


unesp  **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

SÉRGIO CONTAR FILHO

ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE FILMES ESPESSOS DE CeO_2
OBTIDOS POR TAPE CASTING

GUARATINGUETÁ

2015



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ**

SÉRGIO CONTAR FILHO

**ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE FILMES ESPESSOS DE CeO_2
OBTIDOS POR TAPE CASTING**

Trabalho de graduação apresentado à
Faculdade de Engenharia do Campus de
Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista,
para a obtenção do título de bacharel em
Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões

GUARATINGUETÁ

2015

	Contar Filho, Sérgio
C759e	Estudo e desenvolvimento de filmes espessos de CeO ₂ obtidos por tape casting / Sérgio Contar Filho – Guaratinguetá, 2015. 55 f : il. Bibliografia: f. 52-55
	Trabalho de Graduação em Engenharia de Mecânica – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015. Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões
	1. Filmes finos multifolhados 2. Nanoestruturas 2. Óxidos de cério I. Título
	CDU 539.23

ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE FILMES ESPESSOS DE CeO_2
OBTIDOS POR TAPE CASTING

SÉRGIO CONTAR FILHO

79


SÉRGIO CONTAR FILHO

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE
DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE "GRADUADO EM
ENGENHARIA MECÂNICA"

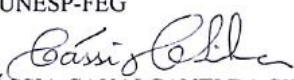
APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Prof. Dr. MARCELO STAMPAIO MARTINS
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ALEXANDRE ZIRPOLI SIMÕES
Orientador/UNESP-FEG


Doutorando LEANDRO SILVA ROSA ROCHA
UNESP-FEG


Doutoranda CÁSSIA CAVALCANTI DA SILVA
UNESP-FEG

AGRADECIMENTOS

À minha família, por todo amor e carinho que deram e principalmente aos meus pais, Sérgio Contar e Diana Garcia de Oliveira Contar, por sempre acreditarem em mim e ser a minha maior inspiração.

Ao Professor Alexandre Zirpoli Simões, pela atenção, paciência e, principalmente, pela oportunidade de trabalhar ao seu lado.

Aos integrantes da banca, Leandro Silva Rosa Rocha e Cássia Cavalcanti da Silva, que me ajudaram muito para melhorar o trabalho.

Ao Laboratório Interdisciplinar em Cerâmica (LIEC) pela grande ajuda com a confecção e caracterização das cerâmicas.

CONTAR FILHO, S. **Estudo e desenvolvimento de filmes espessos de CeO₂ obtidos por Tape Casting**. 2015. 57 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

RESUMO

O método de Tape Casting se mostrou eficaz para a confecção de filmes espessos de CeO₂ puro e dopado com La. Para este estudo, as nanopartículas utilizadas para a produção da barbotina foram sintetizadas pelo método HAM, a 100°C por 8 minutos, utilizando o mineralizador KOH. A barbotina foi feita em solvente aquoso, necessitando de ótimo controle das condições do ambiente para que a fita produzida tenha condição de ser estudada. Por outro lado, não há toxicidade e inflamabilidade no filme confeccionado por esse solvente, sendo agradável para o ambiente. As propriedades estruturais, ópticas e elétricas dos filmes obtidos pelo processo de Tape Casting foram estudadas pelos métodos de caracterização de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, medidas de área específica de superfície, espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível e por medidas tensão-corrente, variando-se o campo elétrico e a frequência. A partir dos resultados obtidos pelos experimentos de laboratório, tendo como base a literatura, foi possível revelar e compreender algumas características do CeO₂ puro e dopado com La.

PALAVRAS-CHAVE: Filmes finos multifolhados. Nanoestruturas. Óxidos de cério.

CONTAR FILHO, S. **Study and development of CeO₂ thick films obtained by Tape Casting**. 2015. 57 f. Graduate Work (Graduate in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

ABSTRACT

Tape Casting proved to be an effective method for the production of thick films of CeO₂ pure and doped with La. For this study, the nanoparticles used to form the slurry were synthesized by the H-M method, at 100°C for 8 minutes, using KOH mineralizer. The slurry was made in aqueous solvent, requiring optimal control of surroundings conditions so that the produced tape has conditions to be studied. However, there's no toxicity or flammability in the film made by such solvent, being pleasing to the environment. The structural, optical and electrical properties of the films obtained by the Tape Casting process were studied by the methods of X-ray diffraction, scanning electron microscopy, specific surface area, Ultraviolet-visible spectroscopy and voltage-current measures, varying the electric field and frequency. From the results obtained by laboratory experiments, based on the literature, it was possible to reveal and understand some CeO₂ features pure and doped with La.

KEYWORDS: Thick films. Nanostructures. Cerium oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	-	Representação esquemática do material nanoestruturado formado por átomos com arranjo cristalino (círculos escuros) e átomos com arranjo cristalino de contorno (círculos claros).....	12
Figura 2	-	a) Representação esquemática de aglomerado de nanopartículas esféricas e b) imagem obtida por FEG-SEM de aglomerado de nanopartículas CeO ₂	12
Figura 3	-	a) Representação esquemática de agregado de nanopartículas esféricas e b) imagem obtida por MET de agregado de nanopartículas de CeO ₂	13
Figura 4	-	Estrutura cristalina da rede fluorita cúbica (Fm3m) de CeO ₂ . Átomos Ce em branco e O em vermelho.....	14
Figura 5	-	Modelo de estrutura cristalina da solução sólida céria gadolínica.....	15
Figura 6	-	Fluxograma das aplicações dos compostos de cério.....	16
Figura 7	-	Comparação entre memória flash e memória convencional.....	17
Figura 8	-	Equipamento de processamento contínuo de colagem de folhas cerâmicas.....	19
Figura 9	-	Fluxograma do processo de síntese, processamento e caracterização das nanopartículas de CeO ₂ puro e dopado com La utilizando KOH como mineralizador.....	21
Figura 10	-	Fotos do HAM e seus principais componentes (A) reator, (B) copo de teflon.....	22
Figura 11	-	Forno de microondas doméstico: Sistema adaptado para sínteses de materiais cerâmicos.....	23
Figura 12	-	Fluxograma do processo de obtenção de filmes espessos por Tape Casting.....	24
Figura 13	-	(a-c): Equipamento Tape Casting para obtenção de filmes espessos e cerâmicas texturizadas.....	25
Figura 14	-	(a) agitador magnético, (b) jarro de polipropileno com bolas de zircônia.....	27
Figura 15	-	Difratograma de raios-x das amostras sinterizadas de Ce _{1-3/4x} La _x O ₂ , para respectivas dopagens.....	31
Figura 16	-	Fitas a verde, (a) Am1, (b) Am2, (c) Am3 e (d) Am4.....	36

Figura 17	-	MEV das fitas a verde obtidas por tape casting , (a) Am1, (b) Am2, (c) Am3 e (d) Am4.....	37
Figura 18	-	Microscopia eletrônica de varredura da amostra 1 sinterizada obtida via Tape-Casting.....	38
Figura 19	-	Microscopia eletrônica de varredura da amostra 2 sinterizada obtida via Tape-Casting.....	39
Figura 20	-	Microscopia eletrônica de varredura da amostra 3 sinterizada obtida via Tape-Casting.....	39
Figura 21	-	Microscopia eletrônica de varredura da amostra 4 sinterizada obtida via Tape-Casting.....	40
Figura 22	-	Medida variação de campo elétrico por densidade de corrente.....	41
Figura 23	-	Medida de variação de campo elétrico por corrente.....	42
Figura 24	-	Capacitância em função da frequência para as composições obtidas via Tape Casting (Log Frequência).....	44
Figura 25	-	Permissividade em função da frequência para as composições obtidas via Tape Casting (Log Frequência).....	45
Figura 26	-	Perda dielétrica em função da frequência na temperatura ambiente para amostras de obtidas por Tape Casting.....	46
Figura 27	-	Diferença de potencia por corrente na amostra 1.....	48
Figura 28	-	Diferença de potencia por corrente na amostra 2.....	48
Figura 29	-	Diferença de potencia por corrente na amostra 3.....	49
Figura 30	-	Diferença de potencia por corrente na amostra 4.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	-	Composição das amostras.....	30
Tabela 2	-	Parâmetro de Rede.....	32
Tabela 3	-	Valores de “band gap” para cada amostra.....	33
Tabela 4	-	Valores de área específica de superfície para cerâmicas obtidas via método químico antes e após moagem.....	34
Tabela 5	-	Valores das espessuras para as fitas a verde.....	36
Tabela 6	-	Valor da densidade da corrente para a variação de campo elétrico....	42
Tabela 7	-	Valor da corrente para a variação de campo elétrico.....	43
Tabela 8	-	Variação na perda dielétrica com o aumento da frequência.....	46

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	NANOMATERIAIS A BASE DE CÉRIA.....	10
1.2	OBJETIVOS.....	11
1.2.1	Objetivo geral	11
1.2.2	Objetivos específicos	11
2	REVISÃO BIBLIOGRAFICA	11
2.1	NANOESTRUTURAS.....	11
2.2	CÉRIO.....	13
2.3	ÓXIDO DE CÉRIO.....	13
2.4	DOPAGEM COM LANTÂNIO.....	14
2.5	APLICAÇÕES DO CÉRIO.....	15
2.6	MEMÓRIAS RESISTIVAS.....	16
2.7	CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DO CeO_2	17
2.8	SÍNTESE HIDROTÉRMICA-MICROONDAS.....	18
2.9	TAPE-CASTING.....	19
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	21
3.1	PROCESSO DE HAM PARA NANOPARTICULAS DE $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{La}_x\text{O}_2$	21
3.2	TAPE-CASTING.....	23
4	MÉTODOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTICULAS E DOS FILMES ESPessos	28
4.1	MEDIDAS DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	28
4.2	MEDIDAS DE ESPECTROMETRIA DE ULTRAVIOLETA NA REGIÃO DO VISÍVEL.....	28
4.3	MEDIDAS DE ÁREA ESPECÍFICA DE SUPERFÍCIE.....	28
4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	29
4.5	MEDIDAS DE CORRENTE-VOLTAGEM.....	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1	RESULTADOS DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	30
5.2	RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL.....	32
5.3	MEDIDAS DE ÁREA ESPECÍFICA DE SUPERFÍCIE.....	34
5.4	MEDIDAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS FILMES ESPessos OBTIDOS TAPE CASTING.....	35
5.5	RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS OBTIDAS VIA TAPE-CASTING.....	40
6	CONCLUSÃO	51
	REFERENCIAS	52

1 INTRODUÇÃO

1.1 NANOMATERIAIS A BASE DE CÉRIA

Atualmente, a revolução eletrônica cresce de maneira exponencial, oferecendo constantemente produtos de melhor qualidade e cada vez mais baratos, levando sempre em consideração materiais que não sejam nocivos ao meio ambiente. Com isso, houve um grande avanço nas pesquisas baseadas em nanomateriais, que na época atual desenvolvem e fornecem as melhores tecnologias. Podem ser encontrados em aplicações militares, equipamentos de alta performance, na medicina, na robótica, e até mesmo em utensílios do cotidiano, como acessórios para cozinha e roupas. Assim, a crescente demanda de estudo e aplicação dos nanomateriais, simboliza a melhora na qualidade de vida de nossa sociedade.

A grande vantagem dos nanomateriais em relação aos materiais obtidos por processos convencionais são as suas propriedades estruturais que podem inferir a um aumento de, por exemplo, tenacidade, ou a melhores propriedades elétricas e magnéticas. Nos últimos anos, houve um aumento nos estudos e pesquisas dos elementos terras raras (que compreendem a família dos lantanídeos, e os elementos escândio e ítrio), principalmente pelas várias aplicações que podem ser feitas em sistemas eletrônicos.

Ceria (CeO_2) e nanomateriais a base de Céria vêm sendo amplamente estudados por possuírem características bastante promissoras para o desenvolvimento e aplicação de novas tecnologias. Por exemplo, materiais para polimento, sensores a gás, memórias resistivas, células combustíveis, aditivos cerâmicos, catalisadores, dispositivos ópticos, entre outros.

No campo das memórias resistivas as características elétricas do CeO_2 vêm sendo bastante estudadas por possuírem boas aplicações para o efeito de comutação resistiva.

Para o processo de preparação dos pós de Céria, diversas técnicas de síntese vêm sendo utilizadas, como precipitação, precursor polimérico, método de fluxo, e microondas-hidrotermal. Dentre esses, um método interessante e que se destaca é o hidrotermal assistido por microondas, pois não apenas tem um tempo de tratamento reduzido e necessita de baixas temperaturas, mas também a possibilidade de controlar as propriedades morfológicas e estruturais (SANTOS; LIMA; RICCARDI, 2008).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Obter barbotinas do CeO₂ puro e dopado com La em solvente aquoso, depositar filmes espessos por Tape Casting e caracterizá-los quanto à microestrutura e propriedades elétricas.

1.2.2 Objetivos específicos

Analisar a influência do dopante La sobre a morfologia e as propriedades estruturais destes materiais.

Avaliar as propriedades elétricas dos filmes com alta área de superfície e tamanho, forma e nível de aglomerados controlados, confeccionando filmes espessos e os caracterizando, assim visando aplicação em memórias resistivas.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 NANOESTRUTURAS

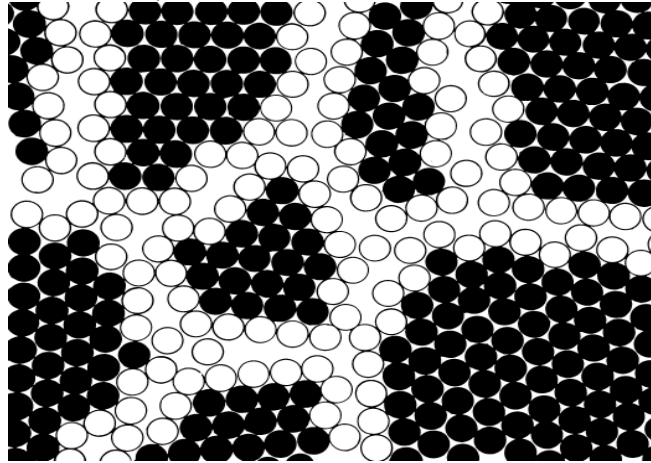
Materiais nanoestruturados são materiais em que o tamanho característico de sua microestrutura (em pelo menos uma direção) está na gama de 1-10 nanômetros, e podem estar próximos ou distantes de seu equilíbrio termodinâmico (GLEITER, 2000). Os vários tipos de materiais nanoestruturados podem ser classificados de acordo com sua composição química e por suas formas estruturais (GLEITER, 1995).

Atualmente, os materiais nanoestruturados são definidos como materiais policristalinos mono ou multifásicos com tamanhos de grãos na escala nanométrica, constituídos principalmente de nanocristais (KEAR; COLAIZZI; LIAO, 2001).

Devido a estas dimensões muito pequenas, os materiais nanoestruturados policristalinos são estruturalmente caracterizados por uma grande fração volumétrica de contornos de grãos ou interfaces, as quais podem alterar significativamente uma variedade de propriedades físicas e químicas quando comparados aos materiais cristalinos

microestruturados. Essas alterações devem-se ao tamanho reduzido dos cristais, efeitos das dimensões devido à forma dos cristalitos, e densidade reduzida e/ou número de coordenação modificada nas interfaces entre os grãos (GLEITER, 1995).

