 ml de etanol: 0.5 g de pós: 100 g de bolas). Na Figura 23 apresentamos as imagens de FEG (a) e MET (b) obtidas para esses pós. Podemos verificar na imagem de FEG partículas nanométricas isoladas e dispersas, embora alguns aglomerados ainda sejam presentes. As imagens obtidas por MET apresentaram aglomerados de aproximadamente 100 nm, onde é possível observar algumas partículas isoladas. Entretanto, no MET, a presença de aglomerados não é conclusiva, uma vez que os pós adquirem cargas quando o feixe do microscópio incide sobre eles, e se movimentam na grade polimérica, o que viabiliza uma nova aglomeração.

Figura 23 - Imagens de a) FEG e b) MET para os pós calcinados em 600°C/2h a partir de resinas preparadas com pH = 10 e moídas por 2 horas em moinho de bolas.

A partir das imagens de FEG e MET montamos um histograma da contagem versus o tamanho das partículas que foram observadas isoladamente (Figura 24). A curva foi ajustada por uma gaussiana, sendo que seu máximo representa o tamanho médio das partículas e a meia

largura a meia altura a distribuição de tamanho dessas partículas (18 ± 5 nm). Também no estudo das imagens, observa-se aglomerados que tem sua distribuição centrada em ~ 100 nm.

Figura 24 - Histograma da distribuição do tamanho de partículas para os pós de BTZ – pH10.

Compactação dos pós

Na Figura 25 (a) e (b) apresentamos uma imagem do pó (pH 4) calcinado e compactado uniaxialmente (30 MPa) (a) e cerâmica sinterizada (b). Pudemos verificar que a utilização do pH ácido proporcionou pós muito aglomerados, que apresentaram domínios bastante densos e compactos. A compactação desses por sua vez resultou em um corpo com densidade à verde inferior a 40%, onde se vê claramente as regiões de domínios e inter-domínios que constituem os aglomerados. Durante a sinterização, temos uma clara contração e crescimento de grãos na região dos domínios, entretanto, os poros de alto número de coordenação permaneceram no corpo cerâmico, gerando uma significativa estrutura de poros. Neste caso, embora tenhamos inicialmente um pó de características nanométricas, a presença dos domínios altamente

compactos e com presença de sinterização inicial dificulta a obtenção de compactos de alta densidade à verde.

A grande distribuição de poros com diferentes números de coordenação favorece a sinterização inicial na região de domínios; estes formam grãos que crescem. Entretanto a sinterização entre os aglomerados é muito dificultada, devido a esses poros apresentarem um alto número de coordenação. Esta cinética inviabiliza não somente a obtenção de altas densidades como também a obtenção de cerâmicas com estrutura de grãos nanométricos.

Figura 25 - Micrografias de: (a) corpo à verde, (b) cerâmica sinterizada (pH 4).

No caso das cerâmicas, um método que pode ser proposto para melhorar a compactação e obter uma elevada densidade à verde é aumentar a força de compactação. Podemos esperar que uma força aplicada para consolidação vá inicialmente deformar os aglomerados via o rearranjo dos domínios que o constituem. Feito isto, os domínios irão preencher os poros nos inter-aglomerados. Alta força de consolidação irá deformar os domínios via rearranjo das partículas; partículas que irão preencher os poros inter-domínios. Forças ainda maiores irão deformar ou fraturar os domínios para preencher os poros nos inter-aglomerados. Portanto, nós podemos

esperar que as forças de consolidação possam aumentar a densidade por progressiva eliminação dos poros de mais alta coordenação. Este aumento da densidade irá depender da resistência de cada unidade de compactação a deformação. Podemos supor que se as ligações que unem as partículas para formar os domínios são alteradas, teremos para uma mesma força de compactação diferentes densidades à verde. Entretanto, não dispomos desta possibilidade no caso dos filmes depositados por eletroforese.

A Figura 26 ilustra os resultados de densidade à verde como função do pH das resinas, a partir das quais os pós foram preparados. As densidades relativas foram medidas pelo método geométrico para três corpos em cada condição. A compactação foi realizada uniaxialmente com uma pressão aplicada de 30 MPa. Também é apresentada uma imagem obtida por MEV de uma cerâmica sinterizada (pH 10 – 1220°C/1h).

Figura 26 - Densidade à verde dos corpos cerâmicos em função do pH das resinas de partida.

Podemos concluir que os pós preparados a partir das resinas com pH alcalino apresentaram uma melhor característica de compactação e, conseqüentemente, uma maior densidade à verde. Como discutido anteriormente, a melhor condição de compactação é característica de pós com

menor número de aglomerados fortes. Este resultado se reflete na densidade final da cerâmica, possibilitando altas densidades (>97%).

Condições para a sinterização

Embora seja fato que a cinética de sinterização dos filmes espessos seja diferente do que o observado para corpos cerâmicos, em geral, as temperaturas e tempos de sinterização para estes dois tipos de amostras são muito próximos (84). Ensaio de dilatometria foram realizados para corpos cerâmicos de modo a obter um indicativo das temperaturas e tempos ideais para a sinterização dos filmes espessos em forno e também para a calibração do sistema de sinterização por varredura a laser.

A Figura 27a apresenta a retração linear ($Y = \Delta L/L_0$) e sua derivada, como função da temperatura de sinterização. O ponto de inflexão na curva de retração linear, que corresponde à taxa máxima de retração, foi observado em $\sim 1220^\circ\text{C}$ (Figura 27a). A evolução da densidade com o tempo de sinterização também foi determinada utilizando a dilatometria, empregamos um estágio inicial de aquecimento à taxa constante ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) seguido de um patamar à temperatura escolhida para a sinterização (Figura 27b). Na Figura, observa-se que a densidade do corpo cerâmico varia rapidamente de 50 % para 93 % entre 880°C e 1220°C , e após 1 h nesta temperatura atinge a densidade final de ~ 96 %, não mais se alterando (ver aumento inserido na Figura 27b).

Estabelecemos então como parâmetros iniciais para sinterização dos filmes espessos a temperatura de 1220°C e o tempo de patamar de 1 hora.

Figura 27 - (a) Retração linear e sua derivada, em função da temperatura de sinterização. (b) Densidade relativa e temperatura das cerâmicas sinterizadas em forno elétrico, em função do tempo, o patamar utilizado foi 1220 °C. Os ensaios foram realizados em corpos cerâmicos, atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.1.4. Conclusões da seção

Pós com partículas nanométricas primárias de (18±5 nm) de BTZ foram sintetizados com fase única, característica dispersa e ótimas características de compactação e sinterização quando o pH das resinas foram ajustados para manter o caráter básico. Realizadas as caracterizações de

dilatometria, adotamos para a sinterização dos filmes espessos em forno os parâmetros apresentados na Tabela 3. Estes parâmetros também foram utilizados para a calibração do sistema de sinterização por varredura a laser.

Tabela 3 – Parâmetros para sinterização obtidos dos experimentos de dilatometria.

Temperatura de patamar	1220°C
Tempo de patamar	1 hora
Taxa de aquecimento	10°C/min
Densidade à verde mínima	50%

4.2. Preparação das suspensões e deposição por eletroforese

4.2.1. Introdução

Com relação à qualidade e densidade do depósito à verde obtido pela deposição por eletroforese, é consenso na literatura que este depende (12, 25, 85, 86): i) da qualidade do pó a ser depositado, sendo desejável pós desaglomerados; ii) da estabilidade da suspensão, em particular altos valores de potencial Zeta; iii) de parâmetros como campo elétrico aplicado e tempo utilizado para a deposição. Poucos estudos apresentam dados quantitativos sobre a densidade dos depósitos; em geral a correlação é feita diretamente com a qualidade final do filme sinterizado. Jan Ma e Cheng (2002) (87) estudaram a deposição por eletroforese de filmes de $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$. Esses autores obtiveram depósitos com densidade relativa que variaram de 50 a 70%, dependendo do campo elétrico utilizado para a deposição. A importância de um depósito à verde denso foi recentemente tratada por Zhang e colaboradores (2008) (88). Estes autores

verificaram um aumento na constante dielétrica em filmes espessos de BaTiO₃, quando estes foram prensados isostaticamente antes da sinterização.

A acetilacetona (Acac) tem sido utilizada por diversos autores em associação com o etanol para estabilização de suspensões (25, 85, 86). Nagai e colaboradores (25) realizaram a deposição de filmes espessos de BaTiO₃ sobre substratos de platina utilizando tanto etanol puro quanto Acac pura, em ambos os casos foi observado uma pequena taxa de deposição e um depósito pouco denso. Estes autores verificaram que uma mistura entre 20 – 80 % em volume das duas soluções aumenta a taxa de deposição e melhora a densidade do depósito. Louh e Hsu (85) também realizaram a deposição de BaTiO₃ utilizando uma mistura de Acac e etanol (50% em volume) e afirmam ter obtido um depósito bastante denso. Esses autores relataram que o solvente binário facilita a adsorção de cargas na superfície do BaTiO₃. Embora o uso da Acac em deposição por eletroforese seja relatado em literatura, muito pouco é discutido sobre os seus reais efeitos no movimento coloidal, deposição e estabilização da suspensão. Wang e colaboradores (89) discutem que a acetilacetona em meio levemente básico, como o etanol, forma prótons de CH₃CH₂OHH(+). Esta característica é de especial importância no entendimento de nossos resultados. Esses autores também afirmaram que o CH₃CH₂OHH(+), presente no solvente orgânico, irá preferir ser absorvido nas superfícies das partículas em suspensão, ajudando assim a quebrar aglomerados (formados por atração eletrostática) e assim facilitando a obtenção de um compacto à verde denso.

Nesta seção, primeiramente são abordados os principais aspectos da preparação das suspensões que foram utilizadas para a deposição dos filmes espessos. No caso da eletroforese, a estabilização da suspensão é preferencialmente realizada eletrostaticamente, e neste caso, o entendimento das reações que ocorrem entre as partículas e o meio são de fundamental importância. Além disso, é possível alterar as características das suspensões alterando o pH

(alterando as cargas adsorvidas nas superfícies das partículas). Também é apresentado o aparato experimental montado para a deposição por eletroforese. Por fim, os parâmetros ideais para a obtenção de filmes de BTZ, à verde, depositados sobre substratos de platina com espessura controlada e excelente homogeneidade são estabelecidos.

4.2.2. *Experimental*

Preparação das suspensões

Para determinação dos parâmetros ideais de deposição dos filmes por EDP, realizamos estudos utilizando soluções preparadas com etanol e etanol+acetilacetona (1:1) em volume, a estas soluções são adicionados os pós. Inicialmente os pós são moídos, em moinho de bolas, utilizando esferas de zircônia estabilizada de 1 mm de diâmetro e como solvente a própria solução utilizada para preparação da suspensão. Esta moagem tem como objetivo quebrar os aglomerados maiores, como discutido na seção 4.1, e contribuir com a consolidação da suspensão. Entenda-se consolidação da suspensão como o processo pelos quais o solvente binário é reagido e as superfícies das partículas adsorvem os íons em suspensão, sendo efetivamente estabilizadas. Em seguida a suspensão é submetida a ultra-som de alta potência (300 W) por 10 minutos, visando também contribuir com a desaglomeração dos pós e consolidação da suspensão. Esta etapa na metodologia foi introduzida após constatação de que foi menor a incidência de trincas nos filmes depositados a partir de suspensões submetidas ao ultra-som. Logo após a desaglomeração, realizamos a deposição dos filmes.

Preparação dos substratos

Para este trabalho, utilizamos substratos de platina (99,5 % de pureza, Heraeus Vectra) de dimensões de 10x15x0,35 mm. Antes do polimento, os substratos foram encapsulados com uma resina polimérica (Vipi Flash, Tipo 2, classe 1), para evitar que durante o procedimento fragmentos da borda se soltem e venham a riscar o substrato. Os substratos foram inicialmente lapidados, utilizando lixa 2000, e em seguida polidos utilizando pasta de diamante 1 μm e $\frac{1}{4}$ μm . Os substratos foram então lavados com detergente, acetona e submetidos à limpeza por eletrólise utilizando uma solução de água e NaOH (0,1 g/100 ml) e tensão de 10V. Depois de limpos, os substratos foram fixos nos suporte e foi imediatamente realizada a deposição. O suporte utilizado consiste de duas placas de vidro entre as quais é fixo o substrato (Figura 28). O contato elétrico é feito com um fio de cobre que é ligado ao pólo negativo da fonte de tensão.

Figura 28 - Representação esquemática do suporte utilizado para a fixação do substrato de platina e posterior deposição dos filmes espessos.

Montagem para a deposição

A montagem para a deposição é apresentada na Figura 29 e consiste de uma fonte de tensão de corrente contínua (c), que opera de 0 – 1500 V (Tectrol – modelo TCH 1500-100), com capacidade de fornecer até 100 mA de corrente. A voltagem durante a deposição é monitorada

com um voltímetro (e) (Minipa ET-2700) e realizamos a aquisição da corrente com um microcomputador (d) ligado a um amperímetro (f) (Hewlett Packard HP – 3478A) (Figura 29). As deposições foram realizadas utilizando-se tensões de 30 a 1500 V aplicada entre o substrato e o contra eletrodo (anodo) que é de aço inoxidável (2,5x7 cm), para tempos de deposição de até 5 minutos. Nossa célula de deposição (a) permite variar a distância entre o contra eletrodo e o substrato (0,5 a 4 cm). Para evitar que as partículas decantem no período entre as deposições, trabalhamos com a célula de deposição dentro de um ultra-som de banho (b) (Unique – USC 700), que permanece desligado durante o processo de deposição.

Figura 29 - Imagem do sistema de deposição. Na figura são indicados: a) célula de deposição, b) ultra-som. c) fonte de tensão, d) microcomputador, e) voltímetro e f) amperímetro.

4.2.3. Resultados

A Figura 30 apresenta o efeito da variação do O.pH (pH operacional, definido no capítulo 3) na viscosidade das suspensões de BTZ em etanol (0,5 g para 100 ml). Pode-se verificar que o O.pH do etanol puro (7,3) é elevado para valores superiores a 9, apenas com o acréscimo das partículas. Este resultado indica que ocorre uma grande interação entre a superfície das partículas e o etanol. Também sugere que as partículas têm um caráter básico em relação à solução, isto é, adsorvem cargas positivas. Inicialmente, o O.pH foi alterado para valores ácidos com a adição de ácido acético. Os valores de viscosidade permaneceram praticamente constantes até aproximadamente o O.pH 5,5. A partir deste ponto, temos uma elevação na viscosidade e, conseqüentemente, uma diminuição na estabilidade da suspensão, que tem um máximo no O.pH 4. A adição de ácido acético somente foi capaz de reduzir o O.pH para valores próximos de 3,5. Para atingir maior acidez passamos a utilizar o ácido nítrico (Figura 30), que não proporcionou alteração mensurável no comportamento da viscosidade.

Figura 30 - Efeito do O.pH na viscosidade das suspensões de BTZ em etanol. Para o ajuste do O.pH, introduzimos na suspensão frações de ácido acético ou amônia, ambos diluídos em etanol.

Na Figura 31 são apresentados os resultados para a variação da viscosidade com o O.pH em uma suspensão de Acac+etanol (1:1) e pós de BTZ (0,5 g para 100 ml). Diferentemente da suspensão que utiliza apenas o etanol, o valor do O.pH da solução com as nanopartículas foi de 6,5, neste valor de O.pH a viscosidade se apresentou consideravelmente menor, se comparada a suspensão que utiliza apenas o etanol, indicando a maior estabilização proporcionada pelo solvente binário. A alteração do O.pH para valores ácidos também foi facilitada, exigindo uma menor quantidade de ácido acético. Também se observa um claro aumento na viscosidade quando o O.pH tem valores inferiores a 5. Quando o O.pH é alterado para valores básicos (amônia), também se observa um aumento da viscosidade. Todavia, esta alteração foi bastante dificultada devido ao fato da suspensão voltar quase que imediatamente ao O.pH como preparado.

Figura 31 - Efeito do O.pH na viscosidade em suspensões de BTZ em etanol+ACAC (1:1). Para o ajuste do O.pH, introduzimos na suspensão frações de ácido acético ou amônia, ambos diluídos em etanol.

O resultado da Figura 31 não é um comportamento típico, como observado para outras suspensões (66). Temos neste caso a presença de dois máximos na viscosidade, o que poderia ser interpretado, em uma primeira análise, como dois pontos isoelétricos, e uma região onde a viscosidade é praticamente estável. Um comportamento incoerente com o esperado para suspensões estabilizadas eletrostaticamente (20). Entretanto, este resultado pode ser analisado com base nas possíveis reações envolvidas. Supondo que a superfície do óxido tenha um caráter básico em relação à solução, como observado na Figura 30, espera-se que no equilíbrio as partículas adquiram cargas positivas e o O.pH da suspensão seja básico. Desta forma, as partículas devem ser depositadas no pólo negativo, como realmente o são. Entretanto, no caso do solvente binário, o O.pH como preparado fica em torno de 6,5. Esta característica pode ser atribuída as reações devido à presença da Acac, que em meio levemente básico, etanol, tende a formar prótons na forma $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OHH}(+)$ (89), o que gera esta alteração no O.pH medido, mas não altera a polaridade na qual as partículas são depositadas.

