

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**“JÚLIO DE MESQUITA FIHO”**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**  
**CAMPUS DE BAURU**

**WAGNER DIAS MACEDO JUNIOR**

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  SINTETIZADOS PELO**  
**MÉTODO HIDROTÉRMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS E DEPOSITADOS**  
**POR ELETROFORESE**

**PRESIDENTE PRUDENTE**  
**2015**

**WAGNER DIAS MACEDO JUNIOR**

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  SINTETIZADOS PELO  
MÉTODO HIDROTHERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS E DEPOSITADOS  
POR ELETROFORESE**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais, área de concentração Materiais Cerâmicos, sob a orientação do Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira.

**PRESIDENTE PRUDENTE  
2015**

Macedo Junior, Wagner Dias.

Caracterização de filmes de  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas e depositados por eletroforese / Wagner Dias Macedo Junior, 2015

60 f.

Orientador: Silvio Rainho Teixeira

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2015

1. Titanatos. 2. Nanopartículas. 3. Filmes. 4. Hidrotermalização. 5. Eletroforese. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
CAMPUS DE BAURUR  
FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURUR

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE WAGNER DIAS MACEDO JUNIOR, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURUR.**

Aos 28 dias do mês de agosto do ano de 2015, às 14:00 horas, no(a) Faculdade de Ciência e Tecnologia / Unesp Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente; Prof. Dr. CLAUDIO LUIZ CARVALHO do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira; Prof. Dr. ALDO ELOZO JOB do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de WAGNER DIAS MACEDO JUNIOR, intitulado "Caracterização de filmes de Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> sintetizados pelo método hidrotérmal assistido por micro-ondas e depositados por eletroforese". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

  
Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA

  
Prof. Dr. CLAUDIO LUIZ CARVALHO

  
Prof. Dr. ALDO ELOZO JOB

## RESUMO

Titanatos nanoparticulados vêm sendo exaustivamente estudados devido suas importantes características elétricas, eletromecânicas e eletrotérmicas, possuindo assim, uma grande aplicabilidade no ramo da microeletrônica. Os titanatos com estrutura *perovskita* ( $\text{ATiO}_3$ ) de alcalinos terrosos ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), por exemplo, são materiais cerâmicos de considerável importância tecnológica tendo em vista o comportamento ferroelétrico de muitas de suas composições. Este trabalho teve como objetivo investigar a microestrutura e analisar as propriedades ópticas e, principalmente, elétricas de filmes de soluções sólidas de titanatos de bário-estrôncio ( $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ ) com diferentes estequiometrias ( $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ,  $x = 0,00, 0,25, 0,50, 0,75$  e  $1,00$ ) afim de otimizar o material, obtendo uma boa fusão entre propriedades tanto do  $\text{BaTiO}_3$  quanto do  $\text{SrTiO}_3$ . Os pós de  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  foram sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas e os filmes produzidos por eletroforese. A formação dos filmes ocorreu em eletrodos paralelos, dispostos horizontalmente. A influência dos vários parâmetros de deposição (tipo de substrato, tensão aplicada, tempo de deposição e etc), na qualidade final dos filmes, foi estudada. Pastilhas do material também foram confeccionadas a fim de se obter o comportamento do material, quando este é apresentado na forma de *bulk*. Os pós e os filmes foram, inicialmente, caracterizados por difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, UV-Vis, emissão fotoluminescente, análise de impedância e análise termodiferencial (termogravimetria e calorimetria exploratória) para o estudo da formação de fase, cristalinidade, microestrutura, resposta óptica e dielétrica. Tratamentos térmicos também foram realizados nos filmes e pastilhas, para melhorias na densidade (eliminação de porosidade). O método hidrotermal se mostrou uma rota de síntese viável e econômica para obtenção das cerâmicas eletrônicas, e a técnica de eletroforese se mostrou eficiente na produção de filmes. As fases em questão foram reproduzidas, atingindo

MACEDO Jr, W. D. **Caracterização de filmes de  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas e depositados por eletroforese.** 2015. 60f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais). – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2015.

um material com alta cristalinidade e constante dielétrica e tangente de perdas que atingem valores máximos e mínimos de 800 e 0,025.