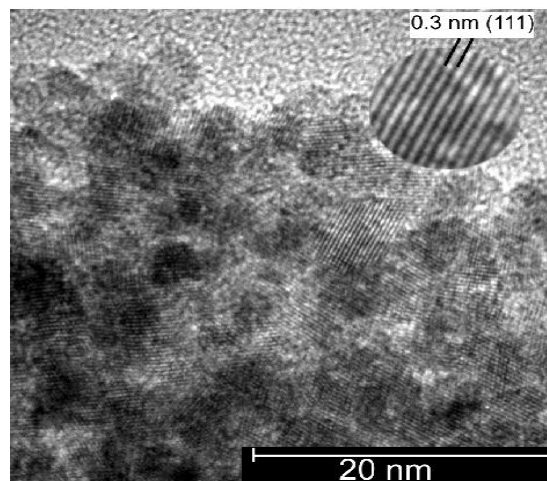
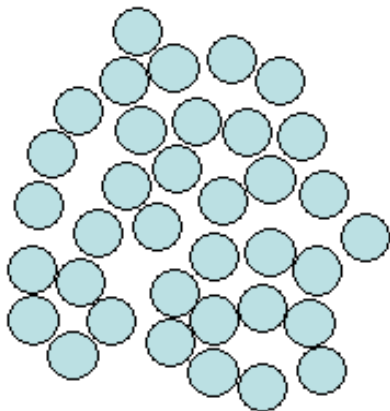
Figura 1 - Representação esquemática do material nanoestruturado formado por átomos com arranjo cristalino (círculos escuros) e átomos com arranjo cristalino de contorno (círculos claros).



Fonte: GLEITER, 2000.

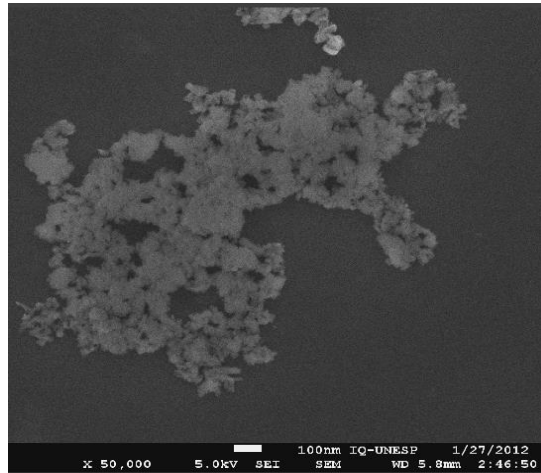
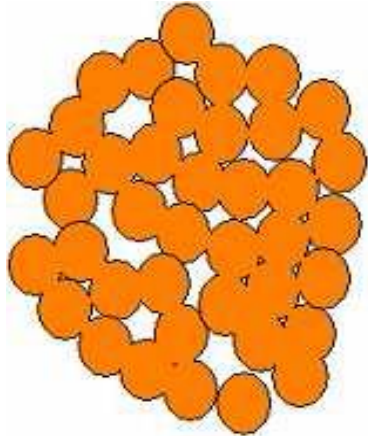
Os pós nanoparticulados possuem a característica de se aglomerar ou se agregar. Os aglomerados são definidos como um conjunto de nanopartículas mantidas próximas por forças fracas dos tipos van der Waals (Figura 2). Os agregados são formados de nanopartículas fortemente ligadas entre si (Figura 3) (NONO, 2006).

Figura 2 - a) Representação esquemática de aglomerado de nanopartículas esféricas e b) imagem obtida por FEG-SEM de aglomerado de nanopartículas CeO₂.



Fonte: DEUS, 2013.

Figura 3 - a) Representação esquemática de agregado de nanopartículas esféricas e b) imagem obtida por MET de agregado de nanopartículas de CeO_2 .



Fonte: DEUS, 2013.

2.2 CÉRIO

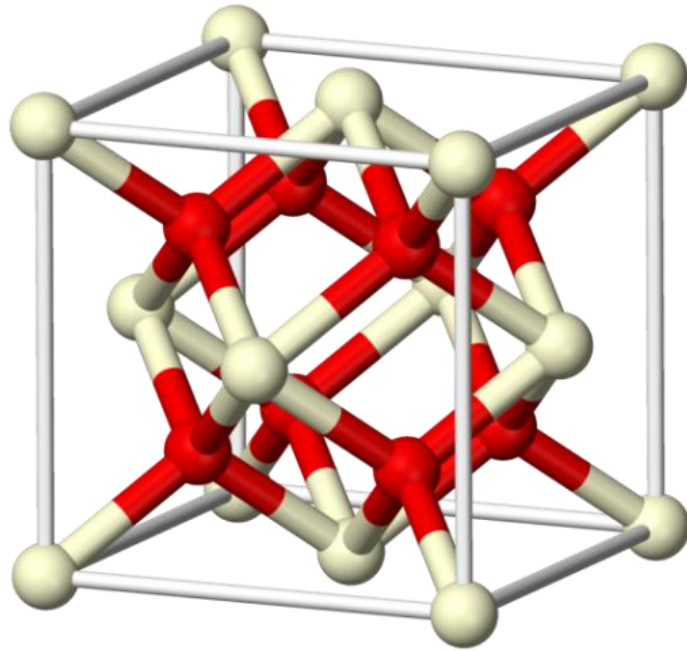
O íon cérico é um poderoso agente oxidante, mas quando associado com o oxigênio, um agente ligante fortemente coordenado, ele é completamente estabilizado tornando-se óxido de cério, Ce^{4+}O_2 . Esta é a forma do cério mais utilizada. Cério é o membro mais abundante da série dos elementos conhecidos como lantanídeos ou terras raras. Suas propriedades químicas proporcionam muitos usos tecnológicos. Ele é caracterizado quimicamente como tendo dois estados de valência: Ce^{4+} denominado cérico e Ce^{3+} denominado ceroso (CERIUM, 1995).

2.3 ÓXIDO DE CÉRIO

O óxido de cério possui a estrutura tipo fluorita, CaF_2 , com grupo espacial $\text{Fm}3\text{m}$, com quatro átomos de cério e oito oxigênio por célula unitária, com mostra a figura 4 (SKORODUMOVA, 2001). O óxido de cério mais estável é o dióxido de cério, CeO_2 , também chamado céria (CERIUM, 1995). É conhecido por diferir bastante da sua composição estequiométrica em temperaturas elevadas e em pressões parciais reduzidas de oxigênio, para produzir um semiconductor tipo N com deficiência em oxigênio. Em uma série de raios-x e

estudos termodinâmicos foi mostrado que a céria em estado reduzido retém sua estrutura fluorita cúbica intacta ao longo de muitas composições a temperaturas elevadas (TULLER, 1979).

Figura 4- Estrutura cristalina da rede fluorita cúbica (Fm3m) de CeO₂. Átomos Ce em branco e O em vermelho.



Fonte: Wikimedia (File:Ceria-unit-cell-3D-balls)

2.4 DOPAGEM COM LANTÂNIO

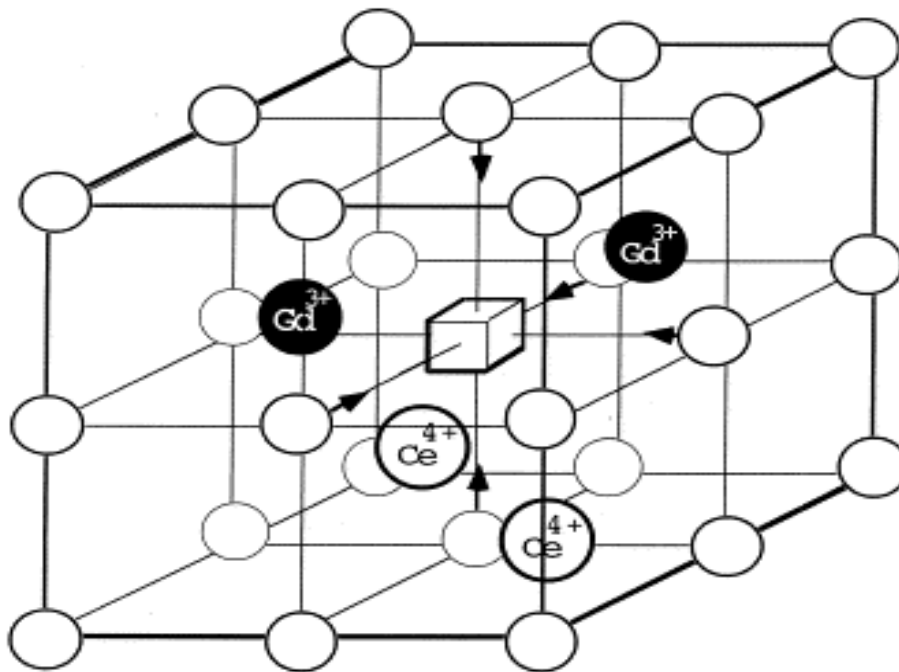
Para que algumas características de um material possam ser alteradas, se tornando mais interessantes para certos tipos de aplicações, é muito comum fazer a adição, de forma controlada, de algumas impurezas no material a ser estudado. No caso do óxido de cério, para a formação de vacâncias de oxigênio, é muito comum introduzir óxido de lantânio em sua estrutura cristalina, sendo a equação dessa inserção mostrada a seguir:



Segundo a notação de Kröger e Vink (WAHAB, 2005) La'_{Ce} representa a substituição do íon Ce^{4+} por um íon La^{3+} , O^x_{O} representa o íon oxigênio na sua posição normal na rede cristalina, e V_{O} é a vacância de oxigênio duplamente ionizada (DEUS, 2013).

A estrutura abaixo, do óxido de cério-gadolínia, descreve de forma similar o sistema do óxido de cério-lantânio. Os círculos pequenos representam os íons oxigênio, os íons Gd^{3+} e Ce^{4+} ocupam o centro de oito pequenos cubos, de forma alternada. O quadrado mostrado na posição de corpo centrado do cubo grande representa uma vacância de oxigênio. O deslocamento dos íons O^{2-} da posição ideal na estrutura fluorita é representado pelas setas (INABA, 1999).

Figura 5- Modelo de estrutura cristalina da solução sólida céria gadolínia.

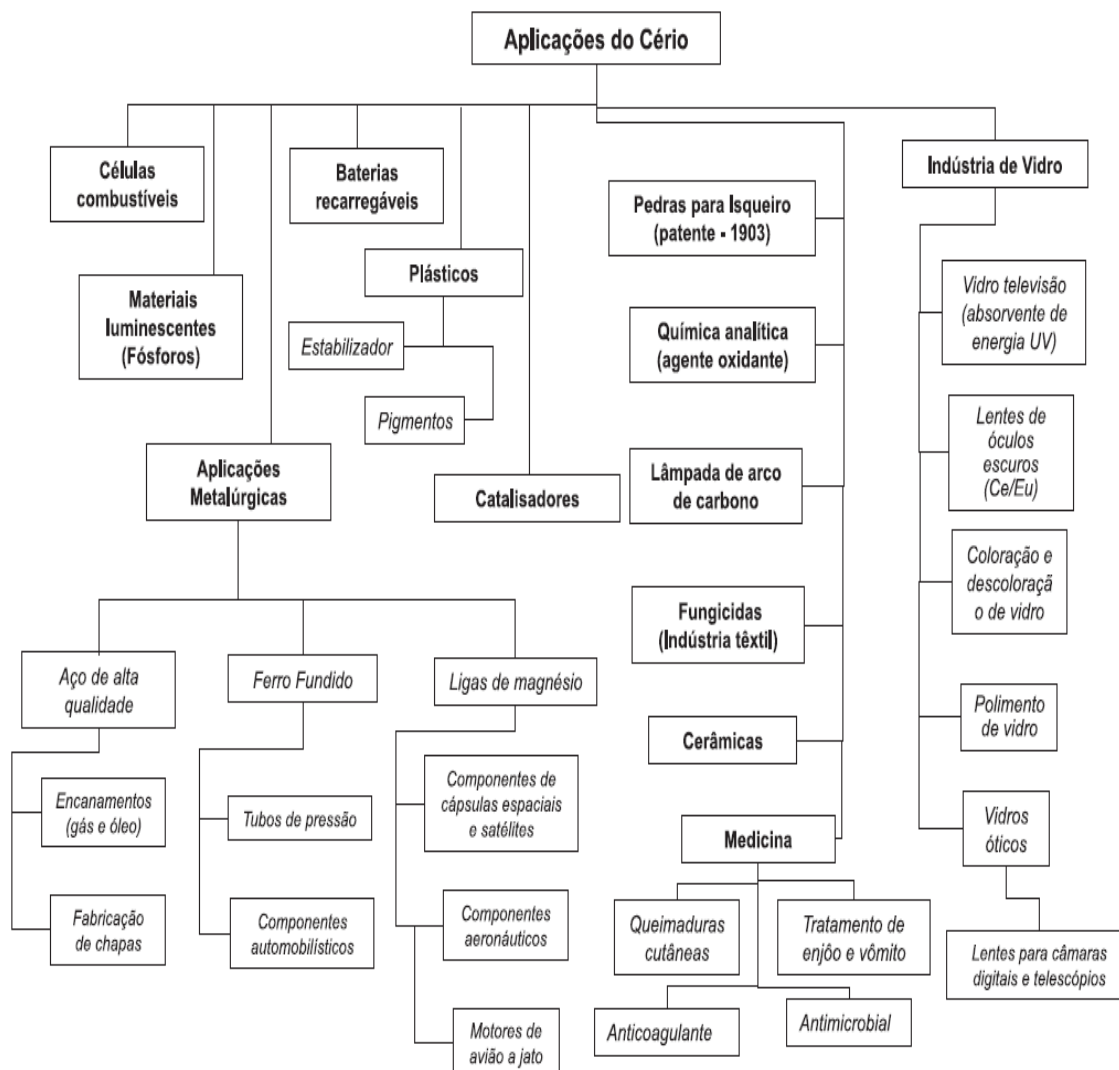


Fonte: INABA, 1999.

2.5 APLICAÇÕES DO CÉRIO

Ao longo das duas últimas décadas, materiais a base de Oxido de Cério (CeO_2) têm sido extensivamente estudados e empregados em várias aplicações incluindo condutores iônicos, capacitores de armazenagem de oxigênio, catalisadores, bloqueadores de UV, e materiais para polimento (ZHOU; HUEBNER; ANDERSON, 2003).

Figura 6- Fluxograma das aplicações dos compostos de cério.



Fonte: MARTINS, 2007.