Outra interessante questão no resultado da Figura 31 é o fato de termos dificuldade em elevar o O.pH para valores básicos, ou seja, quando se ajusta este O.pH para valores básicos, ele tende a retornar ao como feito em poucos minutos. Este comportamento é interpretado como resultado de duas características de nosso sistema: i) ao fato da ACAC em meio básico ser uma fonte de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OHH}(+)$ e ii) ao fato estarmos trabalhando com partículas de tamanho muito reduzido. Quando o tamanho de partícula é reduzido, a soma da área superficial aumenta muito. Como resultado, mais íons serão adsorvidos na superfície destas partículas e o pH é afetado. Estas características (i e ii) estão diretamente relacionadas ao fato de nosso experimento indicar a presença de dois pontos de máxima viscosidade para a suspensão.

Quando ocorre um excesso de íons rodeando as partículas, estes tendem a comprimir a dupla camada. Esta compressão tende a diminuir o potencial Zeta da suspensão e,

conseqüentemente, diminuir a estabilidade. Com o uso da Acac, tanto quando se altera o O.pH para valores básicos, quanto para valores ácidos, temos a formação de íons H^+ em solução. Podendo ocorrer então um excesso destes íons na superfície das partículas, o que afeta a sua estabilidade.

Como meio de verificar os resultados obtidos na Figura 31, realizamos um experimento buscando observar a estabilidade da suspensão com a variação do O.pH. Para tanto, suspensões com diferente O.pH foram preparadas e colocadas em frascos que ficaram em repouso por 24 horas. A Figura 32 apresenta a imagem do experimento realizado. Observa-se uma clara tendência de melhora na estabilidade da suspensão quando o O.pH se aproxima do valor 6,5 (como preparado).

Figura 32 - Suspensões de BTZ em etanol+ACAC (1:1) com diferentes O.pH e após 24 horas em repouso.

A Figura 33 ilustra a quantidade de massa depositada durante 2 minutos, para suspensões de BTZ disperso em etanol (EtOH) e etanol+acetilacetona (Acac) (1:1). A massa de pó depositada foi medida pesando-se os substratos antes e depois da deposição, cuidando para

evaporar o solvente ($600^{\circ}\text{C}/2\text{h}$). Verifica-se que a suspensão de etanol+acetilacetona apresentou quantidade de massa depositada maior que a suspensão de etanol para as diversas tensões estudadas. Este resultado demonstra que o acúmulo de cargas elétricas na superfície das partículas do BTZ em suspensão realmente são facilitadas com o uso do solvente binário.

Figura 33 - Quantidade de massa de BTZ depositada por eletroforese em função do campo elétrico aplicado, para diferentes suspensões (concentração de $5\text{mg}/\text{cm}^3$).

Com base nestes estudos, optamos por utilizar como meio para deposição do BTZ o solvente binário etanol+acetilacetona (1:1).

A Figura 34 apresenta a massa específica de pó depositado em função do tempo utilizado no processo de desaglomeração dos pós (moagem). A eficiência da EDP foi substancialmente aumentada para tempos de moagem de aproximadamente 90 minutos, tempo definido como ideal. A moagem em moinho de bolas não somente auxilia na desaglomeração das partículas, como

mencionado na seção 4.1, mas também na consolidação da suspensão, ajudando a introduzir mais íons ao solvente orgânico (85).

Figura 34 - Massa específica de pó depositado em função do tempo de moagem dos pós (consolidação da suspensão). Para este experimento foi utilizado um tempo de 2 minutos de deposição. O erro foi estimado a partir da medida de 2 filmes depositados.

No entanto, altos tempos de moagem não representaram aumento na eficiência da EDP. Aparentemente, para altos tempos de moagem, ocorre uma saturação neste efeito e, como pode ser observado na Figura 34, temos uma diminuição da massa depositada. Uma possibilidade é que ocorra o envelhecimento “aging” dessas suspensões após algumas horas de moagem. É conhecido na literatura que algumas suspensões tem sua estabilidade alterada com o tempo. Por exemplo, Van der e Biest e Vandeperre (90) sugerem que o pH das suspensões pode se alterar de forma substancial e destacam que o pH natural de uma suspensão tende para o ponto de carga zero (pcz) do pó com o tempo, gerando uma suspensão instável. Entre as razões citadas para este envelhecimento estão reações de hidrólise, reações entre solventes binários e reações entre as partículas e a solução (23, 27). Não encontramos em literatura estudos focando o envelhecimento

de suspensões que utilizam a acetilacetona. Nossos resultados apontam para um importante efeito de envelhecimento, sendo que a suspensão passa a não apresentar um comportamento estável após 48 horas de sua preparação. Também é verificada uma mudança de cor da suspensão, passando de branca (cor característica dos pós) para amarela. Contudo, mais estudos são necessários para o completo entendimento dessas reações.

Foi observado um comportamento linear entre a massa depositada e o tempo de deposição (Figura 35) para soluções contendo 5 e 10 mg/cm³ de BTZ em suspensão. O aumento de 2 vezes na concentração de BTZ leva à duplicação do valor da massa depositada. Este resultado está de acordo com o modelo representado pela Equação (9) (capítulo 2). Embora uma maior concentração de pós represente uma maior massa depositada, também resultou em um depósito menos homogêneo (presença de trincas após a secagem do filme à verde). Optamos então por trabalhar com a concentração de 5 mg/cm³.

Figura 35 - Massa depositada em função do tempo, para duas concentrações de partículas. Para o experimento foi utilizado um campo de 133 V/cm.

Uma vez que o filme é depositado a partir de uma solução que contém material orgânico, é importante realizar um tratamento inicial para a retirada lenta desses resíduos antes da sinterização. O aumento da temperatura a pequenas taxas de aquecimento evita a rápida eliminação de material orgânico, prevenindo trincas e/ou poros. Além disso, como observado por Dorey e Whatmore (2004) (91), os princípios que ditam a contração do filme espesso durante a sinterização são os mesmos durante a secagem, isto é, também são importantes as tensões geradas devido à contração bloqueada nos planos x e y . Como meio de verificar a temperatura onde o material orgânico é eliminado em sua totalidade, realizamos uma medida termogravimétrica (Figura 36) da suspensão (Acac+etanol+BTZ) seca a 90°C por 12 horas. Fica nítido que a total perda de massa ocorre somente a temperaturas superiores a 550°C.

Figura 36 - Medida termogravimétrica da suspensão (Acac+etanol+BTZ) seca a 90°C por 12 horas.

As Figura 37a e b apresentam as imagens de MEV da superfície dos filmes depositados e tratados termicamente a 90°C/12h e na temperatura de 600°C/2h, com taxa de aquecimento de 1°C/min, respectivamente. Observa-se uma microestrutura bastante densa, porém com a presença de poros. Estes foram considerados aceitáveis, para um filme à verde. Adotamos, então, como tratamento inicial, a temperatura de 600°C/2h com taxa de aquecimento de 1°C/min para todos os filmes depositados.

Figura 37 - Imagem de MEV do filme depositado por eletroforese e tratado termicamente: a) 90°C/12h e b) 600°C/2h e taxa de aquecimento de 1°C/min (parâmetros para deposição: 133V/cm – 2 min).

A Figura 38a apresenta uma parte do perfil lateral (2,5 mm) do filme depositado. Verificamos um importante efeito de borda nos primeiros 200 µm e uma espessura homogênea de (50 ± 5) µm depois deste efeito inicial de borda. A Figura 38b apresenta uma imagem dos filmes depositados. Os filmes apresentaram uma ótima homogeneidade, sem a presença de trincas. Uma vez que a massa depositada, nas condições citadas, foi de aproximadamente 17mg/cm², desconsiderando os efeitos de borda, podemos estimar que a densidade à verde obtida foi da ordem de ~50%.

Figura 38 - (a) Perfil lateral do filme, medido na direção da largura, b) imagem dos filmes depositados (à verde).

4.2.4. Conclusões da seção

Estabelecemos uma montagem experimental e metodologias eficientes para obtenção de filmes espessos satisfatoriamente depositados utilizando a EDP. A solução de etanol+acetilacetona (1:1) mostrou ser um dispersante adequado ao sistema estudado. A melhor estabilidade da suspensão foi obtida sem a alteração do O.pH. Filmes com espessuras de $\sim 50 \mu\text{m}$ e densidade à verde de $\sim 50\%$ foram obtidos com os parâmetros determinados. Portanto, estabeleceu-se uma metodologia para a obtenção de filmes espessos de BTZ para os estudos de sinterização, que foi:

1. Concentração de $5\text{mg}/\text{cm}^3$ de pós em suspensão de (1:1) em volume de Acac e etanol, sem alteração no O.pH da suspensão.
2. Desaglomeração das partículas em moinho de bolas (100 ml de solução: 0.5 g de pós: 100

g de bolas) por um tempo de 90 minutos e consolidação da suspensão em ultra-som (300W por 10 minutos).

3. Campo aplicado de 133V/cm por um tempo de 2 minutos, para deposição de filmes com 50 μm de espessura.
4. Secagem em estufa a 90°C/2h e tratamento térmico em 600°C/2h para obtenção de filmes espessos com densidade à verde de ~50 %.

4.3. Montagem experimental para a sinterização laser

4.3.1. Introdução

A sinterização a laser tem se mostrando uma técnica eficiente para a obtenção de corpos cerâmicos densos, entretanto, a utilização desta para sinterização de corpos cerâmicos tem como fator limitante à espessura das amostras. Além disso, para uma situação em que o feixe do laser é fixo, o diâmetro da amostra também será limitado a dimensão do feixe de luz laser (2).

Alguns estudos têm sido realizados para a condição em que a luz laser varre o material a ser sinterizado, estes estudos utilizam a técnica conhecida como “selective laser sintering”. A técnica consiste em depositar, sucessivamente, camadas finas de pó sobre um substrato e sinterizar este pó com o uso da varredura a laser (4). Entretanto, a obtenção de materiais densos utilizando a “selective laser sintering” é limitada a sinterização metálica (4) e a de óxidos misturados a polímeros (5). Esta limitação se deve a necessidade da presença de líquidos para unir as sucessivas camadas e densificar um material pobremente compactado. Com relação a filmes espessos, quase a totalidade dos trabalhos utiliza a sinterização convencional.

Recentemente, Chang e colaboradores (2008) (6) reportaram a sinterização do PZT utilizando microondas.

Nesta sessão, apresentamos os principais aspectos da montagem experimental desenvolvida para a sinterização por varredura a laser e os parâmetros determinados para a sinterização do BTZ.

4.3.2. *Experimental*

A Figura 39 ilustra a montagem experimental desenvolvida para a sinterização a laser dos filmes. O sistema consiste de um laser de CO₂ (*a*) (Synrad evolution 125, 60-1, operando num comprimento de onda de 10.6 μ m continuamente e com potência nominal controlada de 0 a 100 W) que é direcionado utilizando espelhos refletores (*e*) de modo a incidir no filme/substrato que se encontra sobre uma base pré-aquecida por um forno (*f*), evitando assim choques térmicos. Os espelhos empregados possuem uma cobertura de alumínio, que é um bom refletor para o comprimento de onda do laser de CO₂. O sistema amostra/forno/base se move em uma mesa xy microcontrolada (Microplan) (*g*), possibilitando a varredura em diferentes direções (curso de 72 mm) e com controle de velocidade de translação (0 a 20 mm/min). Uma lente de formato cilíndrico (distância focal de 45 cm) (*d*) converte o feixe circular do laser em uma linha com largura definida (em nosso caso $\sim$ 1 mm) e comprimento dependente do feixe circular inicial. Um feixe de laser de He-Ne, propagando-se paralelo ao de infravermelho, é usado como guia no alinhamento óptico do sistema (*b*, *c*).

Figura 39 - Representação esquemática do sistema de sinterização a laser. a - Laser de CO₂, b - Laser de He-Ne, c - Divisor de feixe de ZnSe, d - Lente cilíndrica de KCl, e - Espelho refletor, f - Forno de pré-aquecimento, g - Sistema de translação xy.

O efeito do material utilizado para confeccionar a base do forno, Figura 39, no processo de troca de calor durante a sinterização a laser foi avaliado para bases de aço inoxidável, alumina e cerâmica refratária (Fiberfrax Duraboard). A escolha adequada do material da base do forno auxilia na definição da melhor relação entre a potência máxima a ser utilizada e a dimensão do substrato/filme espesso.

A determinação da geometria do feixe foi realizada por meio de sua incidência direta sobre um papel termosensível, a uma potência de 6 W, por um tempo de 2s. A imagem óptica do padrão do feixe registrado foi digitalizada, e analisada por meio do programa “Densitometria”,

desenvolvido em nosso grupo de pesquisa (92). Este programa registra diferenças nos padrões de coloração do papel exposto à radiação laser, atribuindo intensidades entre 0 e 1 aos diferentes tons de cinza. Na Figura 40a apresentamos uma fotografia do papel marcado pelo feixe de laser de CO₂ e o perfil de distribuição em tons de cinza da imagem digitalizada na largura da linha. A curva ajustada para o perfil de distribuição foi uma gaussiana. Utilizando estes resultados, apresentamos na Figura 40b, uma representação em 3 dimensões da linha laser digitalizada. A representação nos permite visualizar a distribuição de energia do feixe.

Figura 40 - a) Perfil do feixe laser ajustado por uma função gaussiana $y = y_0 + y_1 \exp(-2(x-x_0)^2/\sigma^2)$, onde $x_0 = 0,85 \text{ mm}$ e $\sigma = 0,53 \text{ mm}$. Inserido na figura apresentamos uma fotografia do papel marcado pelo feixe do laser; b) Representação em três dimensões da linha laser digitalizada.

A temperatura da amostra durante a sinterização foi monitorada com um termopar do tipo S (0,5 mm de diâmetro), que foi fixado sobre a superfície do filme espesso. A aquisição da temperatura foi, então, realizada com o auxílio de um computador durante todo o processo de sinterização (aquecimento/patamar/varredura/resfriamento). Com a aquisição dos dados foi possível gerar curvas de temperatura em função do tempo e da potência aplicada.

4.3.3. *Resultados*

A temperatura medida na superfície do filme espesso de BTZ (50 μm de espessura) em função do tempo para os três materiais usados na confecção da base do forno que sustenta o substrato/filme é ilustrada na Figura 41a. Nestes ensaios o feixe de luz laser, mantido sem movimentação, foi posicionado sobre o termopar. Na figura é possível detectar as regiões do programa de aquecimento/patamar/resfriamento utilizado, sendo a região I correspondente ao programa de aquecimento linear a taxa de 18 W/min. A resposta em temperatura na superfície do filme espesso é aproximadamente linear e apresenta valores de 585°C/min, 410°C/min e 328°C/min para as bases do forno de cerâmica refratária, alumina densa e aço inoxidável, respectivamente. As bases do forno de aço e alumina, no início, estavam a temperatura de 350°C, a mesma temperatura do forno. Por outro lado, a base de cerâmica refratária encontrava-se a 200°C, para uma temperatura de 350°C do forno.

A temperatura na região de patamar, região II na Figura 41a, foi atingida após 120s do início do processo de aquecimento, sendo a potência nominal do laser de CO₂ mantida a 37 W por 220 s. A temperatura permanece constante para as três bases e uma diferença de aproximadamente 300°C foi observada entre a temperatura de patamar alcançada para a base de aço inoxidável e a de cerâmica refratária. Com as bases do forno de aço e alumina não atingimos

a temperatura desejada para a sinterização do filme espesso de BTZ, em consequência de suas elevadas condutividades térmica.

O feixe de luz laser que incide sobre o filme/substrato é, preferencialmente, absorvido pelo material e transformado em calor; que é rapidamente transferido para fora do substrato/filme devido a elevada condutividade térmica da base, levando a uma condição estacionária em que se atinge a temperatura final de 956°C e 1070°C, para as bases de aço inoxidável e alumina densa, respectivamente. Para a base de cerâmica refratária, de baixa condutividade térmica, a temperatura final de patamar é próxima da desejada (1243°C). Para os demais experimentos de sinterização do BTZ usamos a base de cerâmica refratária.

A região III corresponde ao resfriamento da amostra, em que nenhum programa foi pré-estabelecido. O laser foi desligado e foi permitido ao filme/substrato resfriar naturalmente. A taxa de resfriamento estimada variou de 600°C/min a 1000°C/min, dependendo da base. Após 60 s, aproximadamente, em que o laser foi desligado, o filme/substrato encontrava-se na mesma temperatura de início do processo de aquecimento para as três bases do forno.