**Palavras Chave:** Titanatos, Nanopartículas, Filmes, Hidrotermalização, Eletroforese.

## ABSTRACT

Titanate nanoparticles have been extensively studied because of their important electrical, electromechanical and electrothermal characteristics, thus having a large applicability in the field of microelectronics. Titanates with perovskite structure ( $\text{ATiO}_3$ ) alkaline earth ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), for example, are ceramic materials of considerable technological importance in view of the ferroelectric behavior of many of their compositions. This dissertation aims to investigate and analyze the microstructure and optical properties, mainly electrical, of film solid solutions of barium-strontium titanate ( $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ ) with different stoichiometries ( $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ,  $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$  and  $1$ ) in order to optimize the material, getting a great fusion of both the properties of  $\text{BaTiO}_3$  as  $\text{SrTiO}_3$ . Powders of  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  are synthesized by the hydrothermal method assisted by microwave and films produced by electrophoresis. The formation of the films occur in parallel electrodes, arranged horizontally. The influence of various deposition parameters (substrate, applied voltage, deposition time, etc.), in the final quality of the films were studied. Pellets of the material are also made to obtain the behavior of the material when it is presented in the form of bulk. The powders and films were initially characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, UV-Vis, photoluminescence emission, impedance analysis and thermal differential analysis for the study of phase formation, crystallinity, microstructure, dielectric and optical response. Thermal treatments were also performed in films and pellets, to improvements in density (densification). The hydrothermal method proved a viable and economical route of synthesis to obtain the electronic ceramics, the technique of electrophoresis showed efficient at producing films. Phases in question were played, reaching a material with high crystallinity and dielectric constant and loss tangente (800 and 0.025).

**Key words:** Titanates, Nanoparticles, Films, Hydrothermalization, Electrophoresis.

## SUMÁRIO

|                                                                                        |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Introdução .....</b>                                                             | <b>09</b> |
| 1.1.Importância e Aplicabilidade das Cerâmicas Eletrônicas .....                       | 09        |
| 1.2. Objetivos do Trabalho.....                                                        | 11        |
| 1.3. Descrição dos Capítulos .....                                                     | 12        |
| <b>2. Desenvolvimento Teórico .....</b>                                                | <b>13</b> |
| 2.1. Características Estruturais .....                                                 | 13        |
| 2.1.1. <i>Estrutura do Tipo Perovskita (<math>ABX_3</math>)</i> .....                  | 13        |
| 2.1.2. <i>A Classe dos Titanatos (<math>ATiO_3</math>)</i> .....                       | 18        |
| 2.2. Materiais de Estudo - Especificações.....                                         | 18        |
| 2.2.1. <i>Titanato de Bário (<math>BaTiO_3</math> - BT)</i> .....                      | 18        |
| 2.2.2. <i>Titanato de Estrôncio (<math>SrTiO_3</math> - ST)</i> .....                  | 23        |
| 2.2.3. <i>Titanato de Bário-Estrôncio (<math>Ba_xSr_{1-x}TiO_3</math> - BST)</i> ..... | 24        |
| 2.3. Métodos de Síntese e Processamento.....                                           | 24        |
| 2.3.1. <i>Hidrotermalização Assistida por Micro-ondas (MAH)</i> .....                  | 24        |
| 2.3.2. <i>Produção de Filmes: Eletroforese</i> .....                                   | 25        |
| <b>3. Materiais e Métodos .....</b>                                                    | <b>30</b> |
| 3.1. Síntese das Nanopartículas (MAH).....                                             | 30        |
| 3.2. Tratamentos e Densificação .....                                                  | 31        |
| 3.2.1. <i>Tratamento Ácido e Térmico</i> .....                                         | 33        |
| 3.2.2. <i>Densificação</i> .....                                                       | 33        |
| 3.3. Caracterizações .....                                                             | 34        |
| <b>4. Resultados e Discussão .....</b>                                                 | <b>34</b> |
| 4.1. Caracterização Estrutural e Morfológica .....                                     | 37        |
| 4.2. Caracterização Térmica.....                                                       | 37        |

MACEDO Jr, W. D. **Caracterização de filmes de  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas e depositados por eletroforese.** 2015. 60f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais). – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2015.

|                                                              |           |
|--------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.3. Características Gerais – Deposição Eletroforética ..... | 42        |
| 4.4. Caracterização Óptica .....                             | 45        |
| 4.5. Caracterização Elétrica.....                            | 51        |
| <b>5. Conclusões .....</b>                                   | <b>56</b> |
| <b>6. Referências Bibliográficas .....</b>                   | <b>57</b> |

# Capítulo 1

## 1. Introdução

### 1.1. Importância e Aplicabilidade das Cerâmicas Eletrônicas

Desde os primórdios da humanidade os materiais cerâmicos são muito utilizados em decorrência de suas propriedades mecânicas e disponibilidade natural que divergem bastante dos materiais metálicos e poliméricos. Evoluções tecnológicas permitiram o desenvolvimento das aplicações de tais características e trouxeram consigo a confecção de diversos objetos úteis como urnas de argila, porcelanas refinadas, materiais para a construção civil e vitrocerâmicos.