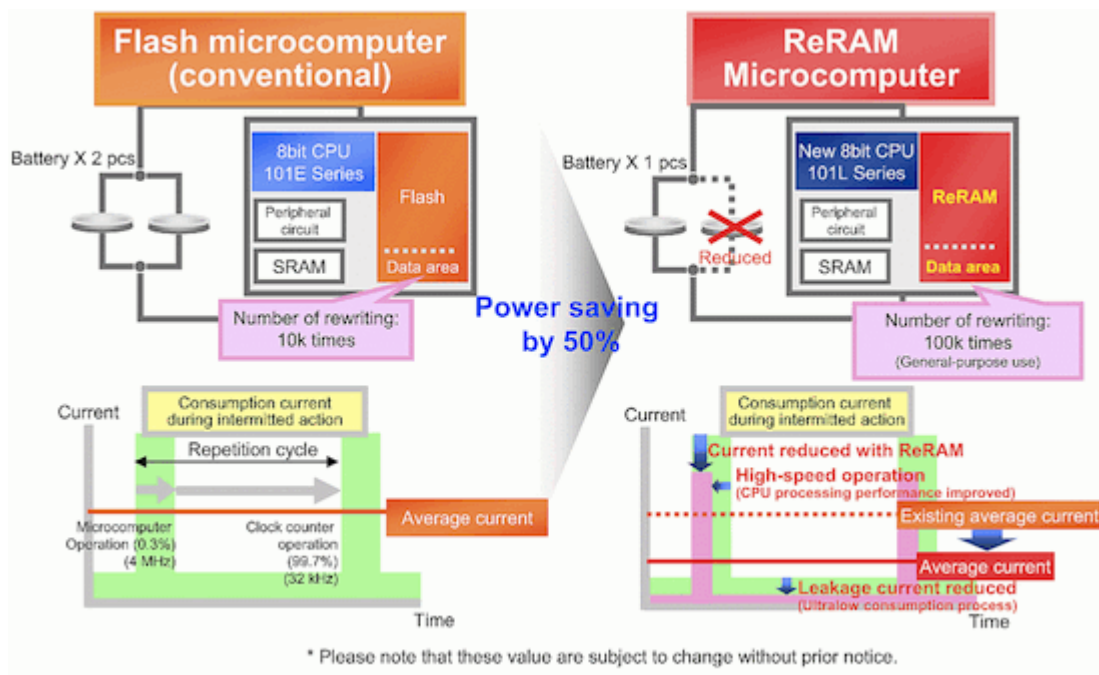
2.6 MEMÓRIAS RESISTIVAS

Recentemente, uma grande atenção tem sido voltada para as memórias resistivas (ReRam), um candidato muito promissor para a próxima geração de memórias não voláteis, devido as propriedades de comutação resistiva, estrutura simples, baixo consumo, alta velocidade de operação e baixo custo (BAEK; LEE; SEO; CHUNG, 2004).

O fenômeno de comutação resistiva, estados de alta resistência (HRS) e baixa resistência (LRS), tem sido atribuído à formação e ruptura do caminho de condução nos filamentos, pelas vacâncias de oxigênio formadas e pela movimentação dos íons de oxigênio (ALVARADO; MATTINA; BEDNORZ, 2007; WASER; AONO, 2007).

O processo de formação do caminho de condução geralmente não é bem controlada e danos permanentes podem ocorrer no dispositivo após a formação inicial dos filamentos, podendo limitar seu rendimento e potencial de aplicação. Também não é claro quando os dispositivos podem ser reduzidos a tamanhos menores que 100 nm, pois os filamentos em escalas nanométricas são observados apenas após sua formação (AVILA; ASOMOZA, 2000; HU; BRANZ; CRANDALL; WARD; WANG, 2003).

Figura 7- Comparação entre memória flash e memoria convencional.

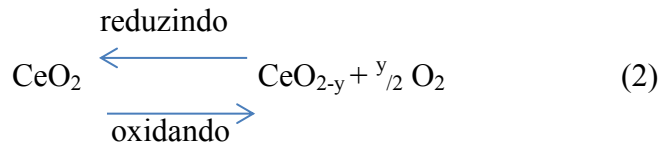


Fonte: Panasonic.

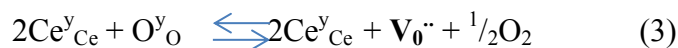
2.7 CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DO CeO_2

O óxido de cério (CeO_2) estequiométrico é um óxido metálico de transição, isolante elétrico, com configuração eletrônica $\text{Ce}4f^0$ vazia localizada dentro de um grande “band gap” de 6.0 eV. A remoção do oxigênio, ou em outras palavras, a criação de vacâncias de oxigênio aniônicas $\text{V}_0^{\cdot\cdot}$ como a predominância de defeitos pontuais leva a um desvio da estequiometria ideal (CeO_{2-y} , com $Y>0$), o que corresponde a redução iônica de Ce^{4+} para Ce^{3+} e logo para a formação de estados eletrônicos $\text{Ce}4f^1$ ocupados na “band gap” (PFAU; SCHIERBAUM; GOPEL, 2003).

A perda de oxigênio e a redução de Ce^{4+} para Ce^{3+} é acompanhada pela criação de uma vacância de oxigênio, como mostrado abaixo (SCHUBERT; DARGUSCH; RAITANO; CHAN, 2006).



A céria nominalmente pura é um condutor eletrônico. Entretanto, em razão das impurezas provenientes dos processos de síntese normalmente utilizados, acaba se tornando um condutor iônico extrínseco, apesar dos baixos valores de condutividade. Segundo a notação de Kroeger e Vink, usualmente utilizada para a descrição da formação de imperfeições na estrutura cristalina por meio de equações, a reação de redução da céria pode ser escrita como:



Essa reação de redução traz como consequência aumento na concentração de elétrons e, portanto, da condutividade eletrônica (TADOKORO; MUCCILLO, 2007).

2.8 SÍNTESE HIDROTÉRMICA-MICROONDAS

A síntese hidrotérmica assistida por microondas foi uma modificação desenvolvida por Komarneni a partir do método de síntese hidrotérmica convencional.

O método de síntese hidrotérmica assistida por microondas possui vantagens sobre o método de síntese hidrotérmica convencional na cristalização de diferentes fases. A principal vantagem da introdução de microondas ao sistema é a extrema rapidez da cinética para a síntese (KOMARNENI, 2003).

A adição das microondas durante a síntese hidrotérmica foi inicialmente utilizada em reações de dissolução na análise de materiais inorgânicos, como rochas, solos e sedimentos. O uso das microondas na síntese hidrotérmica, em geral, apenas aumenta a cinética de reação, e não produz novos produtos (KOMARNENI; LI; RUSTUM, 1994).

Uma característica importante da síntese por microondas é a pequena variação de temperatura no meio reacional (gradiente térmico), já que o aquecimento da solução e processamento dos materiais é direto e homogêneo, proporcionando uma nucleação homogênea e crescimento uniforme das partículas (SCZANCOSK, 2009; KINGSTON, 1988).

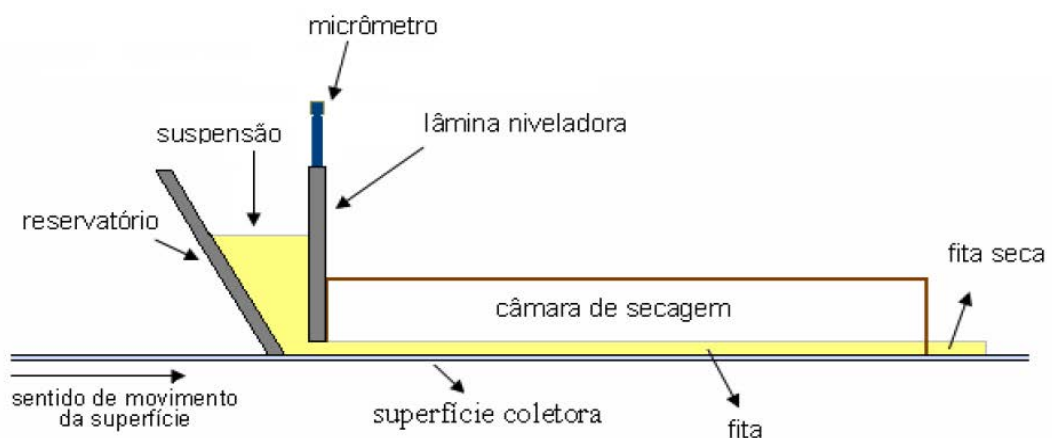
2.9 TAPE-CASTING

O tape casting, conhecido também como colagem de folhas, é uma técnica utilizada para a fabricação de peças cerâmicas planas, finas, com áreas superficiais grandes (HOTZA, 1997).

Atualmente, existem varias aplicações para as peças criadas por esse método, principalmente na área da eletrônica, como por exemplo, memórias resistivas. O processo consiste basicamente na preparação de uma barbotina de um pó cerâmico, e na colagem dessa barbotina sobre uma superfície. Para a formação da barbotina, são adicionados solventes, dispersantes, ligantes e plastificantes (HOTZA, 1997).

Após serem atingidos os parâmetros desejados para a formação da barbotina, essa é depositada em um reservatório do equipamento. No fundo desse reservatório, há a presença de uma lamina niveladora (doctor blade) que é ajustada por um micrometro, e limita a passagem do fluido. Um filme coletor que se move em velocidade controlada recebe a barbotina e a leva para a câmara de secagem, que é utilizada para acelerar o processo de secagem da fita recém-formada, com fluxo de ar e temperatura também controlados (DIAS; SOUZA, 2008).

Figura 8 – Equipamento de processamento contínuo de colagem de folhas cerâmicas.



Atualmente, meio ambiente e saúde são assuntos bastante tratados na sociedade, fazendo com que o processo de tape casting venha a receber atenção especial com relação a novos métodos usando água como solvente.

Apesar dos solventes orgânicos terem baixo ponto de ebulição e evitarem a hidratação dos pós cerâmicos, eles são prejudiciais ao meio ambiente por serem tóxicos e inflamáveis . Assim, as vantagens em utilizar solvente aquoso para a formação da barbotina, seriam o fato de ser incombustível, não tóxico e ter baixo custo (YUPING; DONGLIANG; GREIL, 2000) .

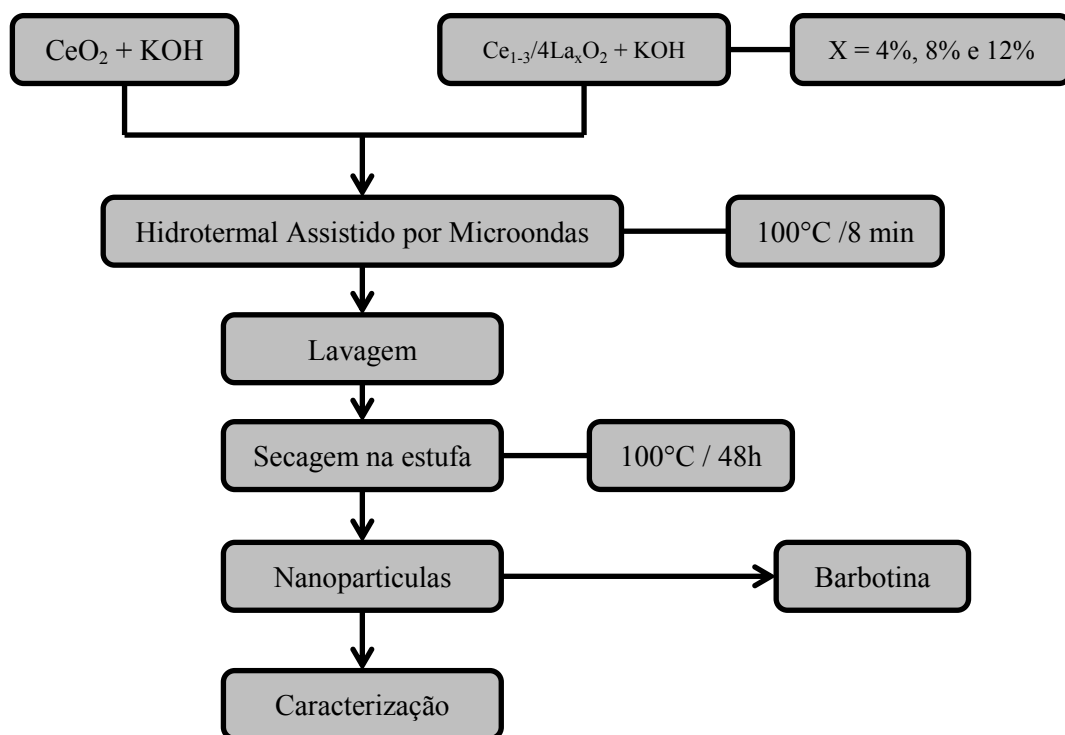
Por outro lado, a maior diferença entre utilizar solvente orgânico e solvente aquoso, é a sensibilidade às perturbações no processo de Tape Casting. Com o solvente orgânico, é mais fácil de conseguir fitas a verde uniformes. Já com o solvente aquoso, é necessário um excelente controle de todas as variáveis para a produção de uma boa fita (HOTZA; GREIL, 1995).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 PROCESSO DE HAM PARA NANOPARTICULAS DE $Ce_{1-3/4x}La_xO_2$

A figura 9 mostra todo o processo de da preparação e obtenção dos nanoparticulados de $Ce_{1-3/4x}La_xO_2$, até a sua caracterização.

Figura 9 - Fluxograma do processo de síntese, processamento e caracterização das nanopartículas de CeO_2 puro e dopado com La utilizando KOH como mineralizador.



Fonte: Autoria própria.

Para a preparação das nanopartículas de $Ce_{1-3/4x}La_xO_2$, com $x = 0; 0,04; 0,08; \text{ e } 0,12$ % mol, inicialmente foi feita a dissolução do amônio nitrato de cério em meio aquoso. Com agitação constante, foi aquecido a $50^\circ C$. Logo após, dissolveu-se óxido de lantânio em meio de ácido nítrico e então adicionado a solução de óxido de cério.

Sob agitação constante, a mistura resultante foi aquecida a $70^\circ C$. O pH foi ajustado adicionando a solução aquosa 2mol/L de KOH até atingir o valor $pH = 10$.

Após atingir a solução desejada, a mesma foi despejada em uma autoclave e travada em um reator hidrotérmico, como mostrados nas figuras 10 A e 10 B.

Utilizando um forno de microondas convencional e o modificando para as adequações próprias do projeto, como mostrado na figura 11, foi empregada a técnica de síntese HAM nas soluções. O método proporciona resposta rápida de síntese, gradiente térmico quase nulo, o que leva a uma nucleação homogênea.

Para a síntese, a taxa de aquecimento foi fixada em $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, por 8 minutos. A pressão na autoclave foi de 1,2 atm. O forno convencional a microondas utilizado foi um Panasonic modelo NN-ST357WRP - 2,45 GHz, 800 W.

Com o termino da síntese, resfriou-se lentamente a autoclave até temperatura ambiente. Então, com auxílio de uma centrífuga, lavou-se a suspensão resultante com água deionizada para neutralizar o pH da solução até aproximadamente 7.

Posteriormente, fez-se a coleta dos precipitados em um béquer e levados a uma estufa convencional para secagem por 48h a 100°C .

Figura 10-Fotos do HAM e seus principais componentes, a) reator e b) copo de teflon.



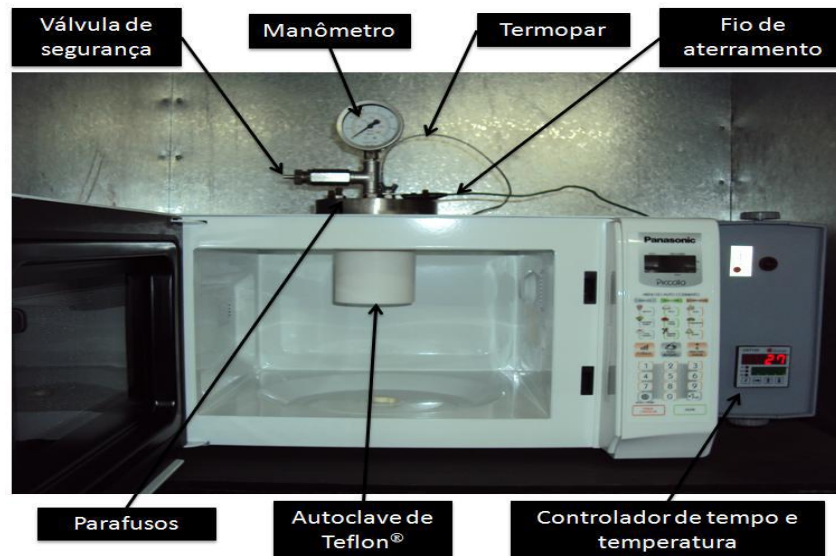
Reator Hidrotérmico



Copo de Teflon

Fonte: DEUS, 2013.