A Figura 41b ilustra a temperatura em função do tempo, para diferentes volumes de substrato de platina, mantendo-se a base do forno de cerâmica refratária. O efeito do volume do substrato na temperatura do patamar é ilustrado no gráfico inserido na Figura 3b. É nítida a queda de temperatura máxima que se pode atingir no patamar, para uma potência nominal do laser de 37 W, quando o volume do substrato aumenta de 0,013 cm³ para 0,071 cm³. A maior quantidade de platina (elevada condutividade térmica) faz com que a temperatura de patamar seja reduzida em aproximadamente 250°C. Para os experimentos posteriores usamos substratos de platina de 0,048 cm³.

Figura 41 - Dependência da temperatura atingida na amostra em função do tempo durante a sinterização a laser, para três bases distintas para o forno; b) Dependência da temperatura para três tamanhos distintos de substrato de platina.

A Figura 42a apresenta as temperaturas medidas, em função do tempo, para um ciclo completo de aquecimento, patamar e varredura. Nesta figura, cada parte do programa (região) está numerada e detalhada na Tabela 4. Diferentemente do procedimento descrito para a Figura 41, aqui a linha laser é posicionada, inicialmente, na borda do substrato/filme, distante 6 mm do

termopar; que se encontra no centro do filme, como ilustrado na Figura 42a. Neste caso, o aumento da temperatura, no ponto em que se encontra o termopar fixo, ocorre por transferência térmica. Durante a translação do filme espesso, a uma velocidade constante de 6 mm/min, foi possível registrar a aproximação da linha laser como uma taxa de aquecimento de $140 \pm 20^\circ\text{C}/\text{min}$ (região III). Esta taxa foi mantida até o momento em que a linha laser iniciou sua translação sobre o termopar (região IV). Nesta região, a taxa de aquecimento foi da ordem de $1800 \pm 400^\circ\text{C}/\text{min}$.

A consequência direta dessas duas taxas de aquecimento, regiões III e IV, foi que o filme experimentou um gradiente de temperatura para cada região (Figura 42b). O gradiente foi dependente da velocidade de translação do filme/substrato. Para uma varredura a 6 mm/min, determinamos um gradiente de temperatura da ordem de $18^\circ\text{C}/\text{mm}$ na aproximação da linha laser, e $255^\circ\text{C}/\text{mm}$ durante sua translação sobre o termopar. Este resultado nos permitiu inferir que cada região do filme espesso experimentou sempre dois patamares de temperatura. Um de alta temperatura e baixo tempo de patamar, e outro de temperatura inferior e tempo maior de patamar, de modo similar à sinterização em duas etapas (two step sintering).

Figura 42 - a) Monitoramento da temperatura com o tempo durante o aquecimento e varredura a laser do filme espesso. As diferentes regiões de aquecimento estão enumeradas e os valores das taxas de aquecimento são apresentados na Tabela 4. b) Temperatura em função da distância da linha laser ao termopar (gradiente térmico). O erro foi estimado a partir de uma média de 30 aquisições de temperatura.

Tabela 4 - Taxas de aquecimento e temperaturas para cada ciclo (referente a Figura 4a).

	Região	Taxa de aquecimento	Temperatura
Rampa de aquecimento (16 W/min)	(I)	$\sim 400^{\circ}\text{C}/\text{min}$	-
Patamar (37 W)	(II)	0	900°C
Início da varredura a laser	(III)	$(140 \pm 20)^{\circ}\text{C}/\text{min}$	-
Aproximação linha-termopar	(IV)	$(1800 \pm 400)^{\circ}\text{C}/\text{min}$	1250°C

Visando um melhor entendimento a respeito da real razão destes dois gradientes de temperatura, apresentamos na Figura 43a uma curva de aquecimento, obtida como as apresentadas anteriormente, mas agora para um corpo cerâmico (1 mm de espessura). Para uma comparação direta, repetimos aqui o perfil de aquecimento do filme espesso. Como pode ser observado, o termopar registra a aproximação da linha laser como um aquecimento quase linear do corpo cerâmico. O que nos leva a conclusão de que o perfil apresentado para o filme espesso é uma consequência do substrato metálico. Com o auxílio da Figura 43b podemos melhor discutir o processo de aquecimento para este caso. Considerando, inicialmente, uma situação estacionária, o laser aquece o filme localmente e logo abaixo do feixe o filme atinge a temperatura de $\sim 1250^{\circ}\text{C}$. Neste ponto, ocorre a difusão térmica para o substrato e para a direção do comprimento do filme. Uma vez que o substrato de platina tem uma condutividade térmica muito superior a do BTZ, este passa a ser responsável pela distribuição da temperatura ($\sim 1000^{\circ}\text{C}$). Este sistema é mantido, de modo relativamente estável durante a translação do feixe laser, até que este esteja a 1 mm do termopar e a condutividade do BTZ passe a ser responsável pela temperatura medida no termopar, resultando em uma maior taxa de aquecimento e um maior gradiente térmico.

Figura 43 - a) Dependência da temperatura (normalizada) com a distância percorrida pela linha laser em relação ao termopar. b) Desenho esquemático dos possíveis processos térmicos durante a varredura a laser.

Para uma melhor interpretação de como ocorre o aquecimento do filme logo abaixo da linha laser, a região IV da Figura 42a foi analisada (Figura 44a). Note que as espessuras da linha laser e do termopar são da mesma magnitude. As gaussianas ajustadas para o perfil de temperatura apresentaram larguras que dependem da velocidade de varredura, conseqüentemente, a taxa de aquecimento também depende desta velocidade (Figura 44b). Observe que a taxa de aquecimento varia linearmente com a mudança da velocidade de varredura. A temperatura

desejada para a sinterização foi obtida no centro do feixe gaussiano e o tempo a que o filme foi mantido a esta temperatura (temperatura de patamar) depende da velocidade, uma vez que a variação da velocidade faz variar a largura a meia altura do perfil gaussiano (Figura 44b). Esta largura também varia linearmente com a velocidade, de modo que o tempo do patamar, de altas temperaturas, pode ser ajustado sintonizando a velocidade e o número de varreduras.

Figura 44 - a) Temperatura em função do tempo e deslocamento da linha laser em relação ao termopar. Os perfis apresentados correspondem aos ajustes dos dados experimentais. b) Largura à meia altura dos perfis gaussianos e taxas de aquecimento em função da velocidade de varredura.

A Figura 45a apresenta a curva de temperatura com o tempo durante a sinterização a laser para um programa de 10 varreduras. A metodologia para o experimento foi a mesma descrita anteriormente, entretanto, não apresentamos nesta figura o processo de aquecimento/patamar. Estão separadas e enumeradas cada varredura e a indicação do sentido do movimento do filme em relação a linha laser (“vai-vem”). A curva resultante para cada varredura é aproximadamente uma imagem no espelho da anterior.

Figura 45 - a) Temperatura em função do tempo para 10 varreduras no filme. Inserida na figura esta uma ilustração que indica a posição do termopar sobre o filme. As varreduras seguintes correspondem a movimentos de “vai-vem” e o termopar permanece na mesma posição durante todo o experimento. b) Temperatura máxima que se pode atingir no filme espesso, durante cada varredura e para uma potência nominal do laser fixa.

É possível atingir um bom controle das temperaturas e tempos de patamar durante a varredura a laser, fatores essenciais para uma sinterização eficiente. Entretanto, ainda é preciso determinar quantas varreduras são necessárias para a máxima densificação. Embora esta questão possa ser respondida em termos microestruturais, o entendimento do processo de varredura a laser conduz a uma proposta de grande praticidade. As temperaturas máximas, para cada varredura, foram tomadas a partir do resultado da Figura 45a e estão apresentadas na Figura 45b, em que se verifica uma diminuição de 3,5 % após as três primeiras varreduras. A partir da quarta varredura não observamos variação significativa na temperatura máxima alcançada na superfície do filme espesso.

Para entender o porquê da diminuição na temperatura máxima que se atinge na superfície do filme espesso, devemos avaliar a alteração da condutividade térmica em diferentes tempos do processo de sinterização por varredura a laser. As condutividades térmicas (K) do BTZ, ar (poros) e platina são da ordem de 6 W/(m.K) 0,026 W/(m.K) e 71 W/(m.K), respectivamente. Logo, durante a irradiação laser, o filme aquece superficialmente e o calor é transferido para o seu volume e para o substrato por transferência térmica. O substrato de platina atua como um dreno térmico até atingir o equilíbrio com a base do forno.

Uma estimativa do comportamento da condutividade com a variação da densidade pode ser calculada através da regra da mistura:

$$K_{real} = f_{poros} \cdot K_{ar} + (1 - f_{poros}) \cdot K_{BTZ} \quad (35)$$

Onde f_{poros} é a fração de porosidade presente. Antes da primeira varredura, o filme espesso, com uma densidade relativa de ~50%, tinha uma condutividade térmica da ~3 W/(m.K), entretanto, como será apresentado posteriormente (seção 4.5), antes mesmo da passagem da linha laser sobre o ponto fixo (termopar) o filme já apresenta uma importante contração e uma porosidade aparente

de ~20% e, portanto, uma condutividade térmica de ~5 W/(m.K). A menor condutividade térmica do filme espesso no início do processo de sinterização acarretou em uma menor quantidade de calor transferida para o seu volume, o que levou a uma temperatura máxima maior na superfície do filme espesso. Durante as posteriores varreduras ocorreu o aumento da densidade relativa e, conseqüentemente, um aumento da condutividade térmica. Em 4 varreduras o filme apresentou uma porosidade aparente, estimada à partir de imagens de MEV (seção 4.5), de $(7 \pm 3) \%$ e condutividade térmica de ~5,6 W/(m.K), atingindo uma situação térmica estacionária, com um valor de condutividade térmica muito próxima a do BTZ.

Portanto, a temperatura máxima que se pode atingir no filme espesso, durante cada varredura e para uma potência nominal do laser fixa, pode ser correlacionada com a máxima condutividade e, conseqüentemente, com a máxima densidade. Com base nestes resultados, passamos a utilizar quatro varreduras para a sinterização a laser dos filmes espessos.

4.3.4. *Conclusões da seção*

Realizamos uma completa caracterização da montagem experimental e desenvolvemos uma metodologia em que temperaturas, taxas de aquecimento e patamares de temperatura podem ser controlados. Os processos térmicos envolvidos durante a varredura contínua a laser atuaram de modo similar a sinterização em duas etapas (two step sintering). Definimos os seguintes parâmetros para a posterior sinterização dos filmes espessos:

1. Rampa inicial de aquecimento de 16 W/min para atingir a potência ideal para sinterização (temperatura de ~1220°C), durante esta rampa o feixe laser é posicionado na borda do filme, sobre a platina.

2. Patamar em 37 W, sendo está a potência, nas condições experimentais determinadas, onde se observa a temperatura ideal para sinterização.
3. Velocidade de varredura 6 mm/min, velocidade onde as taxas de aquecimento não resultaram em danos estruturais no filme.
4. 4 varreduras, sendo estas suficientes para atingir a máxima densidade.

4.4. Sinterização a laser: microestrutura e propriedades elétricas

4.4.1. Introdução

Entre os materiais cerâmicos, na forma volumétrica (“bulk”), sinterizados utilizando radiação laser estão, por exemplo, o $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (2), BaTiO_3 (3), $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (93), ZrB_2 (94) e o Ta_2O_5 (95). De um modo geral esses trabalhos relatam uma diminuição no tamanho médio de grão das cerâmicas e/ou incremento em propriedades específicas, como a permissividade. Um estudo buscando entender diferenças nos aspectos cinéticos da sinterização convencional e a laser foi realizado por Macedo e colaboradores (1). Os autores realizaram uma comparação entre os dois métodos e concluíram que no último estágio de sinterização a energia de ativação para a sinterização a laser foi maior que para a sinterização convencional, o que concorda com o menor tamanho de grão observado. A conclusão foi que a densificação convencional, nesse estágio, ocorre por difusão volumétrica e, no caso da sinterização a laser, ocorre por difusão via contornos de grão.

Nesta seção, apresentamos os resultados obtidos com a sinterização de filmes espessos de BTZ puro, utilizando os parâmetros já discutidos na seção anterior (seção 4.3). Para efeito de comparação, os filmes também foram sinterizados em forno elétrico. A comparação entre os métodos é realizada em termos da porosidade aparente, tamanho médio de grão e propriedades elétricas.

4.4.2. *Experimental*

Para os estudos apresentados nesta seção os filmes espessos utilizados foram depositados e sinterizados de acordo com os procedimentos já descritos (seção 4.2 e 4.3). A porosidade aparente foi estimada analisando as imagens de MEV com o auxílio do programa “Densitometria” (14, 92); este programa fornece, através das diferenças de tonalidades, uma estimativa da fração de poros presentes na amostra. Foram analisadas três imagens para cada condição de sinterização. O tamanho médio de grão foi calculado utilizando o método dos interceptos (18).

4.4.3. *Resultados*

As figuras abaixo (Figura 46(a, b) e (c, d)) apresentam as micrografias dos filmes de BTZ sinterizados em forno elétrico (1220°C/1h, com aquecimento de 10°C/min) e no sistema de varredura a laser, respectivamente. Em todos os casos, os filmes apresentaram uma espessura de ~20 µm e resistência mecânica para manuseio, não sendo observado a presença de trincas. O resumo das porosidades aparentes e tamanhos médios dos grãos, usando ambos os métodos de sinterização (forno e laser), é apresentado na Tabela 5, também são incluídos nesta tabela os

dados para um corpo cerâmico (Apêndice B). Os filmes sinterizados apresentaram sempre uma alta porosidade aparente e esta é equivalente para ambos os métodos de sinterização. Com relação ao tamanho médio de grãos, verificamos uma redução de ~15% quando os filmes são sinterizados por varredura a laser. Além disso, esses filmes apresentam uma microestrutura mais homogênea, ou seja, grãos dentro de uma faixa de tamanho mais estreita.

Figura 46 - Micrografias dos filmes sinterizados: a e b) em forno elétrico a 1220°C/1h, c e d) sinterizado por varredura a laser (37 W/6 mm/min).

Tabela 5– Resumo dos resultados de porosidade aparente e tamanho médio de grão (TMG) para os filmes sinterizados. Um resultado para um corpo cerâmico é apresentado para comparação (Apêndice B).

Método	Porosidade aparente	TMG nm	Desvio no TMG
<i>Sinterizado no forno (1220 °C/1h)</i>	$13 \pm 4 \%$	620 ± 350	56%
<i>Sinterizado a laser (37W - 6mm/min)</i>	$14 \pm 4 \%$	530 ± 180	34%
<i>Cerâmica sinterizada (1220 °C/1h)</i>	$3 \pm 2 \%$	1100 ± 400	36%

Não foi encontrado na literatura trabalhos de fabricação de filmes espessos de BTZ utilizando a técnica de eletroforese. Particularmente, os trabalhos de preparação desse material são limitados a utilização da técnica de “screen printing” (8, 56). De qualquer forma, para efeito de comparação, podemos utilizar a vasta literatura encontrada para o BaTiO_3 e PZT. Contudo, também não foram encontrados valores para a porosidade ou densidade relativa de filmes espessos. Isso se deve, principalmente, a dificuldade em se fazer essa estimativa. A comparação direta das microestruturas, publicadas em literatura científica e de nossos resultados, indicam uma coerência entre os resultados (85, 91, 96). Vale ainda ressaltar que nossa metodologia para determinação da porosidade aparente é válida como parâmetro de comparação entre os filmes preparados e não como uma medida absoluta da densidade, uma vez que não se leva em consideração os poros fechados.

Na Figura 47 são apresentados os difratogramas de raios-x dos filmes sinterizados em que verificamos apenas uma fase cristalina. A fase observada é isoestrutural com o $\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$, de acordo com a referência “Powder Diffraction File No 36-0019, do International Center for Diffraction Data, Newtown Square, PA, grupo espacial Pm3m”.

Figura 47 - Difratomogramas de raios-x dos filmes sinterizados em forno e por varredura a laser. Também são indicadas as reflexões provenientes dos substratos de platina.

Na Figura 48 apresentamos os diagramas de impedância obtidos para os filmes sinterizados por varredura a laser e em forno, todos medidos em 400°C. Nesses diagramas cada ponto experimental corresponde a uma frequência de medida, aumentando da direita para a esquerda. Os dados experimentais foram ajustados com o *software Zview*, utilizando-se o modelo “Brick-Layer”. Os arcos apresentaram descentralização em relação ao eixo das abscissas; desta forma para um melhor ajuste utilizou-se o circuito equivalente (CPE) (Capítulo 2). Observa-se que os ajustes estão em boa concordância com os dados experimentais.