Após o *boom* científico do século XX, uma nova gama de propriedades das cerâmicas começou a ser estudada, a evolução da teoria de condutividade clássica dos materiais para a condução por bandas de energia impulsionou este estudo e modificou o foco de aplicabilidade das propriedades mecânicas e térmicas para as propriedades elétricas, magnéticas e ópticas. Atualmente, por exemplo, é sabido que a alta constante dielétrica de cerâmicas avançadas nos permite construir dispositivos eletrônicos cada vez menores como computadores, celulares, ferramentas industriais, *notebooks*, dentre outros aparatos gradualmente mais compactos. Na **Tabela 1.0** é apresentada uma breve cronologia de desenvolvimentos notáveis na área das cerâmicas (brancas e vermelhas) e vidros.

O início da Segunda Guerra mundial trouxe consigo, além de medo, insegurança política e decadência moral, grandes desenvolvimentos e, principalmente, grandes investimentos em pesquisa em ciência, engenharia e tecnologia de materiais. As três grandes áreas mais favorecidas com estes investimentos foram: a engenharia mecânica (com construções de maquinários bélicos, e monstrosidades mecânicas como o grande couraçado *Bismarck*), a física de partículas (com avanços teóricos em estudos de física nuclear, com o futuro desenvolvimento das bombas atômicas), e a tecnologia de materiais (com o desenvolvimento de capacitores de alta energia, capacitores cerâmicos multi-camadas, chamados MLCC's – do inglês, *MultiLayer Ceramic Capacitors* – dentre outros (CHIANG, 1997)). O que mostra como a humanidade consegue evoluir economicamente, moralmente e tecnologicamente a partir de situações instáveis, de risco iminente.

**Tabela 1.0** – Linha do tempo de desenvolvimentos selecionados na área de cerâmicas e vidros (CERAMICS.ORG, adaptado).

| <b>Período</b>          | <b>Desenvolvimento</b>                                                                                                                                              |
|-------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>24.000 A.C.</b>      | Figurinos cerâmicos utilizados em propósitos cerimoniais.                                                                                                           |
| <b>14.000 A.C.</b>      | Primeiras telhas feitas na Mesopotâmia e Índia.                                                                                                                     |
| <b>9000-10.000 A.C.</b> | Início da confecção em larga escala de potes, vasilhas e vasos.                                                                                                     |
| <b>5000-8000 A.C.</b>   | Os vidros são descobertos no Egito.                                                                                                                                 |
| <b>1500 A.C.</b>        | Primeiros objetos feitos de vidro (produção e moldagem).                                                                                                            |
| <b>1550</b>             | Refratores sintéticos (resistentes à temperatura) em fornos usados para produzir e tratar metais, vidros, cerâmicas e cimentos.                                     |
| <b>1850</b>             | Isolantes elétricos de porcelana.<br>Bulbo de lâmpadas incandescentes.                                                                                              |
| <b>1920</b>             | Porcelanas de alta resistência produzidas com quartzo enriquecido, para aplicações isolantes.<br>Velas de ignição de alumina.<br>Janelas de vidros para automóveis. |
| <b>1940</b>             | Capacitores e ferritas magnéticas.                                                                                                                                  |
| <b>1960</b>             | Isolantes de alumina para voltagens superiores à 220 kV.<br>Aplicação de carbeto e nitreto. Uso de varistores.                                                      |
| <b>1970</b>             | Introdução de substratos cerâmicos celulares de alto desempenho para conversores catalíticos e filtros particulares para motores a diesel.                          |
| <b>1980</b>             | Supercondutores de alta temperatura (cerâmicas “YBCO”, baseadas em Ítrio, Bário, Cobre e Oxigênio).                                                                 |
| <b>Atual</b>            | Novas rotas de síntese. Produção de compósitos cerâmicos. Aprimoramento de vitrocerâmicos.                                                                          |

Foi nesta onda de investimentos científicos que um dos principais materiais **ferroelétricos** e, não por acaso, um dos objetos de pesquisa deste trabalho, foi descoberto e

desenvolvido. O titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ , BT), descoberto na década de 40, era aplicado em diversos dispositivos eletrônicos por possuir elevada constante dielétrica (de 800 a 5000 para o *bulk* não poroso (CHIANG, 1997)). Sua mais notável aplicação foi nas baterias dos mais novos navios de guerra, os chamados *U-Boats* (do alemão, *U-Boot*, ou *Unterseeboot*, nome inicial dos submarinos), onde era utilizado como dielétrico em capacitores de alta energia (**Figura 1.0**).



**Figura 1.0** – Carcaça do *U-Boat* (à esquerda), o navio de guerra alemão aprimorado pelos estadunidenses devido à descoberta do Titanato de Bário e das baterias da XXI geração, para os *electro-boats* (à direita).