Figura 11-Forno de microondas doméstico: Sistema adaptado para sínteses de materiais cerâmicos.



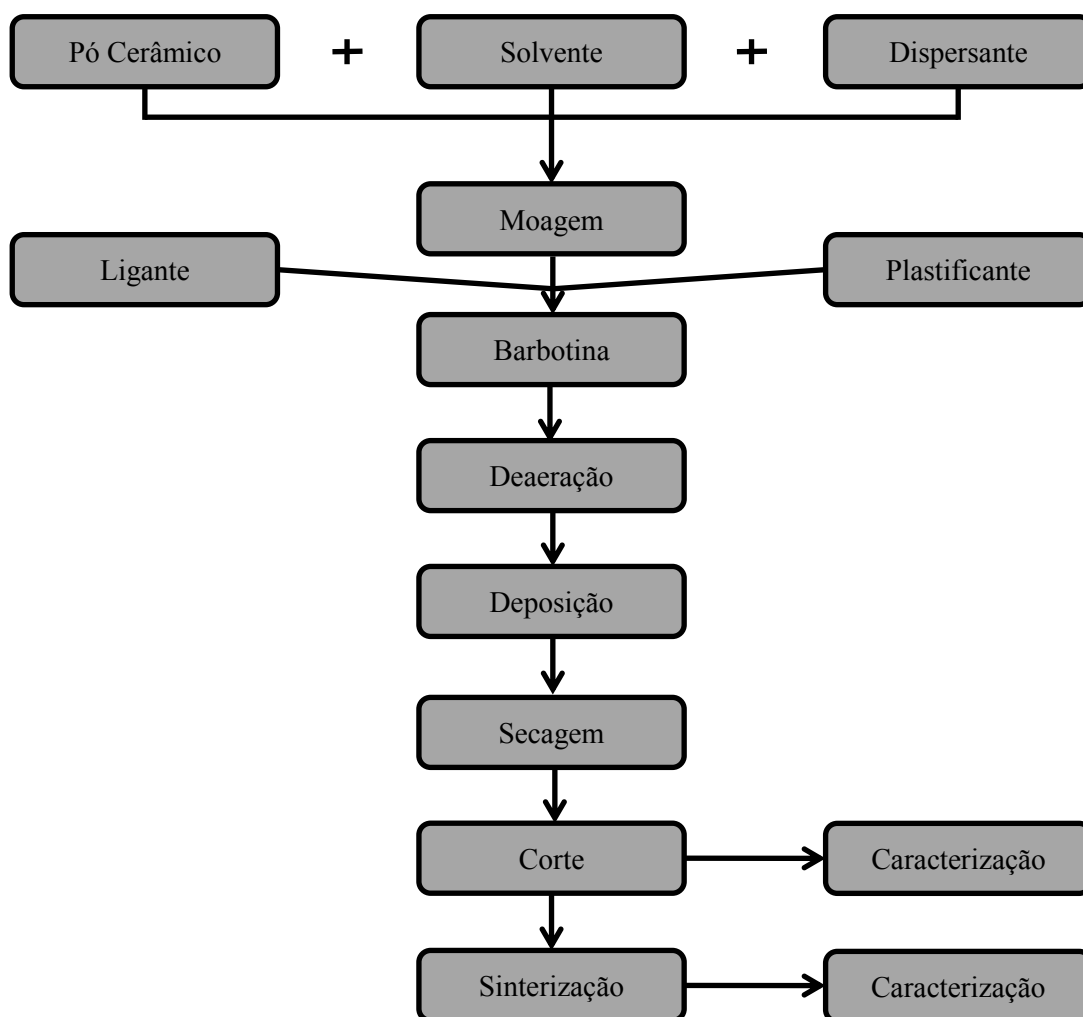
Fonte: SOUZA, 2011.

Com as nanopartículas prontas, parte foi designada a caracterização e parte foi levada para a preparação da barbotina utilizada na produção dos filmes espessos.

3.2 TAPE-CASTING

O fluxograma abaixo mostra as etapas do processo de Tape-Casting, desde a preparação das barbotinas, até o corte dos filmes espessos, lavados sinterização e caracterização.

Figura 12 - Fluxograma do processo de obtenção de filmes espessos por Tape Casting.



Fonte: Autoria própria.

Para a preparação das barbotinas ou soluções viscosas de óxido de cério fez-se basicamente uma suspensão de 10% do pó cerâmico obtido por HAM em água deionizada (solvente), seguido de adição dos componentes: ácido acrílico como dispersante (1%), glicerina como plastificante (5%), polivinilálcool como ligante (10%) e ajuste do pH = 9 com hidróxido de amônio. A porcentagem de cada componente diz respeito à massa do pó cerâmico. Posteriormente a solução foi moída em jarro de polipropileno com bolas de zircônia durante 24h, entornada em um béquer com agitação magnética e aquecimento brando até formação de uma solução viscosa.

Após o processo de deaeração, a barbotina foi depositada no equipamento para a obtenção do filme. Foi utilizado uma lamina niveladora (Doctor Blade) de 4". O filme coletor era de polietileno tereftalato (Polyethylene Terephthalate).

Após a secagem da barbotina depositada, o filme flexível formado foi cortado e preparado para ser caracterizado à verde, e para ser sinterizado.

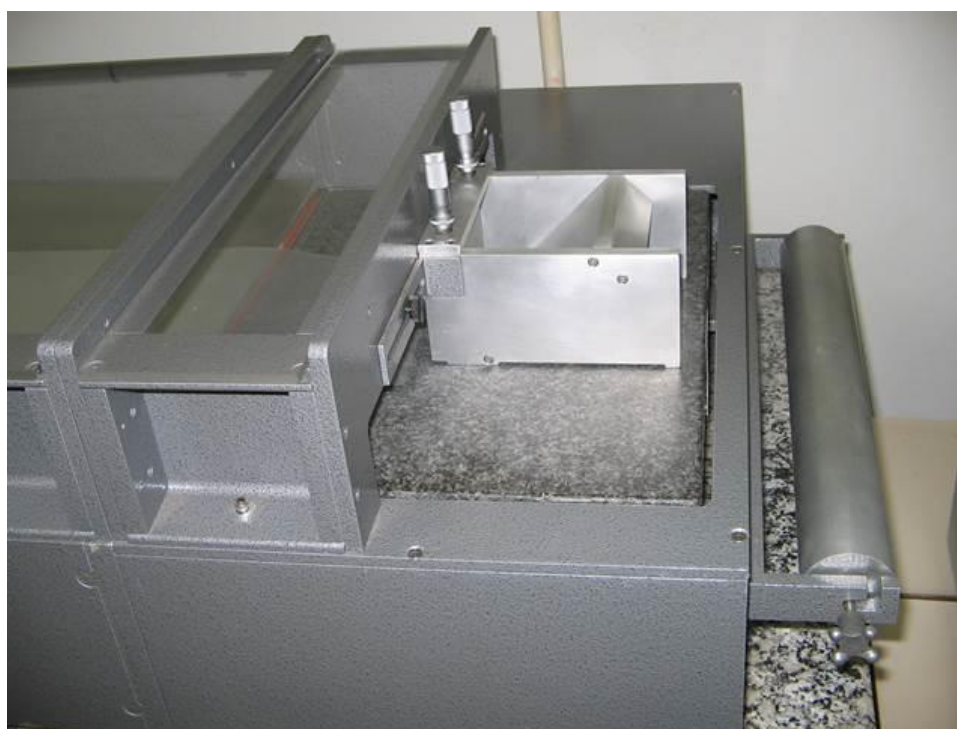
Figura 13 (a-c): Equipamento Tape Casting para obtenção de filmes espessos e cerâmicas texturizadas.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Autoria própria.

Figura 14 – (a) agitador magnético, (b) jarro de polipropileno com bolas de zircônia.



(a)



(b)

Fonte: <www.prolab.com.br>.

As amostras à verde obtidas por Tape Casting foram sinterizadas em forno convencional EDG 7000 (modelo EDG COM 3P) em temperaturas de 1000°C, com razão de aquecimento por tempo em 10°C/min.

4 MÉTODOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTICULAS E DOS FILMES ESPESSOS

4.1 MEDIDAS DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Utilizou-se esta técnica para determinar as fases presentes, ordenamento a longa distância e cristalinidade. Foram feitos nos compactos sinterizados. Utilizou-se um difratômetro de raios X da marca Rigaku modelo RINT-2000 (UNESP-ARARAQUARA). Para este trabalho, obtivemos dados de DRX com intervalo de 2θ entre 20° e 70° . Com incremento $\Delta 2\theta = 0,06^\circ$ e tempo de contagem por ponto = 0,3s. A radiação utilizada foi a $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$).

4.2 MEDIDAS DE ESPECTROMETRIA DE ULTRAVIOLETA NA REGIÃO DO VISÍVEL

Essas medidas foram realizadas nas cerâmicas obtidas através da queima das resinas orgânicas e posterior calcinação das mesmas a $700^\circ\text{C} - 4\text{h}$, para todas as composições.

Para a obtenção dos espectros, os pós foram submetidos a medidas de fotoluminescência através do ultravioleta situado na faixa de 800 a 200 nm na temperatura ambiente. As medidas de UV-Vis das amostras foram feitas com o auxílio de um espectrômetro modelo CARY 56 (UNESP-Araraquara). Com essas medidas é possível determinar o “band gap” do material em estudo, utilizando-se o modelo de Kubelka - Munk que consiste em correlacionar a porcentagem de reflectância com a energia através de equações matemáticas.

4.3 MEDIDAS DE ÁREA ESPECÍFICA DE SUPERFÍCIE

Para determinação da área superficial externa dos pós, inicialmente estes foram tratados em um forno convencional (EDGCON – modelo 3P) por 24h a 350°C para perda de toda umidade, utilizando-se quantidade mínima de 0,1g por amostra. Em seguida as amostras foram levadas para análise em equipamento micromeritics ASAP 2010, o qual fornece área superficial de alta qualidade e aferição de porosidade do material. Os resultados são obtidos

pela relação da adsorção de nitrogênio na superfície da amostra, ou seja, as pressões parciais desse gás na amostra e em um padrão; os resultados obtidos são baseados no método de BET.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para um investigação detalhada das superfícies das amostras, foram feitas análises por MEV dos discos cerâmicos sinterizados de CeO_2 puros e dopados. O objetivo da análise foi investigar a microestrutura, forma dos grãos e empacotamento, tanto na face quanto na fratura das amostras.

Para análise na face das amostras, foi realizado polimento em diversas lixas, até se obter uma superfície espelhada e então foi feito um ataque térmico durante 15 minutos a 50°C abaixo da temperatura de sinterização. Para análise da fratura, foram utilizadas pequenas frações de cada amostra. Com auxílio de uma pinça foram levadas para análise; tendo cuidado para a parte fraturada ficar para cima, num molde com adesivo de contato. Antes à análise elas foram submetidas a vácuo e metalizadas em um alvo, com feixe de ouro incidindo sobre a superfície. Para obtenção das micrografias, utilizou-se o microscópio modelo SM 300 (Marca Topcon, USA).

4.5 MEDIDAS DE CORRENTE-VOLTAGEM

Utilizando uma fonte de tensão variável (KEITHLEY 237) de alta voltagem com medidor acoplado, as medidas foram realizadas variando a voltagem de 0 a 1000 V no modo pulsado. Primeiramente as amostras sinterizadas em forno convencional foram lixadas em ambas as faces e então se depositou eletrodo de prata para o contato ôhmico.

O porta amostra tinha a forma de um cilindro dividido em duas partes e isolante. O cilindro era de polietileno. A resistência da amostra pode ser definida Lei de Ohm (4):

$$V = R \cdot i \quad (4)$$

Sendo:

V a tensão aplicada ao material;

R a resistência do material.

i a corrente elétrica de resposta.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados agora os resultados obtidos por meio das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis) das nanopartículas de CeO₂ puro e dopadas com La, Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e resultados da caracterização elétrica dos filmes espessos obtidos pelo método de Tape-Casting. A tabela 1 será utilizada apenas para facilitar a compreensão do trabalho.

Tabela 1: Composição das amostras.

Composição	Ce_{1-3/4x}La_xO₂	Dopagem La (%)
Am1	CeO ₂	0
Am2	Ce _{0,97} La _{0,04} O ₂	4
Am3	Ce _{0,94} La _{0,08} O ₂	8
Am4	Ce _{0,91} La _{0,12} O ₂	12

Fonte: Autoria própria.

5.1 RESULTADOS DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

No difratômetro de raios X um feixe de radiação incide sobre a amostra provocando um raio de difração quando o ângulo de incidência do feixe (θ) e a distância interplanar de uma determinada série de planos cristalográficos (d_{hkl}) têm valores que satisfaçam a lei de Bragg.

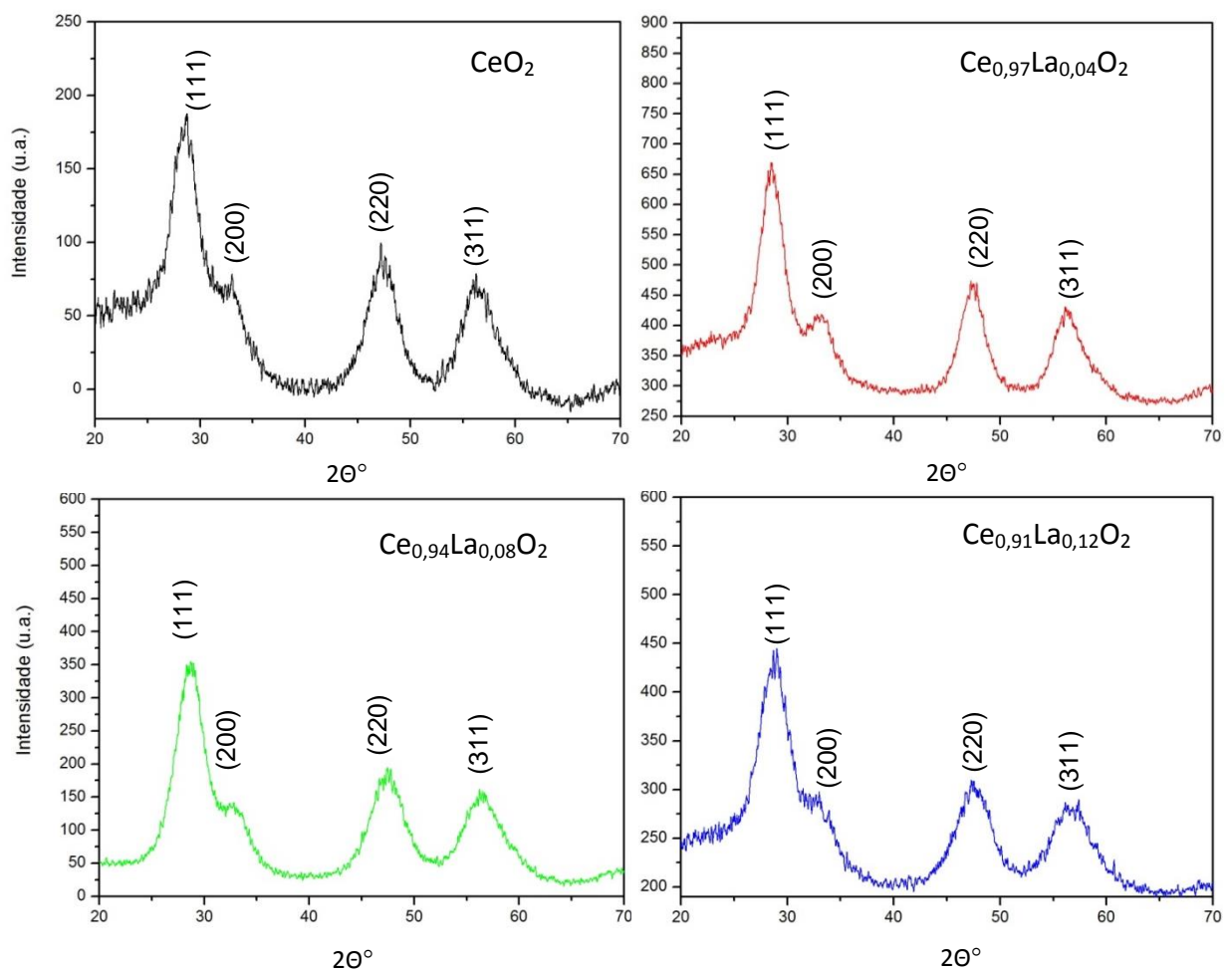
$$n\lambda = 2 \times d_{hkl} \times \sin\theta \quad (\text{lei de Bragg})$$

Sendo:

λ o comprimento de onda do feixe de raios-x.