Em materiais cerâmicos, cada semicírculo corresponde a uma região distinta, com diferentes tempos de relaxação. O primeiro semicírculo foi atribuído a região do grão, e o segundo a região de contorno de grão. A razão entre o diâmetro dos semicírculos é dependente da temperatura e característica dos processos de relaxação em cada região. Observa-se no ajuste dos dados experimentais que o semicírculo correspondente a região do grão tem o diâmetro bastante reduzido em relação ao contorno, o que em uma primeira observação pode levar a conclusão,

errônea, de que se trata de apenas um semicírculo, o que um estudo mais detalhado (inserido na Figura) logo revela incorreto. Levando-se em conta o menor volume da região de contorno no material, pode-se afirmar que esta é significativamente mais resistiva que a região de grão na temperatura estudada (400°C).

Figura 48 - Diagramas de impedância no plano complexo: a) filme sinterizado a laser; b) filme sinterizado em forno.

Os valores de resistividade elétrica, obtidos dos ajustes dos dados de impedância, são apresentados na Figura 49, em função da temperatura. As resistividades dos filmes sinterizados a laser e em forno elétrico são comparadas para cada um dos semicírculos observados. Inicialmente, analisando a região atribuída aos contornos de grão, os valores de resistividade foram menores para os filmes sinterizados a laser. Uma vez que os filmes sinterizados a laser apresentam grãos menores que os sinterizados em forno elétrico, podemos, em uma primeira análise, tentar relacionar esta característica com o efeito observado para a resistividade dos contornos. Dijk e Burggraaf (97) realizaram estudo de espectroscopia de impedância em

cerâmicas com diversos tamanhos de grão e demonstraram experimentalmente que as seguintes relações são válidas:

$$\rho_g^{mac} \approx \rho_g^{mic} \quad (36)$$

$$\rho_{Cg}^{mac} \approx \rho_{Cg}^{mic} \frac{\delta}{d} \quad (37)$$

onde ρ^{mic} e ρ^{mac} são a resistividade microscópica e macroscópica, e δ e d são a espessura do contorno de grão (Cg) e do grão (g), respectivamente. Portanto, a resistividade macroscópica do contorno de grão é inversamente proporcional ao tamanho destes grãos. Assim sendo, um menor tamanho de grão deveria resultar em uma maior resistividade, o que é contrário ao verificado em nossos resultados.

Entretanto, temos que levar em consideração o fato dos filmes estarem sendo sinterizados por varredura a laser, com processos de aquecimento e resfriamento muito rápidos. Uma maior concentração de defeitos ativos para a condutividade elétrica (neste caso, principalmente, vacâncias de oxigênio) resulta em menor resistividade, portanto, podemos concluir que as regiões de contorno de grão dos filmes sinterizados a laser possuem maior concentração destes defeitos. O menor tamanho de grão também resulta em uma maior área superficial, e, em princípio, em uma maior concentração de defeitos ativos para a condução elétrica. Entretanto, longos tratamentos térmicos tendem a minimizar este efeito. Uma possibilidade é que, no caso da sinterização a laser, estes defeitos sejam “congelados” nos contornos devido ao curtíssimo tempo de tratamento térmico. No caso da região atribuída aos grãos, temos o mesmo comportamento para a resistividade, indicando uma mesma concentração de defeitos ativos para a condutividade elétrica.

Figura 49 - Dependência da resistividade do grão (a) e do contorno de grão (b) em função da temperatura.

Na Figura 50 apresentamos os resultados de condutividade elétrica em função do inverso da temperatura. As condutividades das regiões atribuídas aos grãos e contornos de grãos estão separadas. Em ambos os casos, os dados foram ajustados como uma única reta, o que pode ser atribuído a um único mecanismo de condução. Esse processo de condução é comumente atribuído a vacâncias de oxigênio. Esta suposição, no entanto, não exclui totalmente uma contribuição eletrônica (contribuição por elétrons ou buracos) aos processos de condução, que ocorre pela presença de impurezas doadoras ou aceitadoras introduzidas devido aos precursores químicos. Contudo, a partir de trabalhos de simulação reportados na literatura sobre a difusão de oxigênio em óxidos do tipo perovskita ABO_3 , se deduz que a migração desses íons de vacâncias em vacâncias (migração de vacâncias de oxigênio) é o mecanismo de condução mais provável (18, 98, 99). De acordo com estes trabalhos, as energias de difusão calculadas estão em torno de 0.7 eV até 0.9 eV , dependendo do grau de interação destas vacâncias com outros defeitos da rede, ou meramente com os diferentes íons da rede para diferentes estruturas cristalinas do tipo perovskita ABO_3 . Assim sendo, a barreira de energia total para a condutividade resulta geralmente em valores superiores, $\sim 1.0\text{-}1.2\text{ eV}$, valores equivalente aos observados.

Levando em consideração os valores de E_a , apresentados na Tabela 6, para os dois métodos de sinterização e para a cerâmica de referência, sempre separando as duas regiões (grão e contorno de grão), os quais variam de 0.91 eV a 1.02 eV na região de grão, e de 1.15 eV a 1.29 eV na região de contorno de grão, pode ser concluído que o processo de condução observado também é dominado pelo movimento de vacâncias de oxigênio e que as variações na E_a , comparando-se a mesma região, é resultado das diferenças da interação destas vacâncias com o meio, sendo assim, uma propriedade intrínseca do material. Os valores de E_a obtidos para o BTZ estão dentro da faixa de valores encontrados na literatura (52). A comparação entre os métodos de sinterização revelam que nas amostras sinterizadas a laser, a diferença entre as condutividades do grão e do contorno de grão são maiores que na cerâmica de referência e no filme sinterizado em forno. Este resultado já foi observado anteriormente por Ronaldo (18) em cerâmica sinterizadas a laser.

Na Tabela 6 também são resumidos os valores determinados para o fator de descentralização dos semicírculos, referentes às contribuições do grão (Ψ_G) e do contorno de grão (Ψ_{CG}), verifica-se que estes são diferentes da unidade e que $\Psi_{CG} < \Psi_G$, indicando um maior grau de desordem na região de contorno de grão (16), o que já era esperado da análise dos resultados de resistividade elétrica. Ainda podemos verificar que a descentralização é semelhante para as amostras sinterizadas pelos dois métodos e cerâmica de referência.

Figura 50 - Diagramas de Arrhenius para as condutividades elétricas dos filmes espessos. Nas figuras também são mostrados os valores da energia de ativação para a região de grão e contorno de grão: a) filme sinterizado a laser; b) filme sinterizado em forno.

Tabela 6 – Fator de descentralização, medido a 380 °C, e energia de ativação, do grão e do contorno de grão, para o BTZ.

Amostra	$\Psi(G)$	$\Psi(CG)$	$E_a(G)$	$E_a(CG)$
Filme (laser)	0.989	0.804	0.91 ± 0.09	1.22 ± 0.05
Filme (forno)	0.968	0.836	0.94 ± 0.04	1.15 ± 0.02
Cerâmica	0.998	0.874	1.02 ± 0.09	1.29 ± 0.02

Na Figura 51 são apresentadas as curvas de permissividade e perda dielétrica em função da temperatura, medidas na frequência de 1 kHz, para os filmes sinterizados em forno e a laser. As curvas de permissividade para as amostras sinterizadas pelos dois métodos apresentam o mesmo perfil. Como esperado, o BaTiO₃ contendo 15% de Zr⁴⁺ substituindo no Ti⁴⁺ apresenta uma única transição de fase, que tem seu máximo (ϵ_m) em temperaturas próximas a 70°C ($T_{\epsilon m}$), em boa concordância com os valores verificados em literatura para cerâmicas e monocristais (Tabela 1 no Capítulo 2). Esta transição apresenta um caráter difuso e é geralmente atribuída a passagem, direta, da fase romboédrica para a cúbica (79). Com relação as perdas, a transição de fase não é bem definida em nenhum dos dois métodos de sinterização, caracterizando uma transição de fase difusa. As perdas em ambos os métodos de sinterização foram equivalentes

(<0.05), entretanto, a transição de fase do BTZ parece ter um maior efeito nesta propriedade quando o filme é sinterizado a laser.

A densidade tem papel primordial na obtenção de alto valor de ϵ' , sendo assim, nossos filmes sinterizados em forno e laser, que são menos densos do que as cerâmicas devem apresentar um valor inferior de permissividade (ϵ'), o que de fato pode ser observado (Apêndice B e Tabela 1 no Capítulo 2). Nossa estimativa para a porosidade aparente não revela apreciável diferença entre os filmes sinterizados utilizando ambos os métodos. Entretanto, o filme sinterizado a laser apresentou um máximo na permissividade (ϵ_m) aproximadamente 14 % maior em relação ao filme sinterizado em forno.

Figura 51 - Permissividade elétrica versus temperatura para as amostras, sinterizadas a laser e em forno, e medidas em 1 kHz.

Podemos supor que a diferença nos valores de ϵ' para as duas metodologias de sinterização dos filmes espessos está relacionada com as diferenças de tamanho de grão e

microestruturas. Embora os efeitos relacionados a alterações do tamanho de grão de materiais cerâmico seja ainda uma questão controversa, experimentalmente tem se verificado que, especificamente na temperatura de Curie do material, a diminuição do tamanho de grão tende a diminuir a ϵ_m (18, 100, 101). Como os filmes sinterizados por varredura a laser apresentam grãos menores, em relação aos sinterizados em forno elétrico, outros fatores devem contribuir para a diferença entre os valores de permissividade relativa das duas amostras. Observamos diferenças significativas nas microestruturas dos filmes espessos. O filme sinterizado a laser tem tamanho médio de grão mais homogêneo que o sinterizado convencionalmente (Tabela 5), o que é uma característica desejável para altos valores de ϵ_m . Resultados semelhantes, ou seja, altos valores de ϵ_m quando utilizada a sinterização laser, também foram observados por Macedo (13) em cerâmicas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e por Ronaldo (18) em cerâmicas de BaTiO_3 , o que nos leva a concluir que a sinterização a laser favorece a obtenção de uma maior ϵ' na temperatura de transição de fase.

4.4.4. *Conclusões da seção*

A montagem experimental e a metodologia desenvolvida mostraram um alto grau de eficiência para a sinterização por varredura a laser de filmes espessos de BTZ, sem a presença de trincas, homogeneidade microestrutural e uma redução de ~15% no tamanho médio de grão. A permissividade de máximo dos filmes sinterizados a laser apresentou um aumento de cerca de 14% em relação ao filme sinterizado em forno. Portanto, o processo de sinterização a laser se mostrou eficiente, produzindo filmes com propriedades equivalentes, se não melhores, que as dos filmes sinterizados em forno.

4.5. Filmes de BTZ aditivados com o $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT)

4.5.1. Introdução

Durante o processo de sinterização de um corpo cerâmico, ocorre uma redução isotrópica do volume. Por outro lado, em filmes espessos a redução é impedida no plano (x+y) devido a presença do substrato. Essa anisotropia é responsável pelo aparecimento de uma tensão que se opõe ao processo de densificação (91). Essa tensão pode ser aliviada, por exemplo, com altos tempos de sinterização, o que promove o crescimento e reorientação dos grãos. Outra maneira de contornar o problema é a utilização de aditivos que promovam a formação de fase líquida e, portanto, o transporte de massa e reorientação das partículas, agindo como um “lubrificante” e promovendo a densificação (91, 102).

Nesta seção, serão discutidos os efeitos da introdução do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) como aditivo para a sinterização dos filmes espessos de BTZ. Inicialmente, caracterizamos os efeitos da aditivação (1 e 2 mol%) nas características de sinterização, densidades e tamanhos de grão dos filmes. Em seguida, efetuamos a caracterização dielétrica dos filmes espessos, relacionando as alterações observadas com as possíveis reações entre os dois compostos. Finalmente, realizamos um estudo do efeito relaxor observado para os filmes aditivados com 1 mol % de BIT e sinterizados a laser.

4.5.2. *Experimental*

Nesta seção são utilizados os parâmetros já descritos para a deposição e sinterização dos filmes espessos (seção 4.2 e 4.3). O BIT utilizado para aditivação foi preparado por reação no estado sólido segundo os procedimentos descritos por Macedo e colaboradores 2003 (16). Para a aditivação dos filmes, inicialmente, o BIT foi misturado ao BTZ na proporção de 1 ou 2 mol %. Esta mistura foi, então, submetida à moagem em moinho de bolas (esferas de zircônia estabilizada de 1 mm de diâmetro) por 90 min, visando obter uma mistura homogênea dos pós.

4.5.3. *Resultados*

Influência da adição do BIT na sinterização dos filmes espessos de BTZ

Nas Figuras 52a e 52b apresentamos um estudo de dilatometria para os pós aditivados com o BIT. Para facilitar a visualização, é repetida aqui a curva de dilatometria já apresentada para o BTZ puro. O comportamento das curvas é praticamente idêntico, a exceção de pequenas diferenças que são importantes para a posterior discussão do processo de densificação. Primeiramente, é possível observar que o material com BIT apresenta uma inflexão na curva de dilatometria entre as temperaturas de 1000°C e 1100°C (região indicada na figura). Esta inflexão é ainda mais evidente quando se analisa a derivada da curva (Figura 52 b). Para as temperaturas indicadas tem-se, então, o início de um mecanismo de sinterização. Entretanto, temos que supor que outra força motriz é responsável pelo processo de formação de fase líquida e densificação do material nestas faixas de temperatura, tendo em vista que a fusão do BIT é esperada acontecer a temperaturas de ~1200°C. Uma possibilidade é que a presença do aditivo BIT resulte na

formação da fase $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, já observada em literatura (98) no caso do acréscimo do BIT como aditivo ao BaTiO_3 , e de ponto de fusão muito próximo ao observado.

Figura 52 - Dilatometria a taxa constante de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, obtida para um corpo cerâmico de BTZ aditivado com 2 mol % de BIT e BTZ puro.

Analisando a parte final do processo de densificação, observa-se que a densidade do material, após atingir um máximo por volta de 1300°C , sofre um decréscimo da densidade ($\sim 1\%$).

Este comportamento é característico de processos de sinterização aditivados com fase líquida e concorda com resultados experimentais reportados em literatura (103), onde este decréscimo de densidade é explicado em termos da perda de fluido no sistema. A Figura 53 apresenta uma medida termogravimétrica realizada para a mistura dos pós (BTZ – 2 mol% de BIT). Em concordância com o resultado de dilatometria, podemos verificar que uma importante perda de massa tem início na temperatura de $\sim 1260^{\circ}\text{C}$. Esta perda de massa é indicativa de que este é o limite de temperatura que pode ser utilizada para a sinterização do material aditivado.

Figura 53 - TG obtido da mistura dos pós de BTZ - 2 mol % de BIT.

Como descrito anteriormente (seção 2), após a deposição, os filmes foram tratados termicamente a $600^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ e com taxa de aquecimento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, visando a eliminação do material orgânico. Com o objetivo de determinar traços do BIT nos filmes depositados, ou seja, determinar se de fato o BIT está sendo depositado junto com o BTZ, raspamos um dos filmes do substrato e este pó foi tratado em $800^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ para então realizamos uma medida de difração de raios-X (Figura 54). Como era de se esperar, o difratograma revela as reflexões características do

BTZ (picos não indexados). Além destes, verifica-se também fases intermediárias a formação do BTZ (52). É também possível identificar neste difratograma reflexões que são características do BIT e da fase identificada como $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, sendo que algumas reflexões são pertencentes apenas a este último. A presença do $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ nestas temperaturas indica que durante o aquecimento do filme, neste caso o pré-tratamento dos pós, ocorre uma reação entre os dois compostos, cuja formula geral pode ser descrita como:

Figura 54 - Difratograma de raios-X do pó de BTZ aditivado com 2 mol% de BIT e tratado a 800°C por 2 horas.

Este resultado confirma a presença de um composto no sistema que apresenta ponto de fusão em temperaturas entre 1100°C e 1150°C (98). Acreditamos que a presença desta fase é

responsável pela inflexão observada nas curvas de dilatométrica (Figura 52) e, portanto, tem influência no processo de sinterização.

As Figuras 55 e 56 apresentam as micrografias dos filmes sinterizados no sistema de varredura a laser e forno elétrico, respectivamente. Para esses experimentos, os filmes foram aditivados com 1 (a) e 2 mol% de BIT (b). Os valores estimados para as porosidades aparentes e tamanhos de grão são apresentados na Tabela 7. Para facilitar a visualização são também repetidos nesta tabela os dados para os filmes não aditivados (seção 4.4). Em todos os casos, os filmes apresentaram resistência mecânica para manuseio e não foi observada a presença de trincas. A observação da morfologia dos filmes aditivados com 2 mol % de BIT revelou regiões onde se encontra grãos maiores e aparentemente com orientação preferencial de crescimento. Embora escassos esses grãos são característicos da fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Tabela 7 – Resumo dos resultados de porosidade aparente e tamanho médio de grão (TMG) para os filmes sinterizados.