Primeiramente, é possível observar que os padrões de DRX, para cada condição de amostragem, mostram a mesma estrutura cristalina. Como mostrado na figura 15, os picos foram atribuídos à estrutura cristalina cúbica de face centrada (do grupo espacial $Fm\bar{3}m$) a qual o CeO_2 pertence. Comparando com o arquivo JCPDS para CeO_2 (card number 34-394), podemos ver que os picos estão em concordância, estando o pico de maior intensidade (111) na posição $2\Theta = 28,7^\circ$ (aproximado), o segundo pico (200) em $2\Theta = 33^\circ$ (aproximado), e o terceiro (220) e quarto (311) pico nas posições $2\Theta = 47,5^\circ$ (aproximado) e $2\Theta = 57^\circ$ (aproximado), respectivamente.

Figura 15- Difratoograma de raios-x das amostras sinterizadas de $Ce_{1-3/4x}La_xO_2$, para respectivas dopagens.



Fonte: Autoria própria.

É interessante observar a diferença de intensidade dos picos entre as amostras. Para a amostra de CeO₂ puro, os picos possuem menor intensidade. Já para as amostras dopadas com 8% e 12% de lantânio, as estruturas características são bastante semelhantes, possuindo picos de maior intensidade em aproximadamente 350 u.a. e 440 u.a., respectivamente, e basicamente o mesmo alargamento para os picos, assim, implicando em empacotamentos atômicos semelhantes. Picos mais estreitos significam melhor empacotamento atômico.

Pela equação de Bragg, na distancia interplanar (111), sendo $2\Theta = 28,7^\circ$ e $\lambda=0,15406$ nm, temos que $d_{111} = 0,312$ nm e parâmetro de rede $a = 0,5404$ nm.

Tabela 2: Parâmetro de Rede.

Material	Parâmetro de Rede
CeO ₂ - Literatura	5,409Å
CeO ₂ - Experimental	5,404Å

Fonte: Autoria própria.

5.2 RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL

O “band gap” nada mais é do que a quantidade de energia necessária para que o elétron de um material transite da banda de valência (estado inicial) até a banda de condução. Essa transição é referente ao aumento de temperatura no material, onde os elétrons acabam absorvendo a energia e se movendo para a banda de condução, assim fazendo com que o material possa conduzir mais eletricidade.

A transição de transferência de carga entre orbitais O 2p e Ce 4f, e os íons O²⁻ e Ce⁴⁺, originam a absorção de óxido de cério na região UV-Vis. Em comparação com a transição das espécies 4f 1 – 5d 1 na valência mista do Ce³⁺/Ce⁴⁺, essa absorção é muito mais forte (HO, 2005; DEUS, 2013).

Segundo a literatura (MOREIRA, 2009), quando as transições eletrônicas ocorrem a partir do estado máximo de energia da banda de valência para os mínimos estados de energia da banda de condução, numa mesma região na zona de Brillouin, a banda de energia é considerada direta. Assim, níveis intermediários de energia estão presentes entre a banda de

valência e banda de condução, como verificados pelos diferentes valores encontrados a partir dos espectros de absorção UV-Vis (CAVALCANTE, 2009).

Tabela 3: Valores de “band gap” para cada amostra.

Composição	Band Gap (eV)
Am1	3,13
Am2	3,02
Am3	3,03
Am4	3,05

Fonte: Autoria própria.

Observa-se da tabela 3 que o “band gap” tem forte relação com método de preparação, forma do material e diferentes dopagens. Assim, há uma associação direta entre as vacâncias de oxigênio nas estruturas e a formação de estados intermediários de energia dentro do “band gap”.

Diante dos resultados, podemos ver que o maior “band gap” encontrado foi para a amostra de CeO₂ puro, com valor de 3,13 (eV), ou seja, necessita de maior energia para transitar entre as bandas de valência e de condução.

De acordo com a literatura (SCZANCOSKI, 2009), podemos confirmar a relação existente entre as diferentes dopagens e procedimentos para preparação do material, com as diferentes energias absorvidas de cada amostra.

Os resultados foram calculados com base na teoria de Kubelka - Munk (K-M), e segundo literatura, essa teoria prevê a relação entre um fluxo de radiação difusa monocromática na direção $-x$, representada por I , irradiando em uma camada de material de espessura d , e o fluxo espalhado de volta pelo material (direção $+x$), representado por J , em uma fina camada de espessura dx (GONÇALVES; PETTER, 2007). Segundo o sistema de equações diferenciais:

$$-\frac{dI}{dx} = -(K + S)I + SJ \quad (5)$$

$$\frac{dJ}{dx} = -(K + S)J + SI \quad (6)$$

Onde K e S representam, respectivamente, os coeficientes de absorção e de espalhamento da luz por unidade de comprimento. Assim, pode-se chegar à ‘Função de Kubelka- Munk’, expressa na equação abaixo.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty}) \quad (7)$$

Sendo,

R_{∞} a reflectância de uma camada de material totalmente opaca.

5.3 MEDIDAS DE ÁREA ESPECÍFICA DE SUPERFÍCIE

Os resultados de área específica de superfície das amostras obtidas pelo método HAM indicaram que houve aumento relativo da área e conseqüentemente diminuição do tamanho de partícula para todas as composições estudadas. Nota-se que o maior valor encontrado para área específica de superfície, foi de 1,83 para a amostra de CeO_2 puro, e o maior desvio encontrado de 0,0754 ($\pm \text{m}^2/\text{g}$) também se refere a amostra 1.

Tabela 4: Valores de área específica de superfície para cerâmicas obtidas via método químico antes e após moagem.

Composição	área (BET)	desvio ($\pm \text{m}^2/\text{g}$)
Am1	1,83	0,0754
Am2	1,67	0,0285
Am3	0,05	0,0252
Am4	0,63	0,0663

Fonte: Autoria própria.

Os procedimentos para as medidas de área de superfície foram baseadas no método BET, desenvolvido por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). As moléculas de gás nitrogênio foram

absorvidas fisicamente na superfície da amostra, sendo que as diferentes camadas de absorção não interagem entre si. A equação de BET pode ser resumida abaixo, onde se relacionam a pressão inicial do sistema, a pressão medida no equilíbrio e o volume de nitrogênio absorvido na superfície do sólido.

$$v = \frac{v_m \times c \times p}{(p - p_0)[1 + (c - 1) \times (p/p_0)]} \quad (8)$$

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (9)$$

Sendo:

v o volume total de gás adsorvido;

v_m o volume de gás adsorvido quando a superfície do sólido está completamente coberta por uma monocamada;

c a constante de BET;

p a pressão medida no estado de equilíbrio;

p_0 a pressão inicial do sistema;

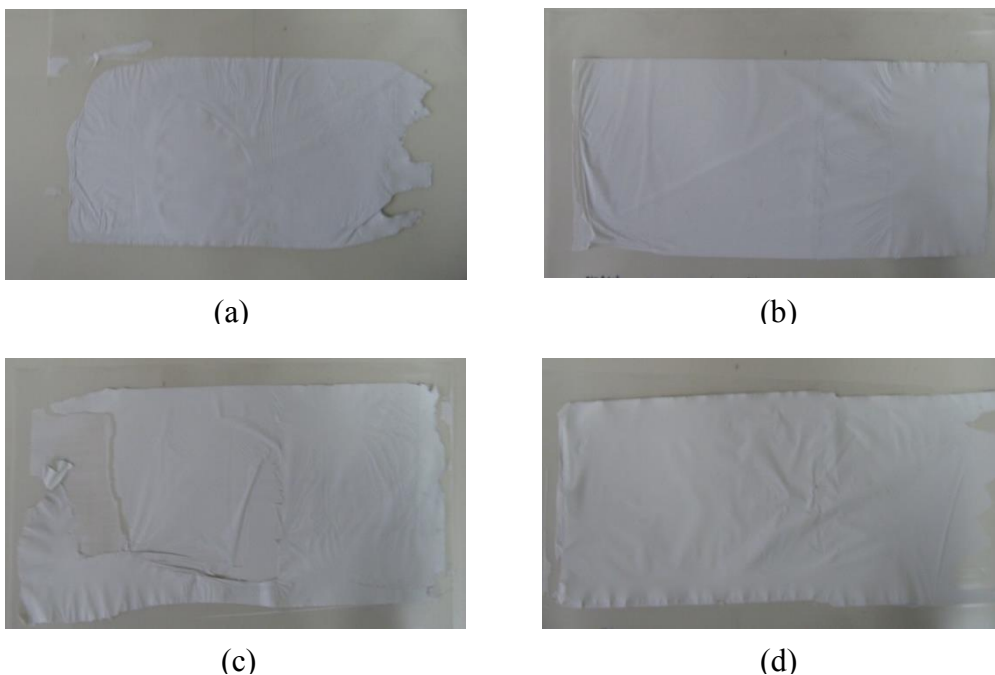
E_1 o calor de absorção na primeira camada;

E_L o calor de liquefação, referentes a partir da segunda camada.

5.4 MEDIDAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS FILMES ESPESSOS OBTIDOS TAPE CASTING

Nota-se que são fitas produzidas utilizando barbotinas baseadas em solvente aquoso, fazendo com que as condições de ambiente para a produção das mesmas tenham que ser muito bem controladas para se conseguir um bom resultado.

Figura 16 - Fitas a verde , (a) Am1, (b) Am2, (c) Am3 e (d) Am4.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 5: Valores das espessuras para as fitas a verde.

Composição	Espessura (μm)
Am1	150
Am2	100
Am3	100
Am4	120

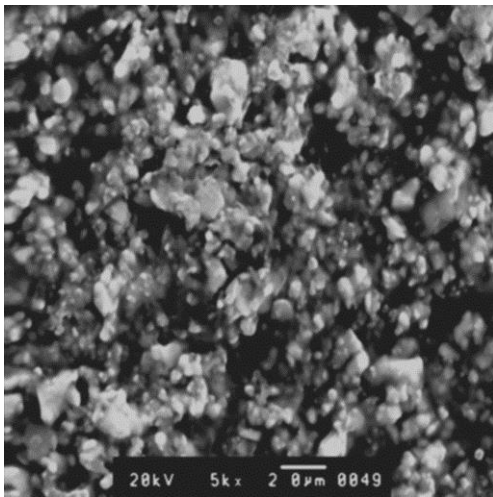
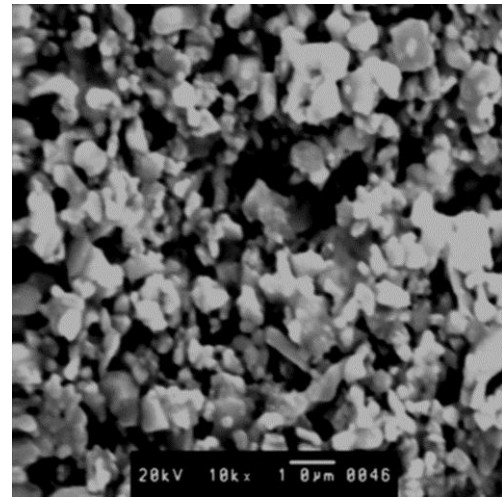
Fonte: Autoria própria.

A figura 17 mostra as micrografias nas amostras a verde obtidas por tape-casting, para suas respectivas dopagens. Pode-se observar que na amostra 1, o tamanho das partículas é maior do que para as amostras 2,3 e 4. Nota-se também uma melhor homogeneidade nas microestruturas das amostras 2,3 e 4, em relação com a amostra 1.

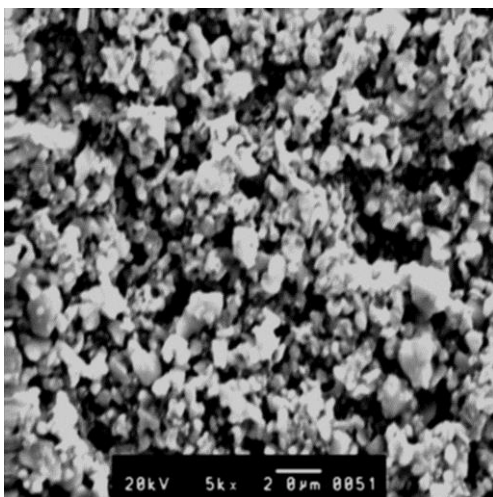
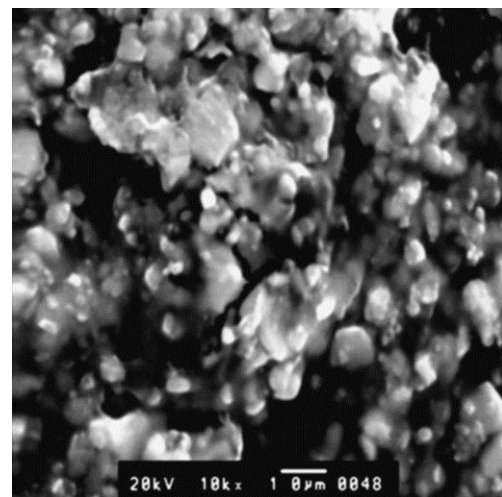
Figura 17 - MEV das fitas a verde obtidas por tape casting , (a) Am1, (b) Am2, (c) Am3 e (d) Am4.