Método	Porosidade aparente	TMG
Sinterizado a laser (não aditivado)	$14 \pm 4 \%$	$530 \pm 180 \text{ nm}$
Sinterizado a laser (BTZ–1 mol% BIT)	$7 \pm 3 \%$	$250 \pm 110 \text{ nm}$
Sinterizado a laser (BTZ–2 mol% BIT)	$4 \pm 2 \%$	$200 \pm 60 \text{ nm}$
Sinterizado no forno (não aditivado)	$13 \pm 4 \%$	$620 \pm 350 \text{ nm}$
Sinterizado no forno (BTZ–1 mol% BIT)	$8 \pm 3 \%$	$480 \pm 170 \text{ nm}$
Sinterizado no forno (BTZ–2 mol% BIT)	$10 \pm 4 \%$	$340 \pm 100 \text{ nm}$

Figura 55 - Micrografias dos filmes de BTZ – a) 1 mol% de BIT e b) 2 mol% de BIT. Sinterizados por varredura a laser.

Figura 56 - Micrografias dos filmes de BTZ – a) 1 mol% de BIT e b) 2 mol% de BIT. Sinterizados no forno.

A comparação direta entre a microestrutura dos filmes, sem o aditivo e com 1 e 2 mol% de BIT, sinterizados a laser e em forno, em condições de igualdade, permite verificar uma importante diminuição dos tamanhos médios de grão, principalmente no filme sinterizado por varredura a laser (Tabela 7). A técnica possibilitou a obtenção, para 2 mol% de BIT, de filmes com grãos de ~ 200 nm, o que representa uma redução de $\sim 60\%$ em relação ao filme não aditivado. Este resultado é contraditório com a literatura para a sinterização convencional, uma vez que a fase líquida, normalmente, por facilitar o transporte de massa entre os grãos, promove o seu crescimento (104).

No caso da sinterização a laser, a adição do BIT resultou em uma importante diminuição da porosidade aparente, chegando a uma redução de $\sim 70\%$ para os filmes aditivados com 2 mol% de BIT, em relação aos filmes não aditivados. Nos filmes sinterizados em forno esta tendência não foi observada.

Com base nesses resultados, podemos propor duas possibilidades: *i*) a diminuição no tamanho de grão com o aumento na quantidade de BIT tem relação com nossa técnica de sinterização a laser e *ii*) o BIT estaria reagindo com o BTZ e desta forma, não seria observada a fase líquida durante o processo final de sinterização e, além disso, este novo composto limitaria o crescimento dos grãos. Veremos a seguir que a proposição *i* é realmente válida, entretanto *ii* não pode ser excluída.

A Figura 57 apresenta as características da variação da espessura do filme durante o processo de varredura a laser. Para este estudo, os filmes que tem 14 mm de comprimento útil depositado, foram sinterizados até o 10 mm. Desta maneira, 4 mm não sofreram ação do laser. Na figura esta ilustrada a última posição da linha laser antes de seu desligamento instantâneo. Também é ilustrada a espessura do filme à verde (~ 50 μm), além da máxima temperatura que cada ponto do filme é submetido (curva em vermelho). O substrato utilizado tem 15 mm de

comprimento, entretanto, 1 mm é utilizado para fixação do suporte e a parte final do filme (~0,5 mm) apresenta um importante efeito de borda, sendo muito mais espessa.

Durante a varredura, a diminuição da espessura em relação ao filme à verde é homogênea após a passagem do feixe laser. Entretanto, a dinâmica de contração do filme na sinterização pode ser realmente analisada depois do ponto em 4 mm, onde o laser é desligado. Note que o filme passa por duas etapas de contração, uma pode ser observada na região entre 4 e 10 mm e outra entre 1 e 3 mm. Na figura, também são apresentadas imagens de MEV obtidas da seção transversal do filme em duas posições de interesse. A primeira apresenta a morfologia do filme após ser submetido a varredura “completa” (posição 8 mm), nota-se uma importante densificação, embora ainda sejam observados muitos poros. A segunda apresenta a seção transversal do filme na posição de 2 mm, nota-se uma contração em relação ao filme à verde, mas ainda sem uma importante densificação.

Essa representação nos permite concluir que: *i)* na região logo abaixo da linha laser e dentro do primeiro gradiente térmico (menos que 1 mm de distância do centro da linha laser, seção 4.3), o filme já foi submetido a temperatura ideal de sinterização e apresenta uma retração em relação a sua espessura inicial de ~50 %; *ii)* aproximadamente 20 % desses ~50 % correspondem a contração gerada pela frente de calor (segundo gradiente térmico, seção 4.3), distante >1mm do centro da linha laser. Ou seja, a região diretamente abaixo da linha laser não é responsável por toda a contração no filme, sendo também importante a frente de calor e, portanto, também o pós-tratamento que ocorre após a passagem do laser.

Figura 57 - Espessura do filme espesso durante o processo de varredura a laser. Esta indicado na figura o ponto onde a varredura foi encerrada (4 mm). Também é ilustrada a temperatura máxima a que o filme é submetido; as curvas foram obtidas analisando imagens de microscopia ótica para cada região do filme. Ilustram a figura imagens de MEV da seção transversal do filme nas regiões em 8 e 2 mm.

Relacionando agora os estudos de dilatométrica para os pós aditivados, com a sinterização a laser dos filmes, podemos verificar que os resultados de contração observados na Figura 57, especificamente o que ocorre com a primeira frente de calor em temperaturas de $\sim 1000^{\circ}\text{C}$, são coerentes com o primeiro processo de densificação observado (Figura 52). Além disso, podemos descrever nosso processo de aquecimento como tendo três etapas para a sinterização (Figura 58): a) frente de calor gerada pela aproximação da linha laser; b) e região diretamente abaixo da linha laser, e no centro desta (T_1), onde a temperatura estimada para a sinterização é alcançada e mantida por um curto período de tempo; c) região ao redor da linha laser ($>1\text{mm}$) (T_2), onde são mantidas temperaturas próximas, mas inferiores as de T_1 . Dos modelos previstos em literatura, o

que mais se aproxima das características descritas é o de sinterização em forno utilizando duas etapas “Two-Step Sintering” (105). A essência da técnica é realizar um aquecimento a altas temperaturas (T_1) com curtos tempos de patamar, permitindo que o material cerâmico atinja uma densidade $\geq 75\%$ e imobilizando os pontos triplos entre os grãos, que é o critério exigido para inibir o seu crescimento. Em seguida, é executado um patamar por longos tempos a temperaturas até 20 % inferiores a T_1 (T_2), onde ocorre a densificação sem o crescimento de grão. Segundo os autores, o crescimento de grão no estágio final da sinterização é impedido explorando-se as diferenças cinéticas entre difusão e migração dos contornos de grão. Interessantemente, estes autores utilizam a adição de 1 mol % de MgO ao Y_2O_3 para sintonizar T_1 e T_2 , de modo a obter a densidade mínima, e neste caso, é observada uma diminuição no tamanho médio de grão (125 nm para 120 nm). Com relação aos nossos resultados, acreditamos que a primeira etapa (T_1), somente é cumprida com êxito para os filmes aditivados, onde a densidade mínima é alcançada em (a) e (b).

Figura 58 - Temperatura em função do tempo durante o processo de varredura do filme. Os pontos são os dados experimentais e as linhas são apenas guias para os olhos.

Podemos então supor que o processo de densificação de filmes espessos utilizando a varredura a laser, realmente, atua de modo “similar” ao processo de sinterização em duas etapas “two-step sintering”, não desconsiderando a diferença de ser, neste caso, um processo ultra-rápido. Assim sendo, além de agir como um facilitador do transporte de massa durante a sinterização, o acréscimo do aditivo estaria resultando em uma sintonização das temperaturas ótimas de cada patamar e possibilitando a diminuição da porosidade aparente e do tamanho médio de grãos dos filmes espessos. Entretanto, nossa análise não explica a também redução do tamanho médio de grãos dos filmes aditivados com o BIT e sinterizados em forno. Essa característica, como discutiremos, tem relação com as reações que ocorrem entre os dois compostos.

Influência da adição do BIT nas propriedades dielétricas dos filmes de BTZ

A transição de fase esperada para a composição $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3$ ocorre por volta de 70°C , como já apresentado (seção 4.4), iniciamos as caracterizações dos filmes de BTZ com 1 mol % de BIT, em temperatura próximas. Entretanto, como pode ser observado na Figura 59, nesta faixa de temperatura não foi possível verificar qualquer sinal de transição de fase. Em outras palavras, ocorreu uma importante mudança no comportamento do material em estudo quando acrescentamos o BIT (1 mol %) aos filmes. Deixando momentaneamente de lado este controverso resultado, podemos inferir que os valores de permissividade observados foram maiores para os filmes sinterizados em forno, quando comparados com os sinterizados a laser. Esta característica pode estar relacionada com o menor tamanho de grão deste último (~48%). Além disso, os filmes sinterizados a laser apresentaram menores perdas, característica que reafirma a alta qualidade dos filmes sinterizados utilizando a técnica desenvolvida.

Figura 59 - Permissividade em função da temperatura, medido em 1 kHz, para os filmes espessos de BTZ 1mol% de BIT sinterizados no forno (a) e a laser (b).

Na Figura 60 são apresentados os difratogramas de raios-x dos filmes de BTZ 1 mol % de BIT sinterizados em forno e por varredura a laser. Em todos os casos apenas a fase cristalina BTZ foi obtida e indexada de acordo com o "Powder Diffraction File No 36-0019, do International

Center for Diffraction Data, Newtown Square, PA, grupo espacial $Pm3m$ ". O BIT introduzido (1 mol %) não pode ser identificado nos difratogramas.

Figura 60 - Difratogramas de raios-x dos filmes de BTZ 1 mol% de BIT sinterizados em forno e por varredura a laser. Também são indicadas as reflexões provenientes dos substratos de platina.

Os resultados presentes nos DRX, que indicam uma fase única e isoestrutural com o BTZ, são aparentemente contraditórios com a ausência da transição de fase verificada por espectroscopia de dielétrica. Visando verificar se o efeito é uma característica somente dos filmes espessos, preparamos um corpo cerâmico de BTZ - 2 mol % de BIT sinterizado em forno e procedemos com sua caracterização. Na Figura 61a e b, apresentamos as curvas da permissividade real em função da temperatura medida em 1 kHz para este corpo cerâmico e também para os filmes de BTZ - 2 mol % de BIT sinterizados a laser, respectivamente. O comportamento observado é idêntico ao já descrito, onde não se observa as transições originais do BTZ. Entretanto, agora é possível verificar, principalmente nas perdas, um pico que ocorre em $\sim 120^\circ\text{C}$ e portanto, interessante, poderia ser atribuído a transição de fase do BaTiO_3 puro.

Figura 61 - Permissividade em função da temperatura, medido em 1 kHz, para uma cerâmica sinterizada no forno (a) e para os filmes espessos de BTZ sinterizados a laser (b), em ambos os casos foi acrescentado 2 mol % de BIT ao BTZ.

Tendo em vista este resultado, passamos estudar o material em um intervalo maior de temperatura, “procurando” indícios de transição de fase. A Figura 62 (a e b) e Figura 63 (a e b) apresentam a dependência da permissividade real e imaginária com a temperatura (-180 até 60°C), medida em diferentes frequências, para os filmes de BTZ-1 mol % de BIT sinterizados em forno e a laser, respectivamente.

A caracterização, agora realizada em baixas temperaturas, indica que a temperatura onde ocorre o máximo na curva da permissividade ($T_{\varepsilon m}$) está em aproximadamente -50°C (1 kHz), indicando uma importante redução na temperatura de transição original do BTZ. Além deste fato, observa-se um claro deslocamento de $T_{\varepsilon m}$, no caso da permissividade real (ε'), para maiores temperaturas com o aumento da frequência, com diminuição nos valores da permissividade máxima (ε_m) durante este aumento, um comportamento típico de materiais relaxores. O comportamento da parte imaginária da permissividade (ε'') com a temperatura e frequência foi também típico de materiais relaxores, $T_{\varepsilon m}$ aumenta com a frequência, todavia, a evolução da dispersão com este aumento de frequência foi caracterizada como um aumento nos valores de ε'' .

Figura 62 - a) Dependência da parte real da permissividade com a temperatura. b) Dependência da parte imaginária da permissividade com a temperatura. As medidas foram realizadas para os filmes de BTZ - 1 mol% de BIT sinterizados no forno. As medidas foram realizadas nas frequências de 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz e 100 kHz.

Figura 63 - Dependência da parte real da permissividade com a temperatura. b) Dependência da parte imaginária da permissividade com a temperatura. As medidas foram realizadas para os filmes de BTZ – 1 mol% de BIT sinterizados a laser. As medidas foram realizadas nas frequências de 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz e 100 kHz.

O comportamento relaxor do BTZ aditivado com o BIT é um forte indicativo de que uma reação ocorre entre os dois materiais. Embora não tenham sido identificadas nos difratogramas de raios-x obtidos para os filmes de BTZ-1mol% de BIT.

Na Figura 64 (a, b e c) apresentamos a dependência da parte real da permissividade com a temperatura para as amostras preparadas com 2 mol % de BIT. O mesmo comportamento descrito para as amostras preparadas com 1 mol % de BIT é observado. Entretanto, a dispersão com a frequência é menos evidente no filme sinterizado a laser. Tomando a temperatura onde ocorre o máximo na curva de permissividade na frequência fixa de 1 kHz, para a comparação entre as amostras, verificamos que para a cerâmica e filme sinterizado no forno esta ocorre em $\sim -80^{\circ}\text{C}$, enquanto que para o filme sinterizado a laser ocorre em $\sim -50^{\circ}\text{C}$. Neste caso, as diferenças observadas para o filme sinterizado por varredura a laser pode estar relacionada ao menor tempo

de tratamento térmico e, conseqüentemente, a um limite inferior de solubilidade do BIT no BTZ em comparação com as amostras sinterizadas em forno.

Figura 64 - a) Dependência da parte real da permissividade com a temperatura. a) cerâmica de BTZ na qual foi adicionado 2% em mol de BIT e sinterizada em forno; b) Filme de BTZ-2 mol% de BIT, sinterizado no forno; c) Filme de BTZ-2 mol% de BIT, sinterizado a laser. As medidas foram realizadas nas frequências de 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz e 100 kHz.

Uma possibilidade para o comportamento observado, é que o BIT reaja com o BTZ durante o aquecimento, característica já demonstrada anteriormente para os pós (Figura 54). Tem

sido reportado que a substituição heterovalente do Ba^{+2} pelo Bi^{3+} não tem significativo efeito, principalmente na temperatura de T_c do BaTiO_3 (106). Também no caso da aditivção do BaTiO_3 com $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) para incremento das densidades, M'Peko e colaboradores (107) têm reportado que o acréscimo de até 4% em mol não resultou em alterações na temperatura de transição de fase (T_c) do material, mesmo tendo sido observado que ocorrem reações entre os compostos. Entretanto, tem sido demonstrado que a substituição simultânea dos átomos presentes nos sítios A (Ba) e B (Ti) gera um alto grau de heterogeneidade estrutural cujo maior efeito é a mudança na composição na qual o caráter relaxor é observado (108). Ainda com relação a substituição simultânea dos átomos presentes nos sítios A (Ba) e B (Ti) em estruturas do tipo ABO_3 , nos temos demonstrado em trabalho recente (109), que tanto o limite de solubilidade, quanto o sitio preferencial para substituição do Er^{3+} na rede do $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3$ são influenciados pela presença do Zr^{4+} na rede.

Supondo então que ocorre a reação entre os dois compostos, podemos realizar uma análise do composto final que pode ser formado, desconsiderando, inicialmente, os caminhos da reação. No caso específico onde foi acrescentado 1 mol % de BIT ao BTZ, a reação fica:

Supondo a substituição do Bi^{3+} no sitio do Ba^{2+} a reação seria:

Que neste caso resultaria em:

Esta suposição ganha mais sustentabilidade quando comparamos nossas curvas de permissividade com a temperatura, com os resultados publicados por Simon e colaboradores (106), que preparam cerâmicas do composto $\text{Ba}_{0.9}\text{Bi}_{0.067}\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3$. Eles verificaram que esse composto é isoestrutural com o BTZ, que o material apresenta comportamento relaxor e uma

temperatura de máximo da ε' em $\sim -50^\circ\text{C}$. Também as ordens de grandeza da ε' medida por estes autores são similares as observadas nesse trabalho (~ 1000).

Como apresentado, nenhuma fase intermediária foi detectada nos difratogramas de raios-x obtidos para os filmes de BTZ aditivados com 1 mol % de BIT (Figura 61). Em concordância com nossa suposição, que prevê como segunda fase apenas 3 mol % de Ba_2TiO_5 (Equação (41)). Ainda com relação a fase Ba_2TiO_5 , temos observado em trabalhos anteriores que não se trata de uma fase estável nas temperaturas utilizadas para a sinterização, ou seja, em altas temperaturas esta fase se comporta como intermediária na formação do BaTiO_3 .

Analisando agora a situação onde 2 mol % de BIT é utilizado como aditivo, para o corpo cerâmico de referência e filmes de BTZ, podemos propor que:

Supondo a substituição do Bi^{3+} no sítio do Ba^{2+} a reação seria:

Que neste caso específico:

Supondo agora que esta reação seja verdadeira, teríamos 6 mol % da fase Ba_2TiO_5 em nosso composto final, quantidade suficiente para ser detectada por difração de raios-x e que, possivelmente possibilita a formação de uma quantidade apreciável de BaTiO_3 em altas temperaturas. O BaTiO_3 apresenta a transição ferro-paraelétrica muito pronunciada, o que facilita sua observação, ou seja, mesmo em pequenas concentrações, realmente, deveria ser possível verificar esta transição, como realmente é observado na Figura 61.

Na Figura 65 apresentamos o difratograma de raios-x obtidos para os filmes de BTZ-2mol% de BIT. Como era esperado, o difratograma revela as reflexões características do BTZ (picos não indexados). Além destes, é também possível identificar neste difratograma reflexões que são características da fase Ba_2TiO_5 , prevista na Equação (44).

Figura 65 - Difratograma de raios-x, obtido da superfície do filme de BTZ -2 mol % de BIT sinterizado a laser. Também são indicadas as reflexões provenientes dos substratos de platina.

Nossas discussões remetem a duas suposições para a interpretação da dinâmica das fases que se formam da mistura dos dois pós e na interpretação de nossos resultados para a sinterização a laser e transição de fase do material: i) em temperaturas próximas a 800°C temos a formação do $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, composto que apresenta menor ponto de fusão que o BIT; ii) em mais altas temperaturas, temos a formação do composto $\text{Ba}_{1-y}\text{Bi}_{2y/3}\square_{y/3}\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3$ que é isoestrutural com o BTZ e apresenta transições de fases muito diferenciadas.

Como meio de dar maior sustentabilidade as afirmações acima, realizamos um experimento de DSC buscando identificar as temperaturas de formação de fase e fusão dos compostos. A Figura 66 apresenta esta caracterização e também a curva obtida para o BIT puro.

Figura 66 - DSC obtido da mistura dos pós de BTZ-2mol% de BIT e para o BIT puro.

Inicialmente, em aproximadamente 740°C, observamos uma banda exotérmica, que em concordância com o difratograma de raios-x apresentado (Figura 54) pode ser atribuído a formação do $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. Em seguida, temos uma larga banda exotérmica, com máximo em aproximadamente 860°C, que pode ser atribuído a formação inicial do composto $\text{Ba}_{1-y}\text{Bi}_{2y/3}\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3$ e as outras reações que ocorrem no material. Em 1120°C é verificado um pico endotérmico, atribuído a fusão do $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (107). Note que não pode ser observada na curva do material composto a fusão do BIT, que ocorre em aproximadamente 1190°C, e pode ser observada na curva de DSC obtida para o BIT puro.

Efeito relaxor dos filmes aditivados com o BIT e sinterizados a laser

Recentemente, estudos das propriedades relaxoras em cerâmicas do composto $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, quando se utiliza altas substituições de Zr ($x > 0.25$), tem recebido especial atenção (110, 111). No caso dos filmes aditivados com o BIT, temos observado o efeito relaxor para substituições significativamente menores ($x = 0.15$). Tendo em vista este interessante efeito, realizamos uma caracterização para os filmes sinterizados por varredura a laser, tendo como objetivo quantificar e comparar as propriedades relaxoras.

Quando se estuda um ferroelétrico normal a lei de Curie-Weiss é definida como (112):

$$1/\varepsilon = (T - T_o)/C \quad (45)$$

onde T_o é a temperatura de Curie e C é a constante de Curie-Weiss. Na Figura 67 é apresentado o inverso da permissividade ($1/\varepsilon$) como uma função da temperatura medido em 1 kHz. Também é apresentado na figura o ajuste a curva a partir da Equação (45). Os parâmetros obtidos foram $C = 1,1 \times 10^{-5}$ K e $T_o = 170$ K. Pode-se observar que o comportamento da constante dielétrica obedece a lei de Curie-Weiss somente para temperatura muito superiores a $T_{\varepsilon m}$ (220 K em 1 kHz). Desvios na lei de Curie-Weiss podem ser definidos como ΔT_m :

$$\Delta T_m = T_{desv} - T_{\varepsilon m} \quad (46)$$

onde T_{desv} é a temperatura na qual passa-se a observar um desvio na lei de Curie-Weiss, aqui verificamos que $\Delta T_m = 160$ K, indicando um comportamento extremamente difuso.

Figura 67 - Inverso da constante dielétrica ($1/\epsilon$) como função da temperatura em 1 kHz (os símbolos são os dados experimentais e a linha sólida é o ajuste da equação).

Uchino e Nomura (113) propuseram uma modificação na lei de Curie-Weiss. Esses autores descreveram a transição de fase difusa como:

$$1/\epsilon - 1/\epsilon_m = (T - T_m)^\gamma / C_1 \quad (47)$$

onde γ e C_1 são constantes e γ assume valores entre $1 < \gamma < 2$. No limite $\gamma = 1$, a expressão é reduzida a lei de Curie-Weiss, e descreve o caso de um ferroelétrico com transição de fase normal. Quando $\gamma = 2$ temos descrito o caso de um ferroelétrico relaxor ideal. Na Figura 68 apresentamos a curva do $\log(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ como função do $\log(T - T_m)$ para os filmes de BTZ-1 mol% de BIT (os símbolos são os dados experimentais e a linha sólida é o ajuste da equação). O valor obtido foi $\gamma = 1,76$ o que indica que temos um bom relaxor.

Figura 68 - $\log(1/\varepsilon' - 1/\varepsilon'')$ como função do $\log(T - T_{\varepsilon m})$ para os filmes de BTZ – 1 mol% de BIT (os símbolos são os dados experimentais e a linha sólida é o ajuste da equação).

Também é possível descrever a difusividade da transição de fase utilizando um parâmetro empírico ΔT_{dif} , que é definido como:

$$\Delta T_{dif} = T_{0,9\varepsilon m(100Hz)} - T_{\varepsilon m(100Hz)} \quad (48)$$

este parâmetro nos permite estimar a diferença entre $T_{0,9\varepsilon m(100Hz)}$ (temperatura correspondente a 90% do máximo da constante dielétrica (ε_m) no lado das altas temperaturas) e $T_{\varepsilon m(100Hz)}$ ($T_{\varepsilon m}$ em 100 Hz). O valor obtido para nosso filme, a partir da Figura 63, foi $\Delta T_{dif}=55$ K.

Também é interessante definir um parâmetro que indique o grau de relaxação destes materiais com a frequência ΔT_{relax} :

$$\Delta T_{relax} = T_{\varepsilon m(100kHz)} - T_{\varepsilon m(100Hz)} \quad (49)$$

onde é verificado o grau de relaxação no intervalo de frequência entre 100 Hz e 100 kHz. Em nosso estudo este valor foi $\Delta T_{relax} = 30$ K (Figura 63).

Na Tabela 8, apresentamos um resumo dos parâmetros calculados para o filme espesso e também, para efeito de comparação, dados encontrados em literatura para cerâmicas.

Tabela 8 – Resumo das propriedades relaxoras para os filmes sinterizados a laser e estudos em cerâmicas da literatura.

Amostra	T_{gm} (K)	ϵ_m	C ($\times 10^{-5}$)	ΔT_m (K)	γ	ΔT_{dif} (K)	ΔT_{relax} (K)
*Filmes sinterizados a laser	220	1150	1,1	160	1,76	55	30
Cerâmicas de $BaTi_{0.6}Zr_{0.4}O_3$ (110)	193	913	1,2	80	1,88	-	-
Cerâmicas de $BaTi_{0.7}Zr_{0.3}O_3$ (111)	198	5376	1,1	146	1,93	-	-

*Filmes da composição $BaTi_{0.85}Zr_{0.15}O_3$ aditivados com 1 mol % de BIT.

Podemos verificar que nossos filmes de composição $x=0.15$, apresentam um efeito relaxor comparável as cerâmicas com concentração de Zr de $0.30 \leq x \leq 0.40$. Os materiais relaxores, em geral, apresentam uma desordem química, ocasionada pela presença de diferentes íons em sítios equivalentes de sua estrutura e uma desordem estrutural, caracterizada pelo deslocamento destes íons com relação a sua posição centro simétrica. Neste caso, o BIT ocasiona no BTZ uma desordem equivalente a uma maior substituição de Zr na rede. Do ponto de vista de aplicações, é desejável a obtenção de materiais que apresentem efeito relaxor na temperatura ambiente. É possível então, realizar estudos buscando sintonizar a quantidade de Bi e Zr na rede, de modo a obter o efeito relaxor próximo a temperatura ambiente, o que não tem se mostrado possível apenas com a substituição do Zr no BT.

4.5.4. *Conclusões da seção*

Estudos de dilatometria indicam que a presença do BIT resulta em um primeiro processo de densificação que ocorre entre as temperaturas de 1000°C e 1100°C. O aumento na quantidade de BIT para 2 mol % e o tratamento da mistura em 800°C permitiu identificar uma fase $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, o que dá indício de que nesta temperatura já temos a reação dos dois pós, e que esta é responsável pelo primeiro processo de densificação citado.

A utilização de nosso sistema desenvolvido para a sinterização por varredura a laser em conjunto com o acréscimo do aditivo BIT resultou em uma diminuição no tamanho de grão dos filmes e uma importante diminuição da porosidade aparente. Para a aditivação com 2 mol% de BIT obtivemos filmes de ótima densidade (porosidade aparente de ~4%) e reduzido tamanho de grão (~200 nm). Tanto para os filmes sinterizados por varredura a laser como no forno. Identificamos, nas imagens de MEV, alguns grãos alongados que podem ser baseados no composto de dopagem. A análise do processo de densificação do filme durante a varredura a laser indica que está atuando de modo “similar” ao processo de sinterização em duas etapas “two-step sintering”.

Durante a caracterização elétrica dos filmes, nos deparamos com um resultado aparentemente incoerente para a transição de fase, levando em conta o conhecimento prévio da composição estudada. Estes resultados foram explicados em termos das mais prováveis reações entre o BIT e o BTZ. Nossa análise dos resultados leva a propor uma reação que parece ser coerente e abrange todas as peculiaridades observadas no comportamento de transição de fase do novo material. Como fator adicional, o novo composto apresenta comportamento relaxor, característica também explorada nesta seção.

5. CONCLUSÕES

A técnica de sinterização por varredura a laser foi desenvolvida com pleno êxito e permitiu a sinterização de filmes espessos livres de falhas microestruturais e com porosidade aparente sempre equivalente ou menor que a do filme sinterizado em forno. A sinterização a laser também resultou em filmes espessos com maior permissividade dielétrica relativa ($\sim 14\%$), em comparação com os filmes sinterizados em forno elétrico. Além disso, as características do aquecimento por varredura a laser abrem uma nova perspectiva para a obtenção de filmes espessos com grãos nanoestruturados. Essas características fazem da sinterização por varredura a laser uma técnica promissora para aplicação na sinterização de materiais cerâmicos na forma de filmes espessos, tendo como principais vantagens a velocidade de processamento, baixo custo e incremento das propriedades.

REFERÊNCIAS

-
- 1 MACEDO, Z. S.; HERNANDES, A. C. A quantitative analysis of the laser sintering of bismuth titanate ceramics. *Materials Letters*, v. 59, p. 3456-3461, 2005.
 - 2 MACEDO, Z. S.; HERNANDES, A. C. Sinterização ultra-rápida de materiais cerâmicos usando radiação laser. *Cerâmica*, v. 46, n. 300, p. 196-199, 2000.
 - 3 SILVA, R. S.; HERNANDES, A. C. Laser sintering of BaTiO₃ ceramics obtained from canometric powders. *Materials Science Forum*, v. 514, p. 1216-1220, 2006.
 - 4 RAGULYA, A.V. Selective laser sintering. I: principles, continual model. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, v. 37, n.7-8, p. 356-364, 1998.
 - 5 GUREEV, D. M.; RUZHECHKO, R. V.; SHISHKOVSKII, I. V. Selective laser sintering of PZT ceramic powders. *Technical Physics Letters*, v. 26, n. 3, p. 262-264, 2000.
 - 6 CHANG, H. Y.; CHENG S. Y.; SHEU, C. I. Microwave sintering of ferroelectric PZT thick films. *Materials Letters*, v. 62, n. 21-22, p. 3620-3622, 2008.
 - 7 FONG, D. D. et al. Ferroelectricity in ultrathin perovskite films. *Science*, v. 304, p. 1650-1653, 2004.
 - 8 SAKAI, Y. et al. Preparation of Ba(Ti,Zr)O₃ thick-film microactuators on silicon substrates by screen printing. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 44, n. 5A, p. 3099-3102, 2005.
 - 9 XU, B. et al. Characteristics of lead zirconate titanate ferroelectric thick films from a screen-printing laser transfer method. *Applied Physics Letters*, v. 87, p. 192902, 2005.
 - 10 WU, A.; VILARINHO, P. M. Electrophoretic deposition of lead zirconate titanate films on metal foils for embedded components. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 2, p. 575-581, 2006.
 - 11 MURALT, P. Recent progress in materials issues for piezoelectric MEMS. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 91, n. 5, p. 1870-1396, 2008.
 - 12 VAN DER BIEST, O. et al. Electrophoretic deposition for coatings and free standing objects, *Journal of Materials Science*, v. 39, n. 3, p. 779-785, 2004.

-
- 13 POLATAI, A. et al. A novel approach to sintering nanocrystalline barium titanate ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 88, n. 11, p. 3008-3012, 2005.
 - 14 LANGE, F. F. Sinterability of agglomerated powders. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 67, n. 2, p. 83-89, 1984.
 - 15 DURAN, P.; TARTAJ, J.; MOURE, C. Sintering behaviour and microstructural evolution of agglomerated spherical particles of high-purity barium titanate. *Ceramics International*, v. 29, n. 4, p. 419-425, 2003.
 - 16 MACEDO, Z. S. *Sinterização a laser e caracterização física dos compostos $Bi_4Ge_3O_{12}$ e $Bi_4Ge_3O_{12}$* . 2003. 213 f. Tese (Doutorado em Ciências, Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
 - 17 IGA, K. *Fundamentals of laser optics*. New York: Plenum Press, 1994. 285 p.
 - 18 SILVA, R. S. *Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0.30$) sinterizadas a laser*. 2006. 185 f. Tese (Doutorado em Ciências, Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
 - 19 SHAW, N. J. Densification and coarsening during solid-state sintering of ceramics – a review of the models 1: densification. *Powder Metallurgy International*, v. 21, n. 3, p. 16-21, 1989.
 - 20 OLIVEIRA, I. R. et al. *Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmicos*. 2 ed. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000. 195 p.
 - 21 SAKAMOTO, E. K. *Desenvolvimento de um sistema de deposição por eletroforese [EDP]*. 2003. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
 - 22 MARCOS, P. J. B.; CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. Estudo de suspensões de zircônia e magnésia em etanol. *Cerâmica*, v. 47, n. 304, p. 187-192, 2001.
 - 23 WIDEGREN, J.; BERGSTROM, L. The effect of acids and bases on the dispersion and stabilization of ceramic particles in ethanol. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, n. 6, p. 659-665, 2000.
 - 24 VAN DER HOEVEN, P. H. C.; LYKLEMA, J. Electrostatic stabilization in non-aqueous media. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 42, p. 205-277, 1992.
 - 25 NAGAI, M. et al. Electrophoretic deposition of ferroelectric barium-titanate thick-films and their dielectric-properties. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 76, n. 1, p. 253-255, 1993.

-
- 26 MENON, M. et al. Stabilization of ethanol-based alumina suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 2, p. 457-464, 2006.
- 27 FUKADA, Y. et al. Electrophoretic deposition - mechanisms, myths and materials. *Journal of Materials Science*, v. 39, n. 3, p. 787-801, 2004.
- 28 ZHANG, Z.; HUANG, Y.; JIANG, Z. Electrophoretic deposition forming of SIC-TZP composites in a nonaqueous sol media. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 77, n. 7, p. 1946-1949, 1994.
- 29 GOUVÊA, D.; MURAD, B. B. S. Estudo sobre a influência das concentrações de sólido e de um dispersante sobre a cinética de deposição por eletroforese do SnO₂. *Cerâmica*, v. 45, n.292, p. 103-106, 1999.
- 30 GRILLON, F.; FAYEULLE, D.; JEANDIN, M. Quantitative image-analysis of electrophoretic coatings. *Journal of Materials Science Letters*, v. 11, n. 5, p. 272-275, 1992.
- 31 SHIMBO, M. et al. Electrophoretic deposition of glass powder for passivation of high voltage transistors. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 132, n. 2, p. 393-398, 1985.
- 32 SARKAR, P. et al. Micro-laminate ceramic/ceramic composites (YSZ/Al₂O₃) by electrophoretic deposition. *Engineering and Science Proceedings*, v. 15, p. 1019-1027, 1994.
- 33 SARKAR, P.; HUANG, X. N.; NICHOLSON, P. S. Strutral ceramic microlaminates by electrphoretic deposition. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 75, n. 10, p. 2907-2909, 1992.
- 34 PECHINI, M. P. *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*. U.S. Patent nº 3, 330.697, 11 julho 1967.
- 35 NEVES, P. P. et al. Synthesis and characterization of the β -BaB₂O₄ phase obtained by the polymeric precursor. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 29, n. 2, p. 89-96.
- 36 KUMAR, S.; MESSING, G. L.; WHITE, W. B. Metal-organic resin derived barium-titanate: 1 formation of barium titanate oxycarbonate intermediate. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 76, n. 3, p. 617-624, 1993.
- 37 HENNINGS, D.; MAYR, W. Thermal decomposition of (BaTi) citrates into barium titanate. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 26, n. 4, p. 329-338, 1978.