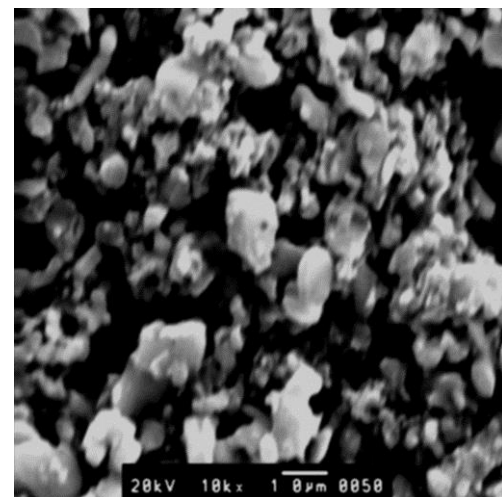
(a)

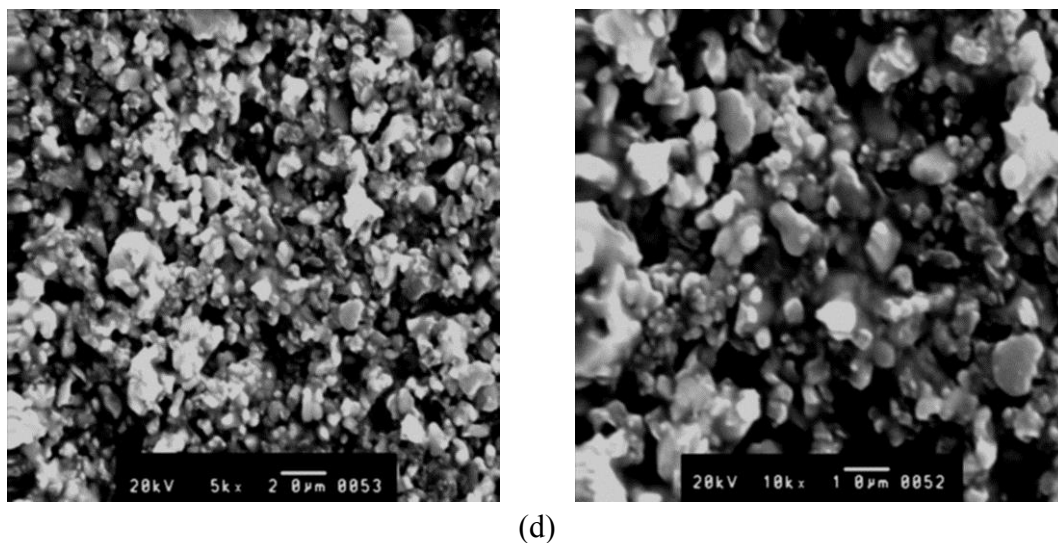


(b)



(c)

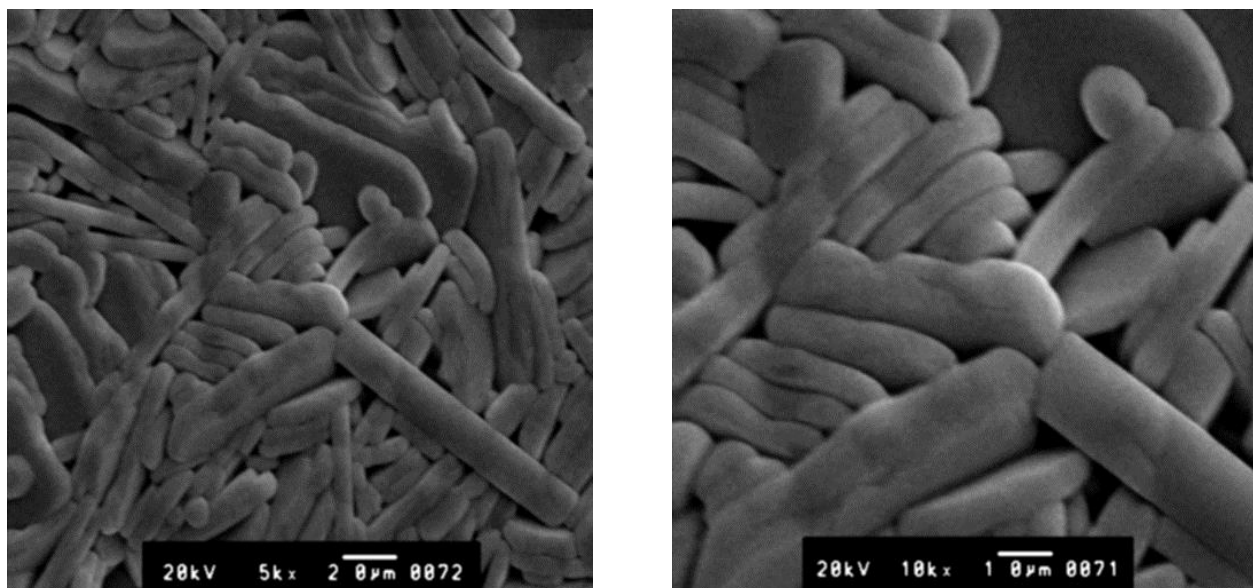




Fonte: Autoria própria.

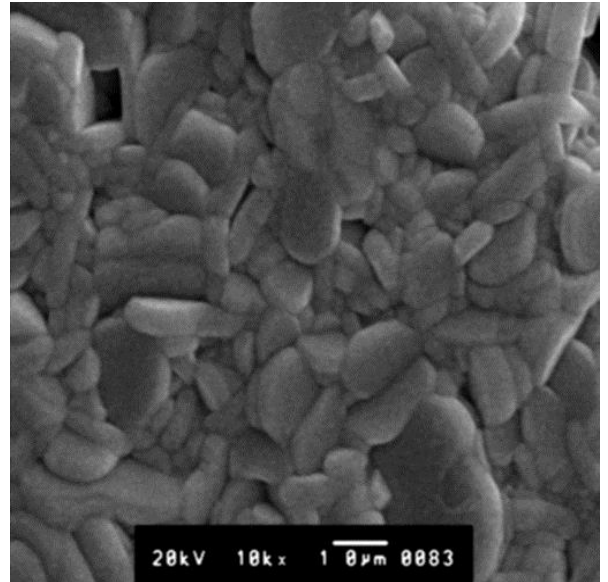
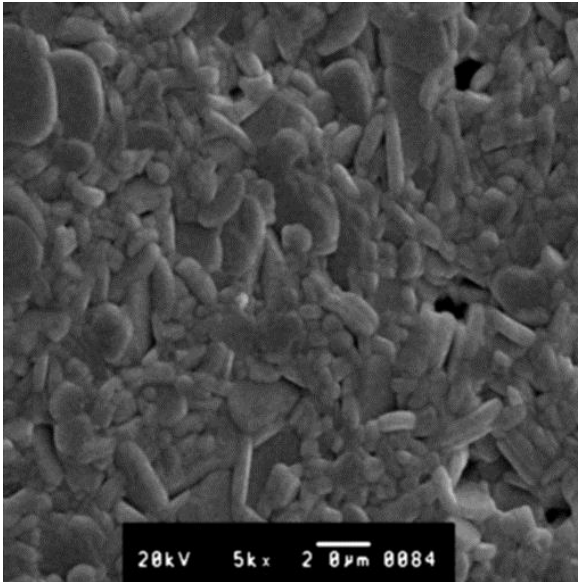
As figuras 18,19,20 e 21 mostram os resultados de microscopia das amostras sinterizadas obtidas por tape-casting, para suas respectivas dopagens. É interessante notar como a homogeneidade da microestrutura aumenta bastante quando comparada com sua forma a verde. É possível observar também os diferentes tamanhos das partículas entre as amostras sinterizadas e a verde. As amostras sinterizadas não apresentaram crescimento anormal dos grãos.

Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra 1 sinterizada obtida via Tape-Casting.



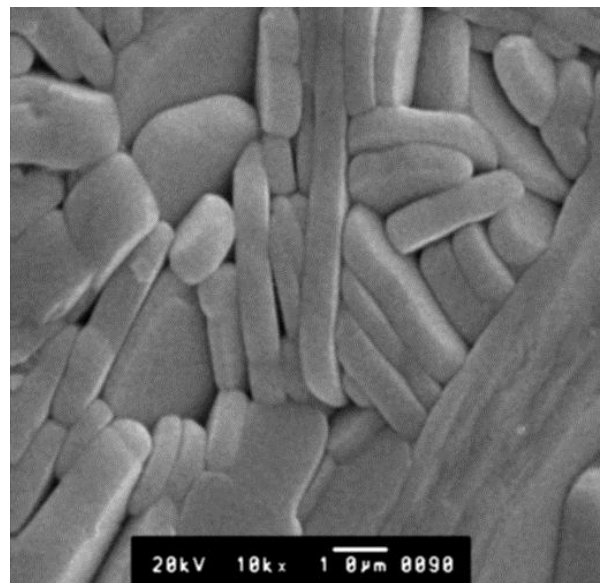
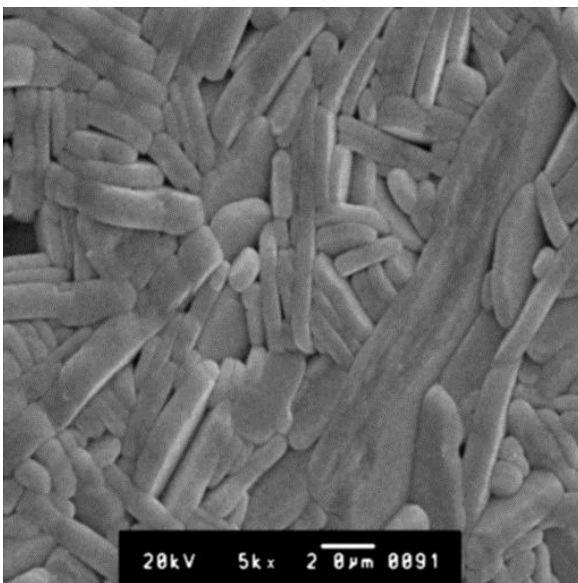
Fonte: Autoria própria.

Figura 19 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra 2 sinterizada obtida via Tape-Casting.



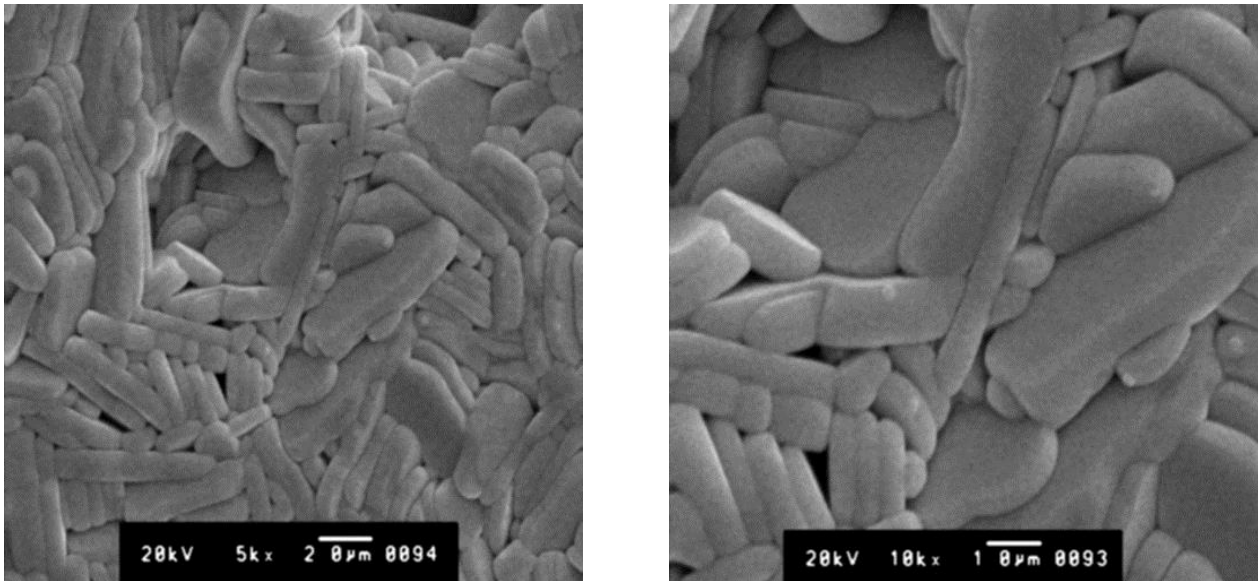
Fonte: Autoria própria.

Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra 3 sinterizada obtida via Tape-Casting.



Fonte: Autoria própria.

Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra 4 sinterizada obtida via Tape-Casting.



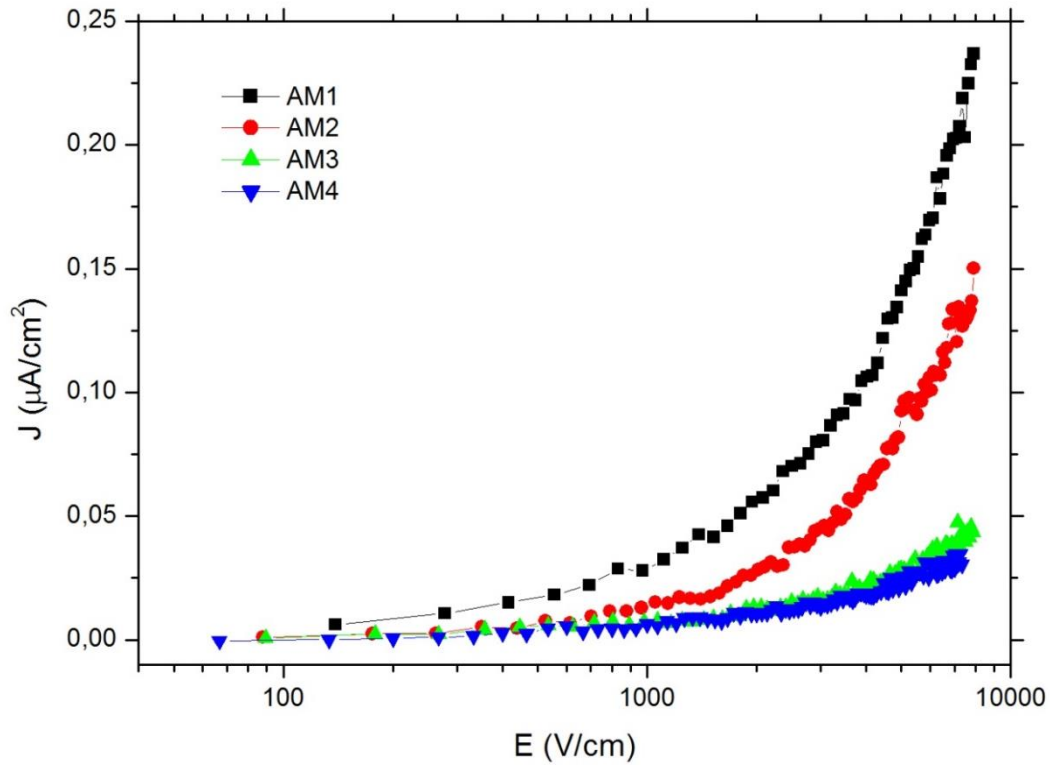
Fonte: Autoria própria.

5.5 RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS OBTIDAS VIA TAPE-CASTING

A seguir serão apresentados os resultados de tensão-corrente para um melhor entendimento de como algumas características do material estudado se comportam com a variação de campo elétrico.

Pode-se ver claramente pelas figuras 22 e 23 que a amostra 1 é extremamente sensível às variações em seu campo elétrico. Para uma variação de 1000 (V/cm) do campo elétrico, a densidade da corrente da amostra 1 sofre uma variação de 0,025 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), enquanto as amostras 3 e 4 quase não sofrem alterações.