-
- 38 ARIMA, M. et al. Polymerized complex route to barium titanate powders using barium-titanium mixed-metal citric acid complex. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 79, n. 11, p. 2847-2856, 1996.
- 39 MACDONALD, J. R. *Macdonald, impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems*. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1987. 346 p.
- 40 XU, Y. *Ferroelectric materials and their applications*. Amsterdam: North-Holland, 1991. 391 p.
- 41 ZHAO, Z. et al. Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics. *Physical Review B*, v. 70, n. 2, p. 24107, 2004.
- 42 PARK, S. E. et al. Crystallographically engineered BaTiO₃ single crystals for high-performance piezoelectrics. *Journal of Applied Physics*, v. 86, n. 5, p. 2746-2750, 1999.
- 43 MCQUARRIE, M.; BEHNKE, F. W. Structural and dielectric studies in the system (Ba, Ca)(Ti, Zr)O₃. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 37, n. 11, p. 539-543, 1954.
- 44 MAITI, T.; GUO, R.; BHALLA, A. S. Structure-property phase diagram of BaZr_xTi_{1-x}O₃ system. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 91, n. 6, p. 1769-1780, 2008.
- 45 CHOUDHURY, P. R.; KRUPANIDHI, S. B. Constrained ferroelectricity in BaTiO₃/BaZrO₃ superlattices. *Applied Physics Letters*, v. 92, n. 10, p. 102903, 2008.
- 46 SAWANGWAN, N. et al. The effect of Zr content on electrical properties of Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃. *Applied Physics A*, v. 90, n. 4, p. 723-727, 2008.
- 47 YU, Z.; GUO, R.; BHALLA, A. S. Orientation dependence of the ferroelectric and piezoelectric behavior of Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ single crystals. *Applied Physics Letters*, v. 77, n. 10, p. 1535-1537, 2000.
- 48 FUTUKUCHI, T.; NAKAMURA, Y.; ADACHI, M. Preparation of Ba(Ti,Zr)O₃ thick films by screen printing. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 41, n. 11B, p. 6948-6951, 2002.
- 49 DIXIT A. et al. Phase transition studies of sol-gel deposited barium zirconate titanate thin films. *Thin Solid Films*, v. 447, p. 284-288, 2004.
- 50 TANG, X. G. et al. Effects of grain size on the dielectric properties and tunabilities of sol-gel derived Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃. *Solid State Communications*, v. 131, n. 3-4, p. 163-168, 2004.
- 51 DOBAL, P. S.; DIXIT, A.; KATIYAR, R. S. Micro-Raman scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in the BaTiO₃-BaZrO₃ system. *Journal of Applied Physics*, v. 89, n. 12, p. 8085-8091, 2001.

-
- 52 ANTONELLI E. *Preparação e estudo de propriedades físicas de corpos cerâmicos densos do sistema $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$* . 2004. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- 53 KELL, R. C.; HELLICAR, N. J. Structural transitions in barium titanate-zirconate transducer materials. *Acustica*, v. 6, p. 235-238, 1956.
- 54 DOBAL, P. S.; DIXIT, A.; KATIYAR, R. S. Phase transition behavior of $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ ceramics. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 32, n. 1, p. 69-71, 2001.
- 55 RAVEZ, J. Ferroelectricity in solid state chemistry. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, v. 3, n. 4, p. 267-283, 2000.
- 56 FUTUKUCHI, T. et. al. Preparation of $Ba(Ti,Zr)O_3$ thick films on silicon substrate by screen printing. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 42, n. 9b, p. 5904-5907, 2003.
- 57 YU, Z.; GUO, R.; BHALLA, A. S. Dielectric polarization and strain behavior of $Ba(Ti_{0.92}Zr_{0.08})O_3$ single crystals. *Material Letters*, v. 57, p. 349-354, 2002.
- 58 LANG, X. Y.; JIANG, Q. Size and interface effects on Curie temperature of perovskite ferroelectric nanosolids. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 9, n. 4, p. 595-603, 2006.
- 59 YU, Z.; GUO, R.; BHALLA, A. S. Dielectric behavior of $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ single crystals. *Journal of Applied Physics*, v. 88, n. 1, p. 410-415, 2000.
- 60 HENNINGS, D.; SCHNELL, A.; Difuse ferroelectric phase-transitions in $Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 65, n. 11, p. 539-544, 1982.
- 61 RAVEZ, J.; BROUSTERA, C.; SIMON, A. Lead-free ferroelectric relaxor ceramics in the $BaTiO_3$ - $BaZrO_3$ - $CaTiO_3$ system. *Journal of Materials Chemistry*, v. 9, n. 7, p. 1609-1613, 1999.
- 62 MOURA, F. et al. Dielectric and ferroelectric characteristics of barium zirconate titanate ceramics prepared from mixed oxide method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 462, n. 1-2, p. 129-134, 2008.
- 63 PONTES, F. et al. Characterization of $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ thin films obtained by a soft chemical spin-coating technique. *Journal of Applied Physics*. v. 96, n. 8, p. 4386-4391, 2004.
- 64 REED, J. S. *Principles of ceramics processing*. 2 ed. New York: John Wiley, 1995. 658 p.
- 65 PADILHA, A. F. *Microscopia eletrônica de transmissão*. Disponível em: <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_3_MET_PMI-2201.pdf>. Acesso em: 16 out. 2008.

-
- 66 MA, J. et al. Colloidal characterization and electrophoretic deposition of PZT. *Materials Letters*, v. 57, n. 30, p. 4648-4654, 2003.
- 67 SARKAR, P.; NICHOLSON, P. S. Electrophoretic deposition (EPD): mechanisms, kinetics, and application to ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 79, n. 8, p. 1987-2002, 1996.
- 68 STOCKENHUBER, M.; MAYER, H.; ALERCHER, J. Preparation of barium titanates from oxalates. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 76, n. 5, p. 1185-1190, 1993.
- 69 FREY, M. N.; PAYNE, D. A.; Synthesis and processing of barium titanate ceramics from alkoxide solutions and monolithic gels. *Chemistry of Materials*, v. 7, n. 1, p. 123-129, 1995.
- 70 SHARMA, H. B. et al. Dielectric and piezoelectric properties of sol gel-derived barium-titanate ceramics. *Journal of Materials Science Letters*, v. 12, n. 22, p. 1795-1796, 1993.
- 71 ZHAO, L. et al. Microstructural development of BaTiO₃ powders synthesized by aqueous methods. *Journal of Materials Research*, v. 11, n. 6, p. 1325-1328, 1996.
- 72 HER, Y. S.; MATIJEVIC, E. Preparation of well-defined colloidal barium-titanate crystals by the controlled double-jet precipitation. *Journal of Materials Research*, v. 10, n. 12, p. 3106-3114, 1995.
- 73 VINOTHINI, V.; SINGH, P.; BALASUBRAMANIAN, M. Synthesis of barium titanate nanopowder using polymeric precursor method. *Ceramics International*, v. 32, n. 2, p. 99-103, 2006.
- 74 VEITH, M. et al. Sol-gel synthesis of nano-scaled BaTiO₃, BaZrO₃ and BaTi_{0.5}Zr_{0.5}O₃ oxides via single-source alkoxide precursors and semi-alkoxide routes. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 17, n. 2, p. 145-158, 2000.
- 75 BERA, J.; ROUT, S. K. On the formation mechanism of BaTiO₃-BaZrO₃ solid solution through solid-oxide reaction. *Materials Letters*, v. 59, n. 1, p. 135-138, 2005.
- 76 MOON J. et al. Phase development of barium titanate from chemically modified-amorphous titanium (hydrous) oxide precursor. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, n. 6, p. 809-815, 2002.
- 77 RANDALL, M. G. *Sintering theory and practice*. New York: Wiley, 1996. 550 p.
- 78 VANDEVEN, T. G. M.; HUNTER, R. J. Energy-dissipation in sheared coagulated sols. *Rheologica Acta*, v. 16, n. 5, p. 534-543, 1977.

-
- 79 ANTONELLI, E.; SILVA, R. S.; HERNANDES, A. C. Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ (x=0,05 and 0,08) ceramics obtained from nanometric powders: ferroelectric and dielectric properties. *Ferroelectrics*, v. 334, p.351-358, 2006.
 - 80 BERNARDI, M. I. B. et al. BaTi_{1-x}Zr_xO₃ nanopowders prepared by the modified Pechini method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 87, n. 3, p. 725-730, 2007.
 - 81 CHO W. Structural evolution and characterization of BaTiO₃ nanoparticles synthesized from polymeric precursor. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 59, n. 5, p. 659-666, 1998.
 - 82 ALEXANDER, L.; KLUG, H. P.; Determination of crystallite size with the x-ray spectrometer. *Journal of Applied Physics*, v. 21, n. 2, p. 137-142, 1950.
 - 83 SILVA, R. S.; BERNARDI, M. I. B.; HERNANDES A. C. Synthesis of non-agglomerated Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO₃ nanopowders by a modified polymeric precursor. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 42, n. 2, p. 173-179, 2007.
 - 84 ANTONELLI, E. et al. Electrophoretic deposition of Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO₃ nanopowders. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 203, n. 1-3, p. 526-531, 2008.
 - 85 LOUH, R. F.; HSU, Y. H. Fabrication of barium titanate ferroelectric layers by electrophoretic deposition technique. *Materials Chemistry Physics*, v. 79, n. 2-3, p. 226-229, 2003.
 - 86 WU, Y. et al. Preparation of nano-structured BaTiO₃ thin film by electrophoretic deposition and its characterization. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, n. 12, p. 2041-2044, 2005.
 - 87 MA, J.; CHENG, W. Deposition and packing study of sub-micron PZT ceramics using electrophoretic deposition. *Materials Letters*, v. 56, n. 5, p. 721-727, 2002.
 - 88 ZHANG, L.; ZHAI, J.; YAO, X. Dielectric properties of electrophoretically deposited and isothermally pressed BaTiO₃. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 91, n. 6, p. 2075-2077, 2008.
 - 89 WANG, Z. H.; SHEMILT, J.; XIAO, P. Fabrication of ceramic composite coatings using electrophoretic deposition, reaction bonding and low temperature sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, n. 2, p. 183-189, 2002.
 - 90 VAN DER BIEST, O. O.; VANDERPERRE, L. J. Electrophoretic deposition of materials. *Annual Review of Materials Science*, v. 29, p. 327-352, 1999.
 - 91 DOREY, R. A.; WHATMORE, R. W. Electroceramic thick film fabrication for MEMS. *Journal of Electroceramics*, v. 12, n. 1-2, p.19-32, 2004.

-
- 92 CARASCHI, L. C. *Densitometria*: programa para análise de porosidades aparentes através de diferenças de tonalidades. São Carlos: IFSC, 2004. 1 CD ROM.
- 93 MACEDO, Z. S.; HERNANDES, A. C. Laser sintering of bismuth germanate ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 85, n. 7, p. 1870-1872, 2002.
- 94 SUN, C. N.; GUPTA, M. C. Laser sintering of ZrB_2 . *Journal of the American Ceramic Society*, v. 91, n. 5, p. 1729-1731, 2008.
- 95 JI, L.; JIANG, Y. Laser sintering of transparent Ta_2O_5 dielectric ceramics. *Materials Letters*, v. 60, n. 12, p. 1502-1504, 2006.
- 96 OKAMURA, S.; TSUKAMOTO, T.; KOURA, N. Fabrication of ferroelectric BaTiO_3 films by electrophoretic deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 32, n. 9B, p. 4182-4185, 1993.
- 97 DIJK, T. V.; BURGGRAAF, A. J. Grain boundary effects on ionic conductivity in ceramic $\text{Gd}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-(x/2)}$ solid solutions. *Physica Status Solidi (B)*, v. 63, n. 1, p. 229-240, 1981.
- 98 M'PEKO, J. C. *Alcance y posibilidades de la espectroscopia dieléctrica em la estudio y caracterização de materiales ferroelétricos*. 1998. 123 p. Tese (Doutorado em Ciências Físicas) – Faculdade de Física, Universidade de La Habana, La Habana, 1998.
- 99 CHERRY, M.; ISLAM, M. S.; CATLOW C. R. A. Oxygen ion migration in perovskite-type oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 118, n. 1, p. 125-132, 1995.
- 100 M'PEKO, J. C. et al. Electrical properties of nb-doped pzt 65/35 ceramics: influence of nb and excess pbo. *Journal of Electroceramics*, v. 15, n. 2, p. 167-176, 2005.
- 101 CAO, W.; RANDALL, C. A. Grain size and domain size relations in bulk ceramic ferroelectric materials. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 57, n. 10, p. 1499-1505, 1996.
- 102 KOLOSSOV, S. et al. 3D FE simulation for temperature evolution in the selective laser sintering process. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, v. 44, n. 2-3, p. 117-123, 2004.
- 103 CHEN, J.; JIN, W.; YAO, Y. Study of the anomalous grain growth of BaTiO_3 ceramics. *Ferroelectrics*, v. 142, n. 1, p. 153-159, 1993.
- 104 LIN, T. F.; HU, C. T.; LIN, I. N. Influence of stoichiometry in the microstructure and positive temperature-coefficient of resistivity of semiconducting barium-titanate ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 73, n. 3, p. 531-536, 1990.

-
- 105 CHEN, I. W.; WANG, X. H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. *Nature*, v. 404, n. 6774, p. 168-171, 2000.
- 106 SIMON, A.; RAVEZ, J.; MAGLIONE, M. Relaxor properties of $\text{Ba}_{0.9}\text{Bi}_{0.067}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ceramics. *Solid State Sciences*, v.7, n. 8, p. 925-930, 2005.
- 107 M'PEKO, J. C.; PORTELLES, J.; RODRIGUEZ, G. Densification process of BaTiO_3 containing $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, *Journal of Materials Science Letters*, v.16, n. 22, p. 1850-1852, 1997.
- 108 RAVEZ, J. et al. A perovskite ceramic of composition $\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}(\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})\text{O}_3$ with both ferroelectric and relaxor properties. *Journal of Materials Chemistry*, v. 9, n. 11, p. 2829-2832, 1999.
- 109 ANTONELLI, E. et al. Microstructural, structural and dielectric properties of Er^{3+} modified $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.09.009, 2008. No plelo.
- 110 ROUT, S. K. et al. Dielectric and phase transition of $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ ceramics prepared by a soft chemical route. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, v. 91, n. 1, p. 101-106, 2008.
- 111 TANG, X. G.; CHEW, K. H.; CHAN, H. L. W. Diffuse phase transition and dielectric tunability of $\text{Ba}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ relaxor ferroelectric ceramics. *Acta Materialia*, v. 52, n. 17, p. 5177-5183, 2004.
- 112 YU, Z. et al. Ferroelectric-relaxor behavior of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})\text{O}_3$ ceramics. *Journal Applied Physics*, v. 92, n. 5, p. 2655-2657, 2002.
- 113 UCHINO, K.; NOMURA, S. Critical exponents of the dielectric-constant in diffused-phase-transition crystals. *Ferroelectrics Letters Section*, v. 44, n. 3, p. 55-61, 1982.

APÊNDICE A - Propostas para trabalhos futuros

Os resultados na utilização da técnica de sinterização por varredura a laser de filmes espessos indicam que o estudo e controle dos processos térmicos envolvidos devem possibilitar a obtenção de filmes espessos com grãos nanométricos. Com esse objetivo, otimizações na obtenção dos pós nanométricos com ainda melhores características de aglomeração e tamanho são essenciais. A motivação está centrada em recentes estudos que apontam a importância de estudar efeitos de escala em ferroelétricos, tendo em vista a constante miniaturização dos dispositivos eletrônicos. Duas questões são de fundamental importância: **i)** *Qual o limite de tamanho para os quais as fases cristalográficas e domínios ferroelétricos são estáveis?* **ii)** *Quais propriedades são afetadas quando se trabalha com ferroelétricos em escalas nanométricas?*

Em relação à caracterização dielétrica, a dopagem do BZT com outros elementos químicos também poderá trazer interessantes mudanças em suas propriedades dielétricas. Como por exemplo, o estudo já realizado por nós dopando o BZT com Er^{+3} (sítio A e B) resulta em interessantes alterações nas propriedades dielétricas do material.

APÊNDICE B - Influência da substituição de Zr em cerâmicas de BaTiO_3

Introdução

Como discutido na seção 2.7, existe um grande interesse nas características e mudanças nas transições de fase do BaTiO_3 quando se substitui o Zr^{4+} no sítio do Ti^{4+} . Entretanto, não é clara a natureza estrutural dessas transições, principalmente quando se estuda composições próximas a interface em que o material deixa de ter um comportamento ferroelétrico e passa a se comportar como um relaxor ($x = \sim 0.25$) (1). Embora a espectroscopia dielétrica seja uma importante ferramenta na caracterização das transições de fase desse composto, ela não nos permite maiores esclarecimentos quanto a fase cristalina presente. Nesse aspecto, a técnica de espectroscopia Raman é uma importante ferramenta.

Nesse apêndice, apresentamos os resultados obtidos com o estudo de cerâmicas de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$. Tivemos como objetivo correlacionar os resultados de espectroscopia dielétrica com os obtidos por espectroscopia Raman.

Experimental

Para a preparação do composto $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, nas composições $x=0$, $x=0.05$, $x=0.15$, $x=0.25$ e $x=1$, utilizamos o método dos precursores poliméricos, descrito na seção 4.1. Os parâmetros utilizados para a sinterização são apresentados na Tabela 1 e uma imagem dos corpos sinterizados é apresentada na Figura 1.

Tabela 1 – Parâmetros para sinterização.

Temperatura de patamar	1220 °C
Tempo de patamar	1 hora
Taxa de aquecimento	10°C/min
Fluxo de oxigênio	20 nl/h

Figura 1 – Imagens das pastilhas sinterizadas.

Resultados

A Figura 2 apresenta imagem de MEV (lado esquerdo) e MET (lado direito) para três composições que são ilustrativas do comportamento do BTZ ($x=0.05$, 0.15 e 0.25). Todos os corpos sinterizados apresentaram alta densidade relativa ($\sim 97\%$). Este fato representa um avanço e atesta a qualidade do pó cerâmico preparado, uma vez que tem sido relatado que a sinterização de cerâmicas preparadas partindo de nanopós é bastante difícil e raramente se obtém altas densidades (2). Fica bastante nítido também que o aumento da concentração de Zr substitucional afeta o tamanho de grão das cerâmicas, sendo observado uma diminuição de 8 vezes nesse tamanho, da composição $x=0.05$ para 0.25 (Tabela 2). Esta característica é um indicativo de que Zr^{+4} atua como um importante inibidor para o crescimento dos grãos do $BaTiO_3$.

Tabela 2 – Resumo das densidades e tamanhos de grão para as cerâmicas sinterizadas em função da concentração de Zr no composto $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$.

Composição $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$	Tamanho de grão	Densidade relativa
$x=0$	$4,5 \pm 1,2 \mu m$	97 ± 1
$x=0.05$	$4,0 \pm 0,5 \mu m$	98 ± 1
$x=0.15$	$1,1 \pm 0,5 \mu m$	97 ± 1
$x=0.25$	$0,5 \pm 0,2 \mu m$	98 ± 1
$x=1$	$1,6 \pm 0,3 \mu m$	98 ± 1

Figura 2. Imagens de MEV (lado esquerdo) e MET (lado direito) obtidas para as cerâmicas sinterizadas: a) $x=0.05$, b) 0.15 e c) 0.25.

A Figura 3 apresenta a dependência da permissividade com a temperatura para as cerâmicas sinterizadas. As medidas foram realizadas em 1 kHz e o resumo das temperaturas de transição observadas é apresentado na Tabela 1. É nítido que com o aumento da concentração de Zr no BaTiO_3 , a temperatura de Curie (T_c) é deslocada para menores temperaturas, até o ponto de não ser mais observada, no caso do BaZrO_3 . Ainda com relação a T_c , podemos

verificar que esta passa a apresentar um caráter difuso na composição $x=0.15$, passando a não obedecer a lei de Curie-Weiss. Pode-se também verificar que as transições fase de baixa temperatura (T_1 e T_2) originais do BaTiO_3 são deslocadas para maiores temperaturas. Para a composição com 15% de Zr apenas uma transição é observável e esta ocorre em $\sim 70^\circ\text{C}$. No material com 25% de Zr está única transição passa a ocorrer em $\sim 0^\circ\text{C}$.

Figura 3. Dependência da permissividade com a temperatura para as cerâmicas, medidas realizadas em 1 kHz.

Tabela 3 – Transições de fase para as diversas composições estudadas.

	T_1	T_2	T_3
$x=0$	-60	12	130
$x=0.05$	7	57	110
$x=0.15$	-	-	70
$x=0.25$	-	-	0
$x=1$	-	-	-

A ordem da rede cristalina favorece o efeito cooperativo, o que eleva a temperatura de T_c (3). Uma das conclusões possíveis a partir de nossos resultados é que a introdução de Zr na rede cristalina gera desordem na estrutura levando a uma transição de fase difusa e a diminuição na T_c . Além do mais, esta progressiva substituição leva ao desaparecimento de T_1

e T_2 , o que sugere que o material passa agora diretamente da fase romboédrica para a fase cúbica. Na Figura 3 também é verificado, acima de 300 °C, um acentuado aumento nos valores de permissividade. Esta anomalia tem relação com efeitos de polarização interfacial (grãos-contornos) e é detalhadamente explorada em um trabalho recentemente publicado por nós (4).

A Figura 4a-b apresenta o espectro Raman para a composição $x=0$, em diferentes temperaturas. A fase cúbica ($T > 393$ K) é caracterizada por duas bandas bastante largas com centro em 285 e 520 cm^{-1} (5, 6). Deve ser ressaltado que os modos normais não são Raman ativos na fase cúbica e esta ativação é devida a forte desordem que ocorre em altas temperaturas.

Figura 4. Espectros Raman da composição $x=0$ em função da temperatura.

Na transição da fase cúbica para tetragonal (393 - 275 K) observamos um aumento na intensidade do espalhamento abaixo de 100 cm^{-1} . Também observamos uma interferência em 180 cm^{-1} , que tem sido atribuída ao resultado do acoplamento entre os dois modos $A_1(\text{TO}_1)$

em torno de 180 cm^{-1} e $A_1(\text{TO}_2)$ em torno de 270 cm^{-1} (1, 6). Esta característica, juntamente com o modo $(B_1 + E)$ em 307 cm^{-1} e o modo LO de alta frequência (longitudinal) em torno de 718 cm^{-1} , são as assinaturas da fase tetragonal no BaTiO_3 (6).

Durante o posterior resfriamento, observamos a transição para a fase ortorrômbica ($180\text{ K} < T < 270\text{ K}$). As características desta transição foram relatadas na literatura (7), e são vinculadas ao aparecimento de uma banda em 187 cm^{-1} . Em nossos espectros, observamos a definição da banda citada que é acompanhada de uma melhor definição do modo situado em 40 cm^{-1} . Na fase romboédrica ($T \leq 180\text{ K}$) são observados os mesmos modos verificados para a fase ortorrômbica. Entretanto, é detectada uma alteração no modo em 40 cm^{-1} . Não são observadas profundas alterações no espectro durante o resfriamento posterior, e em 18 K muitas dos picos descritos para a fase tetragonal ainda podem ser observados.

Na Figura 5 apresentamos os espectros obtidos para as amostras cerâmicas de composição $x=0.05$. Os mesmos picos observados na fase cúbica e tetragonal do BaTiO_3 podem ser verificados nesta composição, com ligeiras diferenças nas temperaturas. Nesta composição a transição cúbico-tetragonal ocorre por volta de 378 K . A transição tetragonal-ortorrômbica se encontra em temperaturas muito próximas da transição cúbica-tetragonal ($\sim 335\text{ K}$). Estes valores estão de acordo com os resultados observados por espectroscopia de impedância.

Observando os espectros de baixa temperatura, abaixo de 270 K , podemos verificar um pico adicional em 119 cm^{-1} . Este modo tem sido atribuído a fase romboédrica do BTZ (5). Este pico não é reportado para o BT, entretanto foi detectado previamente para o BaZrO_3 (8).

Figura 5. Espectros Raman da composição $x=0.05$ em função da temperatura.

Na Figura 6 são apresentados os espectros para a composição $x=0.15$, em que observamos uma transição difusa em torno de 330 K, o que pode ser verificado observando o modo de alta frequência em 718 cm^{-1} , corroborando com nossas medidas de espectroscopia de impedância.

Também é observada uma passagem direta da fase cúbica para a fase romboédrica (modo em 119 cm^{-1}). Vale observar que em baixas temperaturas ($T < 170 \text{ K}$) todas as assinaturas da fase romboédrica são observadas.

Figura 6. Espectros Raman da composição $x=0.15$ em função da temperatura.

Na Figura 7 são apresentados os espectros para a composição $x=0.25$. Esta composição é de especial interesse devido ao fato de se tratar da interface entre um material com comportamento ferroelétrico normal e relaxor. E como tal, existe controvérsia sobre a existência de transição de fase estrutural. De fato, os espectros não fornecem uma definição clara da existência ou não desta transição, a não ser por um aparente aumento de intensidade do modo em 718 cm^{-1} e uma melhor definição dos modos de baixa frequência com a diminuição da temperatura. Uma vez que se observam todos os modos da fase romboédrica, mesmo em temperaturas superiores a suposta transição ($T > 273\text{ K}$), podemos supor que nestas temperaturas ocorre a coexistência da fase cúbica e romboédrica. Com a diminuição da temperatura a fase romboédrica é definida. O caráter difuso da transição de fase poderia então significar a ausência de efeitos cooperativos nas celas unitárias durante a transição, devido a inomogeneidade das fases presentes. Tem sido reportado, que a intensidade do pico em 718

cm^{-1} ($A_1(\text{LO}_3)$) diminui com o aumento da quantidade de Zr, diminuição esta que tem sido associada a redução da tetragonalidade do material (7). Juntamente com essa diminuição é observado o aparecimento de um novo pico (780 cm^{-1}), sendo que na composição $x=0.25$ temos os dois picos (717 e 780 cm^{-1}) com a mesma intensidade a temperatura ambiente. Este último modo, (Figura 7) aparentemente não é afetado pela temperatura. Embora já relatado em literatura (5), ele é apenas citado como uma assinatura de materiais relaxores. Entretanto nenhuma outra explicação mais profunda foi encontrada.

Figura 7. Espectros Raman da composição $x=0.25$ em função da temperatura.

A Figura 8 apresenta um resumo das transições de fase observadas para o BTZ medidas por duas técnicas diferentes, a espectroscopia de impedância e a espectroscopia Raman. Verifica-se uma boa concordância entre as técnicas.

Figura 8. Dependência das transições de fase com a concentração de Zr medidas a partir das técnicas de espectroscopia de impedância e Raman.

Na Figura 9 apresentamos os diagramas de resistividade no plano complexo a 400°C, para todas as cerâmicas estudadas. Nestas figuras, os círculos representam os pontos experimentais e as linhas representam os ajustes teóricos, baseados no modelo de circuitos equivalentes. Os valores foram corrigidos pelo fator geométrico de cada amostra. Também são indicadas as regiões de grão e de contorno de grão. Podemos verificar que a contribuição da região de grão à resistividade total (dada pelo diâmetro do semicírculo a altas frequências) aumenta com o aumento da concentração de Zr. O mesmo comportamento é observado do ponto de vista do contorno de grão, vemos que sua resistividade também aumenta. Comparando a resistividade total, as amostras com Zr apresentam um aumento de 10 ordens de grandeza em relação ao BaTiO₃. Este comportamento é esperado, uma vez que é conhecido que BaZrO₃ apresenta uma resistividade maior que o BaTiO₃ (4).

Figura 9. Diagramas de resistividade no plano complexo para as cerâmicas de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, medidas a 400 °C. São indicadas as regiões de grão e de contorno de grão para as composições: (a) $x=0$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.15$, (d) $x=0.25$ e (e) $x=1$.

Conclusões

Cerâmicas densas de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x=0.00, 0.05, 0.15, 0.25$ e 1) foram preparadas usando o método de Pechini modificado. A utilização combinada de medidas dielétricas e espectroscopia Raman estabelece que a transição de fase de tetragonal para cúbico tem sua temperatura diminuída com o aumento na concentração de Zr. A transição de ortorrômbico para tetragonal tem sua temperatura aumentada nas substituições iniciais e passa a ocorrer juntamente com a transição tetragonal-cúbica para $x=0.15$, o mesmo ocorrendo com a

transição de romboédrico para ortorrômbico. Os resultados de transição de fase obtidos por espectroscopia Raman estão em boa concordância com os observados pelas caracterizações dielétricas. Foi observado, utilizando a espectroscopia de impedância, um contínuo aumento na resistividade com a substituição do Zr, tanto na resposta do grão como da região de interface.

Referências

- 1 DOBAL, P. S.; DIXIT, A.; KATIYAR, R. S. Micro-Raman scattering and dielectric . investigations of phase transition behavior in the BaTiO₃-BaZrO₃ system. *Journal of Applied Physics*, v. 89, n. 12, p. 8085-8091, 2001.
- 2 ANTONELLI, E.; SILVA, R. S.; HERNANDES, A. C. Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ (x=0,05 and 0,08) ceramics obtained from nanometric powders: ferroelectric and dielectric properties. *Ferroelectrics*, v. 334, p.351-358, 2006.
- 3 RAVEZ, J. Ferroelectricity in solid state chemistry. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, v. 3, n. 4, p. 267-283, 2000.
- 4 ANTONELLI, E.; M'PEKO, J. C.; HERNANDES, A. C., Grain boundary-modified dielectric spectra of electroceramics: the occurrence of 'unexpected' thermal dielectric loss peaks. *Physica Status Solid (b)*, v. 244, n. 9, p. 3390-3397, 2007.
- 5 FARHI, R. et al. A Raman and dielectric study of ferroelectric Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ ceramics. *European Physical Journal B*, v. 9, n. 4, p. 599-604, 1999.
- 6 SCALABRIN, A. et al. Temperature –dependence of A₁ and E optical phonons in BaTiO₃. *Physica Status Solid (b)*, v. 79, n. 2, p. 731-742, 1977.
- 7 PERRY, C. H.; HALL, D. B. Temperature dependence of Raman spectrum of BaTiO₃. *Physical Review Letters*, v. 15, n. 17, p. 700, 1965.
- 8 PERRY, C. H.; MCCARTHY, D. J.; RUPPRECHT, G. Dielectric dispersion of some perovskite zirconates. *Physical Review A*, v. 138, n. 5, p. 1537, 1965.

APÊNDICE C - Artigos científicos publicados: ligados a tese

1. **ANTONELLI, E.;** LETONTURIER, M.; M'PEKO, J.-C.; HERNANDES, A. C. Microstructural, Structural and Dielectric Properties of Er^{3+} Modified $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3$ Ceramics”, *Journal of European Ceramic Society*, **aceito** (2008), doi:10.1016/j.jeurceramsoc. 2008.09.009.
2. **ANTONELLI, E.;** HERNANDES, A. C. Sinterização contínua de filmes espessos de $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})\text{O}_3$ por varredura laser. *Cerâmica*, **aceito** (2008).
3. **ANTONELLI, E.;** M'PEKO, J.-C.; HERNANDES, A. C. Grain boundary-modified dielectric spectra of electroceramics: the occurrence of ‘unexpected’ thermal dielectric loss peaks. *Physica Status Solidi b*, v. 244, n. 9, p. 3390-3397, 2007.
4. **ANTONELLI, E.;** SILVA, R. S.; DE VICENTE, F. S.; ZANATTA, A. R.; HERNANDES A. C. Electrophoretic deposition of $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ nanopowders. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 203, n. 1-3, p. 526-531, 2008.
5. BERNARDI, M. I. B.; **ANTONELLI, E.;** LOURENÇO, A. B.; FEITOSA, C. A. C.; MAIA, L. J. Q.; HERNANDES, A. C. $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ nanopowders prepared by the modified Pechini method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 87, n. 3, p. 725-730, 2007.
6. **ANTONELLI, E.;** SILVA, R. S.; HERNANDES A. C. $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ($x = 0,05$ and $0,08$) Ceramics Obtained from Nanometric Powders: Ferroelectric and Dielectric Properties. *Ferroelectrics*, v. 334, n. 1, p. 75-81, 2006.
7. SILVA, R. S.; **ANTONELLI, E.;** HERNANDES A. C. Síntese de pós nanométricos e sinterização de cerâmicas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ a baixas temperaturas. *Cerâmica*, v. 52, p. 168-173, 2006.
8. **ANTONELLI, E.;** BERNARDI, M. I. B.; HERNANDES A. C. Pós nanométricos de BaZrO_3 : preparação e caracterização de cerâmicas. *Cerâmica*, v. 51, p. 428-433, 2005.