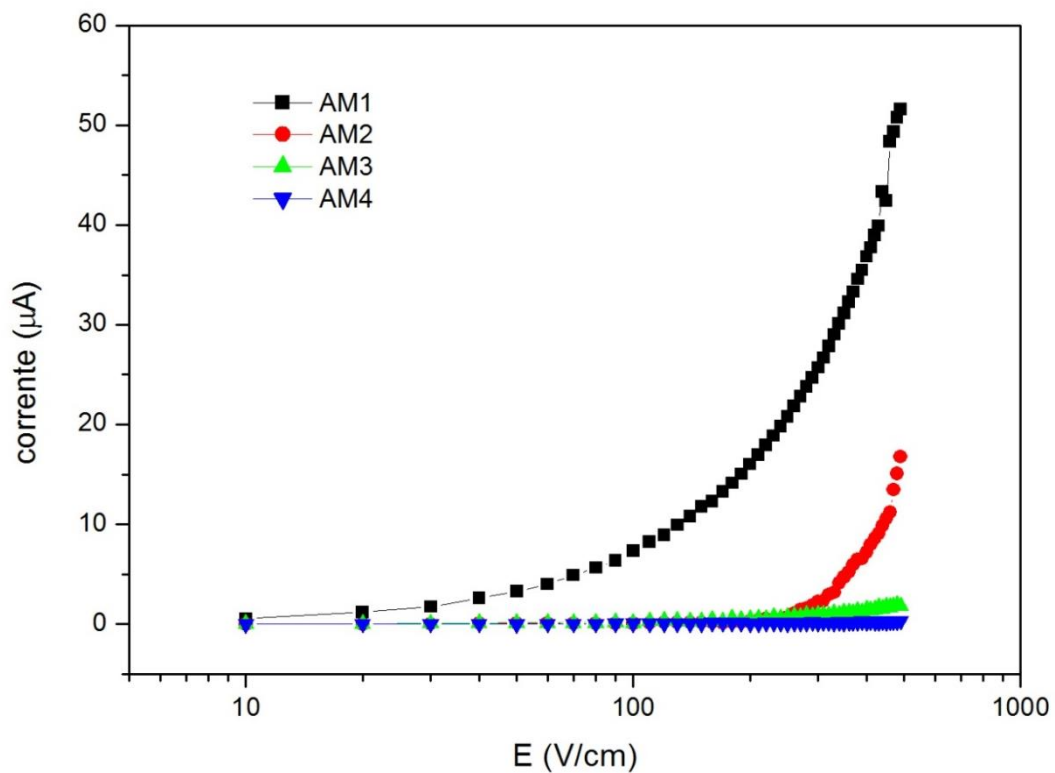
Figura 22 – Medida variação de campo elétrico por densidade de corrente.



Fonte: Autoria própria.

Segundo a figura 23, é possível confirmar que há uma corrente de fuga muito alta para a amostra 1. Para a amostra 2, observa-se que existe uma corrente de fuga a partir de um certo valor do campo elétrico. Nesse caso, a partir de 250 (V/cm) a corrente começa a se manifestar, até alcançar o seu máximo.

Figura 23 – Medida de variação de campo elétrico por corrente.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 6: Valor da densidade da corrente para a variação de campo elétrico.

Composição	E (V/cm)	J ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Am1	8200	0,22
Am2	8200	0,15
Am3	8200	0,04
Am4	8200	0,03

Fonte: Autoria própria.

Tabela 7: Valor da corrente para a variação de campo elétrico.

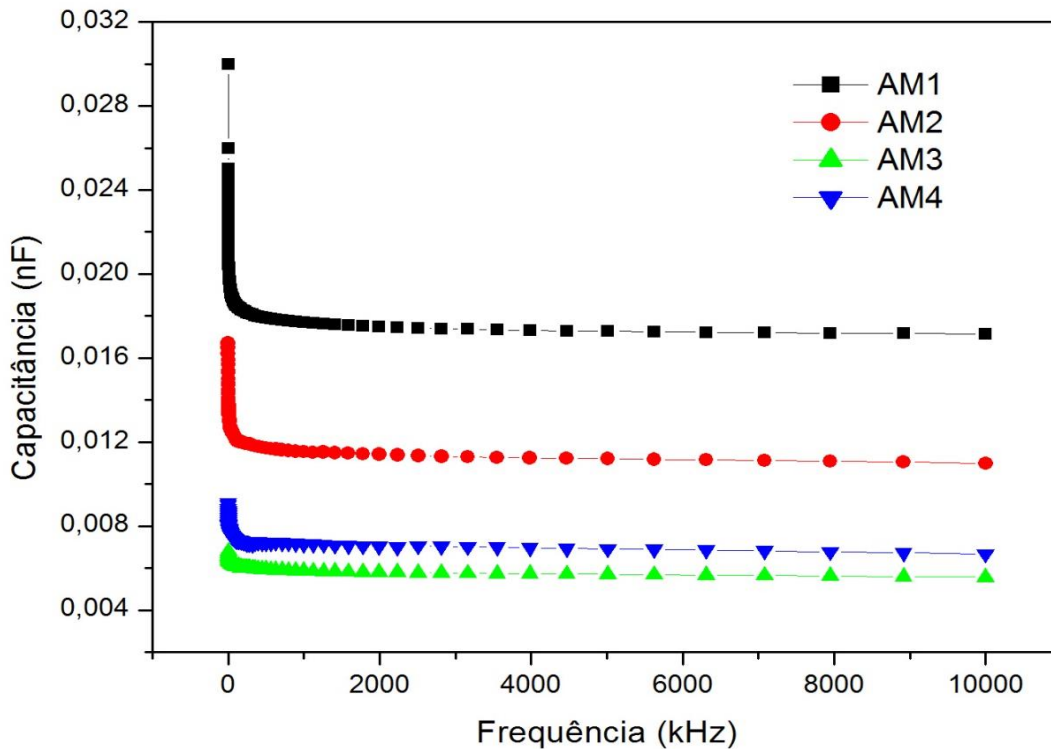
Composição	E (V/cm)	corrente (μA)
Am1	500	52
Am2	500	17
Am3	500	3
Am4	500	0,5

Fonte: Autoria própria.

Para uma determinada frequência, a capacitância é determinada pela variação de tensão ou corrente alternada que atravessa o material, definindo a quantidade de energia elétrica que pode ser armazenada. Assim, a figura 24 mostra qual a variação de capacitância para a variação de frequência. Pode-se observar que com uma pequena variação de frequência do estado inicial até aproximadamente 60 kHz, há uma queda no valor da capacitância para todas as amostras. Após a frequência de 60 kHz, o valor da capacitância se estabiliza para cada amostra.

Nota-se que para a amostra 3, a variação da capacitância com o aumento de frequência é quase inexistente, logo a variação de corrente que passa pelo material também é muito baixa, como pode ser confirmado na figura 23. Lembrando que a amostra 4 é mais espessa do que a amostra 3, assim gerando um leve aumento no valor de capacitância do material. E para a amostra 1, a variação da capacitância com a frequência indica que há uma grande variação da corrente que passa no material, também sendo confirmado pelas figuras 22 e 23.

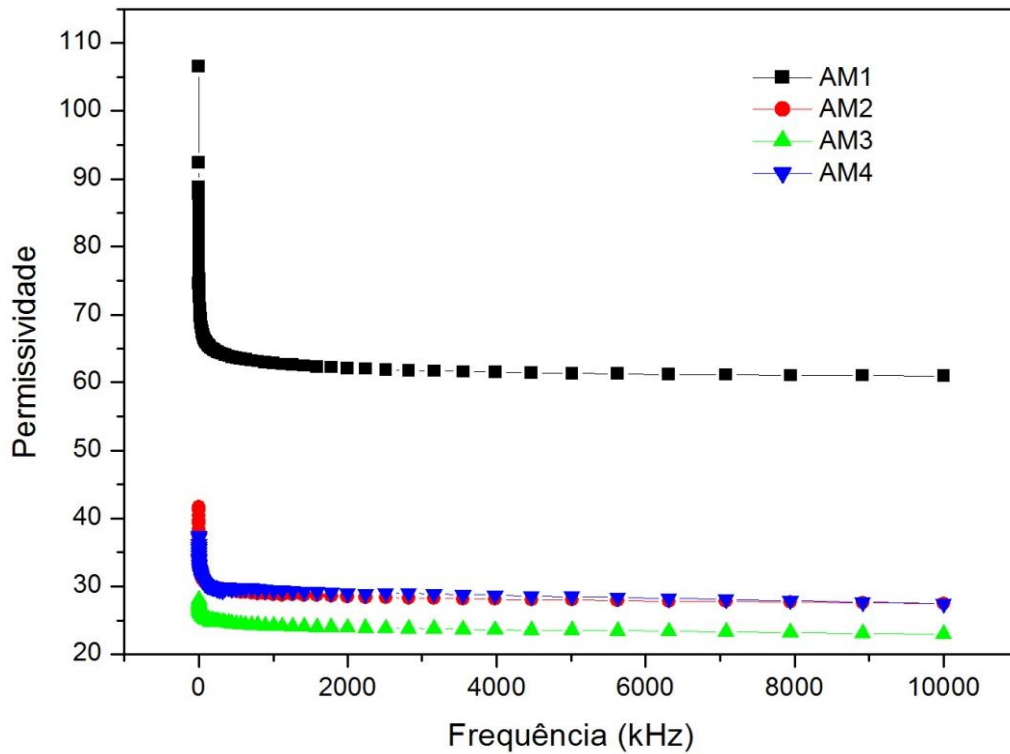
Figura 24 - Capacitância em função da frequência para as composições obtido via Tape Casting (Log Frequência).



Fonte: Autoria própria.

Um material com alta permissividade possibilita que, para campos elétricos menores, seja guardada uma mesma quantidade de carga elétrica, logo, instigando a capacitâncias maiores. Assim pode ser observado na amostra 1 que possui um alto valor de permissividade (aproximadamente 63 após a estabilização da mesma com a variação da frequência), e permite com que cargas elétricas maiores sejam armazenadas em campos elétricos iguais, levando a uma maior variação na corrente elétrica que passa pelo material. Nota-se que a amostra 4 possui o menor valor de permissividade na frequência inicial e com a variação da frequência, portanto mostrando que não permite que cargas elétricas maiores sejam armazenadas em um certo valor de seu campo. Pode ser verificado de acordo com as figuras 22 e 23, onde a variação da corrente elétrica é quase inexistente com o aumento do campo elétrico.

Figura 25 - Permissividade em função da frequência para as composições obtidas via Tape Casting (Log Frequência)

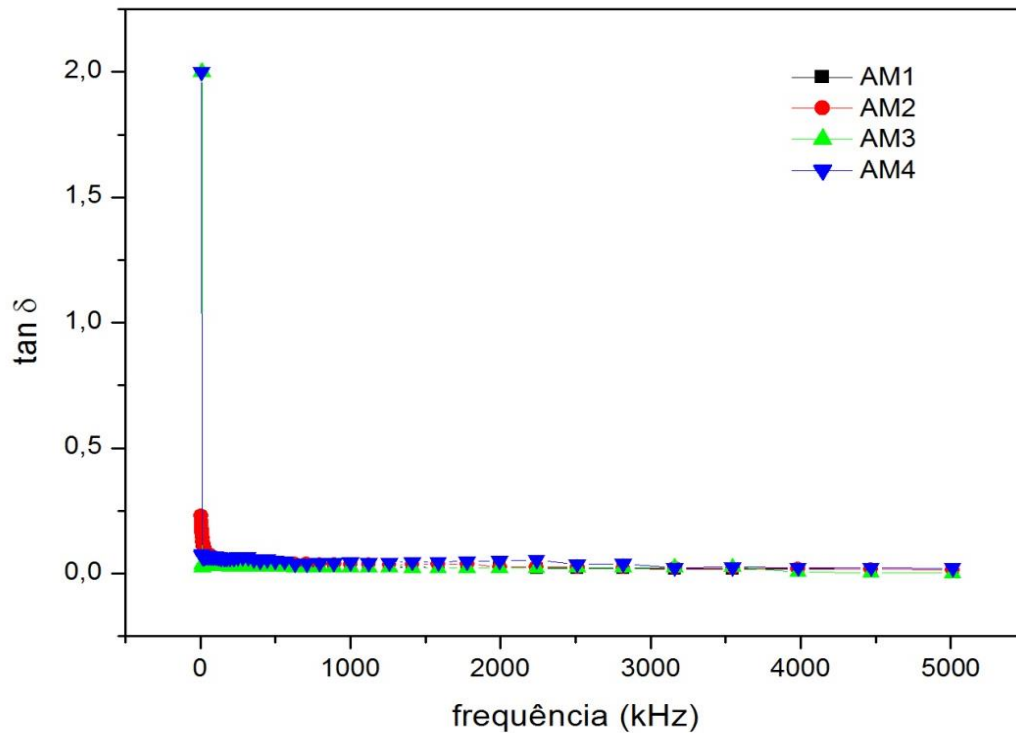


Fonte: Autoria própria.

A perda dielétrica depende de fatores como polaridade e condutividade do material, assim, com a variação da temperatura ou da frequência, há a variação entre a energia armazenada e a energia dissipada, e logo pode ser relacionada à permissividade do material.

Para ilustrar melhor os resultados da figura 26, serão mostrados os valores de perda dielétrica para diferentes frequências na tabela 8.

Figura 26 - Perda dielétrica em função da frequência na temperatura ambiente para amostras de obtidas por Tape Casting.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 8: Variação na perda dielétrica com o aumento da frequência.

Composição	Frequência (kHz)	$\tan \delta$
Am1	5	0,2024
	12,5	0,1325
	60	0,0649
	100	0,054
	500	0,0339
	1000	0,0327
	4000	0,0169

Am2	5	0,2302
	12,5	0,1418
	60	0,0736
	100	0,0613
	500	0,0408
	1000	0,0367
	4000	0,019
Am3	5	2
	12,5	0,0248
	60	0,0326
	100	0,031
	500	0,0259
	1000	0,023
	4000	0,0062
Am4	5	2
	12,5	0,0698
	60	0,0699
	100	0,0677
	500	0,0513
	1000	0,0445
	4000	0,0237

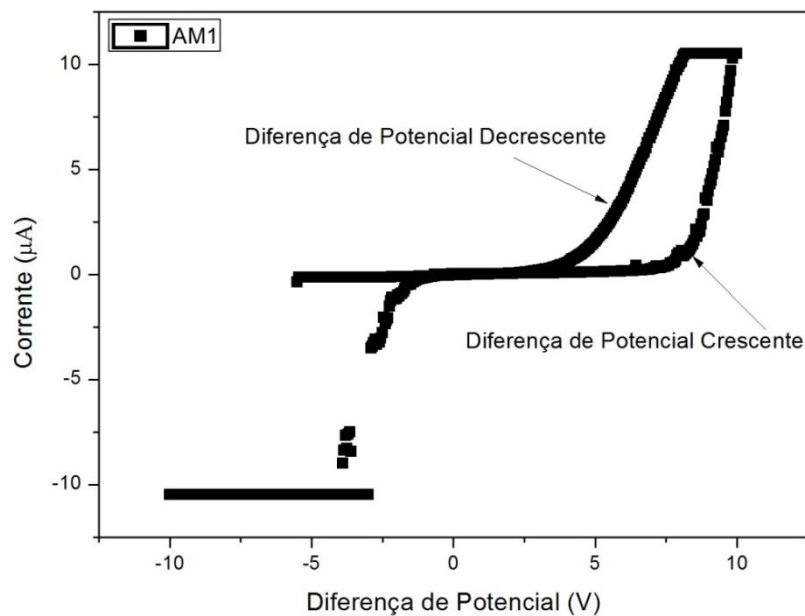
Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado nas figuras 27, 28, 29 e 30, quando o campo elétrico (V) é aumentado até a saturação, a corrente elétrica tem uma resposta atrasada. Assim, até certa diferença de potencial, a corrente elétrica é a mesma. Porém assim que se passa essa tensão até o ponto de saturação, a corrente varia bruscamente. E no momento em que o campo é diminuído, ocorre o mesmo fenômeno de atraso da corrente.

Esse fenômeno pode ser atribuído à histerese, tanto em polarização direta quanto reversa. Esses resultados podem ser associados ao efeito de comutação resistiva do material, podendo apresentar dois estados de resistência de acordo com a intensidade do

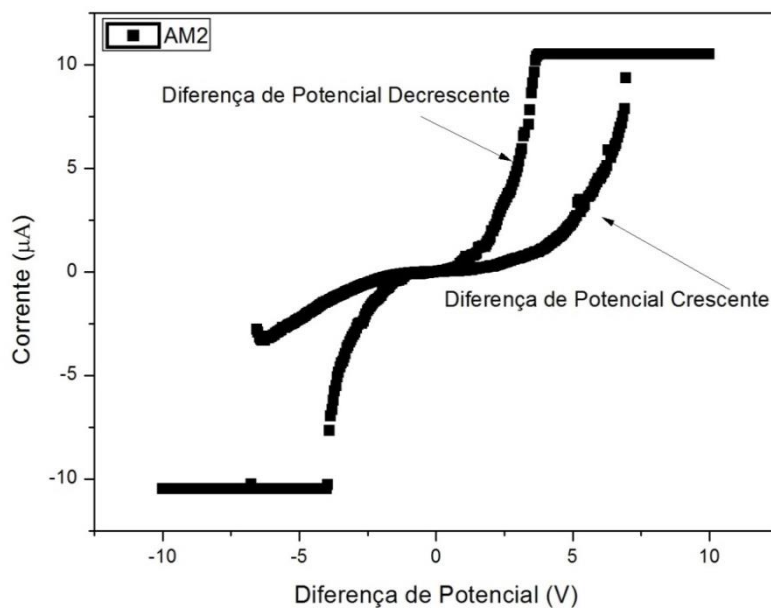
campo elétrico. Esse efeito também é diretamente relacionado aos contornos de grão, aquecimento do material e defeitos na microestrutura.

Figura 27 - Diferença de potencia por corrente na amostra 1.



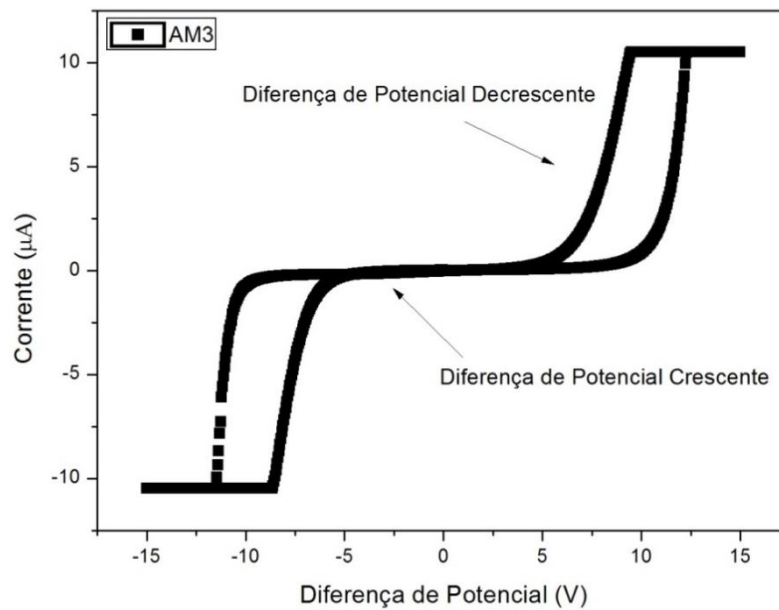
Fonte: Autoria própria.

Figura 28 - Diferença de potencia por corrente na amostra 2.



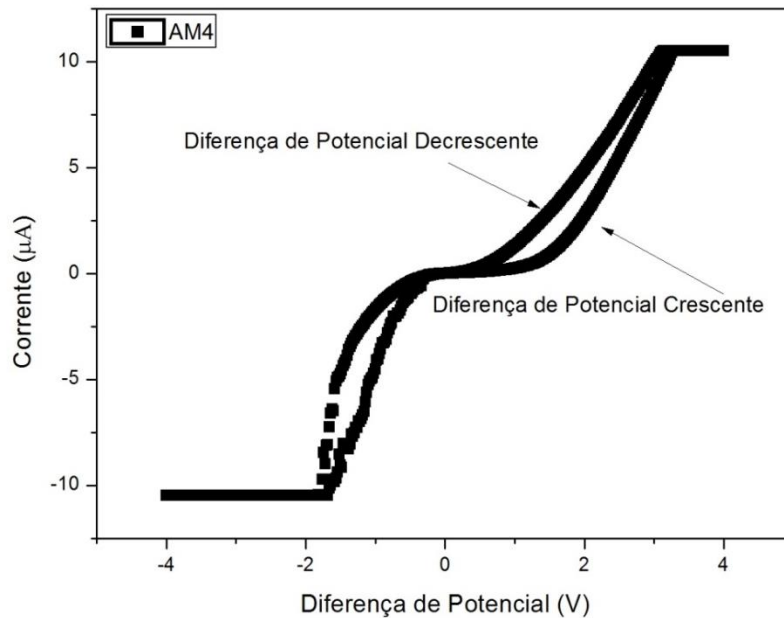
Fonte: Autoria própria.

Figura 29 - Diferença de potencia por corrente na amostra 3.



Fonte: Autoria própria.

Figura 30 - Diferença de potencia por corrente na amostra 4.



Fonte: Autoria própria.

Tomando como exemplo a amostra 3, com uma diferença de potencial crescente de 0 a aproximadamente 10 (V), a corrente permanece praticamente a mesma. No entanto, para a continuação do aumento do valor do campo em apenas 2,5 (V), a corrente elétrica tem um

aumento de aproximadamente 10 (μA). E então até chegar em 15 (V), a corrente se mantém a mesma. Agora, para a aplicação da força coerciva que fará com que o campo elétrico diminua, até aproximadamente 8 (V) a corrente elétrica se mantém intacta e a partir daí acompanha com uma queda brusca a diferença de potencial decrescente até aproximadamente 5 (V). Então se estabiliza novamente e o efeito se reinicia no sentido contrario.

Como mostrado nas figuras 27 e 28, das amostras 1 e 2, o “salto” que a corrente elétrica dá em certas diferenças de potenciais aponta as correntes de fuga, que são mostradas também nos gráficos de variação de campo elétrico por corrente.

6 CONCLUSÃO

Pelos resultados de caracterização elétrica do material, foi observado que para as amostras 3 e 4, dopadas com 8% e 12% de lantânio respectivamente, os valores encontrados de densidade da corrente elétrica, capacitância, perda dielétrica e permissividade foram bastante similares, conforme variação do campo elétrico e da frequência. Assim, como mostrado nas curvas de diferença de potencial, as amostras citadas inferem a baixas correntes de fuga. Essa característica leva a uma boa aplicação no campo de memórias resistivas, por não necessitar da armazenagem de cargas elétricas, e assim, levando a uma melhor eficiência de tempo e energia das memórias.

É notável também a mudança na microestrutura do óxido de cério pela dopagem com o óxido de lantânio, formando vacâncias de oxigênio que inferem diretamente nas características ópticas e elétricas do material, podendo novamente ser relacionada com o efeito de comutação resistiva encontrado nas amostras dopadas com 8% e 12% de lantânio.

Pelos resultados da difratometria de raios-x, os parâmetros de rede encontrados para as amostras obtidas pelo método HAM foram bastante semelhantes aos encontrados na literatura, mostrando as mesmas formações de fases.

Portanto a introdução do óxido de lantânio no óxido de cério, nas proporções estudadas, possibilita melhores características elétricas ao material.

REFERENCIAS

ALVARADO, S. F.; MATTINA, F.; BEDNORZ, J. G., Electroluminescence in SrTiO₃:Cr single-crystal nonvolatile memory cells, *Appl. Phys.*, 2007, 89, 85–9.

ANDERSSON, D.A.; SIMAK, S.I.; SKORODUMOVA, N.V.; ABRIKOSOV, I.A.; JOHANSSON, B.R., Optimization of ionic conductivity in doped ceria, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 103 (2006) 3518–3521.

AVILA, A.; ASOMOZA, R. *Solid-State Electron.* 2000, 44, 17.

BAEK, I.G.; LEE, M.S.; SEO, S.; LEE, M.J.; SEO, D.H.; SUH, D.S.; PARK, J.C.; KIM, H.S.; YOO, I.K.; CHUNG, U.I.; MOON, J.T., *Int. Electron Devices Meet. Tech. Dig.* (2004) 587.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E., *Journal of American Chemical Society*, 1938, 60, 309.

CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; De VICENTE, F.S.; FRABBRO, M.T.; SIU Li, M.; VARELA, J.A.; LONGO, E., *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 49 (2009) 35.

CERIUM: A guide to its role in chemical technology, *Library of Congress Catalog Card Number.* 92-93444 (1995)

DEUS, R. C., Study of photoluminescence and optical properties of CeO₂ nanoparticle modified with La by hydrothermal method assisted by microwave. 2013. 82 f. Dissertation (Master in Science) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

DIAS, T.; SOUZA, D. P. F., Placas cerâmicas obtidas por colagem de fita, *Revista Matéria*, v. 13, n. 3, pp. 448 – 461, 2008.

FASOL, G.; “Applied physics - nanowires: small is beautiful”., v. 280, p. 545-546, 1998.

GLEITER, H. Nanostructured materials: state of the art and perspectives. *Nanostructured Mater.*, v. 6, p. 3-14, 1995

GLEITER, H., Nanostructured materials: Basic Concepts and microstructure p 2000, Acta mater. 48, 1

GONÇALVES, I. G., PETTER, C. O., Teoria de Kubelka-Munk aplicada na indústria de minerais industriais: predição do teor de contaminantes em caolim, REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 60(3): 491-496, jul. set. 2007

GUPTA, S.A.; KUCHIBHATLAB, S.V.N.T. ; ENGELHARDB, M.H. ; SHUTTHANANDANB, V.; NACHIMUTHUB, P.; JIANGB, W.; SARAF L.V., THEVUTHASANB, S. S. ; PRASADA,C, Influence of samaria doping on the resistance of ceria thin films and its implications to the planar oxygen sensing devices, Sensors and Actuators B 139 (2009) 380–386.

HOTZA, D; GREIL, P.; Review: aqueous tape casting of ceramic powders, Materials Science and Engineering A202 (1995) 206-217.

HOTZA, D.; Colagem de Folhas Ceramicas, CERÂMICA 43 (283-284) 1997.

HU, J.; BRANZ, H. M.; CRANDALL, R. S.; WARD, S.; WANG, Q. Thin Solid Films 2003, 430, 249.

INABA, H.; SAGAWA, R.; HAYASHI, H.; KAWAMURA, K., “Molecular dynamics simulation of gadolinia-doped ceria”. Solid State Ionics., v. 122, p. 95-103, 1999.

KEAR, B. H.; COLAIZZI, W. E.; LIAO, S.-C. On the processing of nanocrystalline and nanocomposite ceramics. Scripta Mater., v. 44, p. 2065-2068, 2001.

KOMARNENI, S., LI, Q. H., RUSTUM, R., Microwave-Hydrothermal Processing for Synthesis of Layered and Network Phosphates, J. MATER. CHEM., 1994, 4(12), 1903-1906.

KOMARNENI, S., Nanophase materials by hydrothermal, microwave hydrothermal and microwave-solvothermal methods, CURRENT SCIENCE, VOL. 85, NO. 12, 25 DECEMBER, 2003.

LECOMBER, P. G.; OWEN, A. E.; SPEAR, W. E.; HAJTO, J.; SNELL, A. J.; CHOI, W. K.; ROSE, M. J.; REYNOLDS, S. J. Non-Cryst. Solids 1985,77-78, 1373.

LIEBER, C.M., “One-dimensional nanostructures: chemistry, physics & applications”, Solid State Commun., v. 107, p. 607-616, 1998.

MULLINS, D.R., OVERBURY, S.H., HUNTLEY, D.R., Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces, *Surface Science* 409 (1998) 307–319.

NONO, M. C. A. Compaction behavior study of powder composed by nanoparticles agglomerates and aggregates. *Materials Science Forum*, v. 530, p. 461- 466, 2006.

PFAU, A., SCHIERBAUM, K.D., GOPEL, W., The electronic structure of CeO₂ thin films: the influence of Rh surface dopants, *Chem. Mater.* 2003, 15, 378-382.

SANTOS, M.L., LIMA, R.C., RICCARDI, C.S., TRANQUILIN, R.L., BUENO, P.R., VARELA, J.A., LONGO, E., Preparation and characterization of ceria nanospheres by microwave-hydrothermal method, Universidade Estadual Paulista, Institute of Chemistry, *XMaterials Letters* 62 (2008) 4509–4511.

SANTOS, F. P.; GAMBIN, E.; ROCHA, R. M. Influência do Tamanho de Partícula no Processo de Colagem de Fitas de Alumina. 58 ° Congresso Brasileiro de Cerâmica, maio de 2014, Bento Gonçalves-RS.

SCHUBERT, D. A., DARGUSCH, R. A., RAITANO, J. B., CHAN, S. B., Cerium and yttrium oxide nanoparticles are neuroprotective, *Biochemical and Biophysical Research Communications* 342 (2006) 86–91.

SCZANCOSKI, J.C.; BOMIO, M. D. R.; CAVALCANTE, L.S.; JOYA, M.R.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; LI, M.S.; ANDRÉS, J. Morphology and blue photoluminescence emission of PbMoO₄ processed in conventional hydrothermal. *Journal of Chemistry Physics C*, 113, p. 5812-5822, 2009)

SOUZA, A. E. Fotoluminescência e Mecanismo de Crescimento em Titanatos Nanoestruturados / 154 f. : il. Tese (Doutorado)–Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2011.

TADOKORO, S. K. , MUCCILLO, E. N. S., Microestrutura e condutividade elétrica em Ce_{0,85}Y_{0,15-x}R_xO_{2-δ} (R=Pr, Tb), *Cerâmica* 53 (2007) 89-98.

TENNE, R.; MARGULIS, L.; GENUT, M.; HODES, G., “Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulfide”, *Nature.*, v. 360, p. 444-446, 1992.

TULLER, H. L. I., NOWICK, A. S., Defect Structures and electrical properties, *J. Electrochem. Soc.:* ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY February 1979

WANG, H.; ZHU, J. J.; ZHU, J. M.; LIAO, X. H.; XU, S.; DING, T.; CHEN, H. Y., Preparation of nanocrystalline ceria particles by sonochemical and microwave assisted heating methods. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2002, 4, (15), 3794-3799.

WASER, R.; AONO, M., Nanoionics-based resistive switching memories, *Nature Mater.*, 2007, 6, 833–40.

YANG, H.; YU, L.; SHEN, L.; WANG, L., "Preparation and luminescent properties of Eu³⁺-doped zinc sulfide nanocrystals". *Materials Letters*, v. 58, n. 7-8, p. 1172-1175, 2004.

YUPING, Z.; DONGLIANG, J.; GREIL, P., "Tape casting of aqueous Al₂O₃ slurries"; *Eur. Ceram. Soc.*, p. 1691 – 1698, 2000.

ZHOU, X. D.; HUEBNER, W.; ANDERSON, H. U., Processing of Nanometer-Scale CeO₂ Particles, *Chem. Mater.* 2003, 15, 378-382