Apesar das centenas de milhares de novas tecnologias e descobertas na área de materiais, ainda há muito que se descobrir, aprimorar ou adaptar. São inúmeras as dificuldades em densificação de cerâmicas, em diminuir gastos de síntese ou em melhorar características notáveis, como reduções na tangente de perdas. Ainda para o titanato de bário, por exemplo, não se sabe o motivo da existência de polarizações remanescentes em sua estrutura, mesmo no seu regime paraelétrico (NUNES, 2009). Outra grande dificuldade encontrada é a inexistência de um catálogo exato de quais propriedades influenciam a constante dielétrica (e as demais propriedades elétricas) de um dielétrico cerâmico clássico. Sabemos que a densidade, a espessura de filmes ou de *bulks*, o tamanho dos cristalitos constituintes, dentre outras características, devem ser observadas, porém isto ainda não está claro. Esta classe de materiais foi estudada, e suas propriedades elétricas foram relevadas com base na estrutura, morfologia e conformação, resultantes da síntese e do processamento adotado.

## 1.2. Objetivos do Trabalho

Tem-se como principal objetivo sintetizar os nanopós de BST em diferentes estequiometrias e depositá-los em forma de filme, fazendo a junção entre as técnicas MAH e EPD e, finalmente, analisar as propriedades do material final, confirmando a eficácia dos métodos. Podemos subdividir esse objetivo em:

- Sintetizar nanopós de  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  (BST) pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.
- Depositar filmes de BST por eletroforese e otimizar os parâmetros de deposição com o intuito de obter filmes com melhores estruturas.
- Realizar caracterizações de microestrutura, de propriedades térmicas, ópticas e elétricas dos pós e filmes obtidos.
- Obter argumentos plausíveis quanto à influência da diferença de estequiometria, e das características estruturais dos filmes, nas propriedades do BST.

OBS: Para uma melhor investigação das propriedades elétricas do material estudado, também foram confeccionadas pastilhas, como descrito nos capítulos subsequentes.

### 1.3. Descrição dos Capítulos

O próximo capítulo (**Desenvolvimento Teórico**) apresentará o Estado da Arte que fundará as discussões e conclusões realizadas, começando pela apresentação da estrutura, da contextualização histórica e das propriedades dos materiais estudados e, posteriormente, seguirá com definições e características dos métodos de síntese e produção de filme adotado. No capítulo 3, será apresentado o roteiro experimental do trabalho com as técnicas, instrumentos e caracterizações utilizadas. Finalmente, nos últimos capítulos, os resultados, discussões e conclusões, além das referências bibliográficas consultadas.

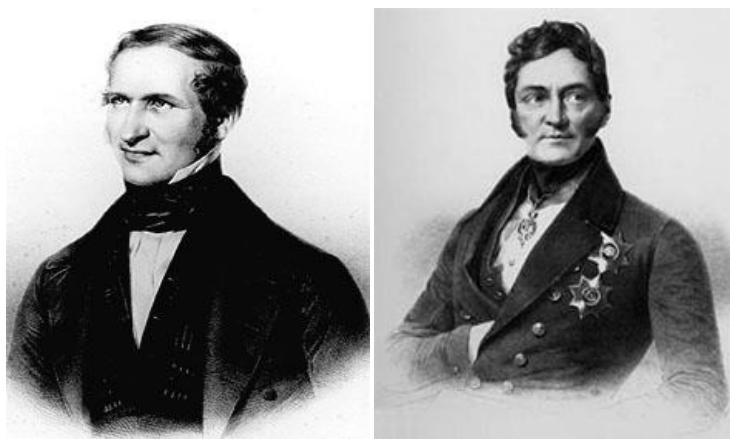
## Capítulo 2

### 2. Desenvolvimento Teórico

#### 2.1. Características Estruturais

##### 2.1.1. Estrutura do Tipo Perovskita ( $\text{ABX}_3$ )

Historicamente, na época do grande avanço das sociedades científicas e, particularmente, dos mineralogistas do século XVIII e XIX, o nome *perovskita* se referia apenas a um tipo específico de mineral, descoberto e assim denominado por Gustav Rose (1798-1873) em 1839, para amostras retiradas dos Montes Urais, na Rússia. O nome desta classe de minerais foi dado em forma de homenagem, em referência ao famoso mineralogista *Count* Lev Aleksevich von Perovski (1792-1856), secretário do interior russo em 1842 (**Figura 2.1**) (MOREIRA, 2010).



**Figura 2.1** – Gustav Rose (à esquerda) e *Count* Lev Aleksevich von Perovski (à direita), famosos mineralogistas do século XIX.

Estas amostras eram constituídas, principalmente, de titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), relativamente raro na crosta terrestre (a verificação da composição química deste novo minério (**Figura 2.2**), foi relatada posteriormente à sua descoberta, por resultados de análises reacionais e difratometria de raios-X). Futuramente, com os incríveis avanços tecnológicos do século XX, constatou-se que a estrutura do  $\text{CaTiO}_3$  era comum para um grande número de

materiais. Número tão extenso que foi necessária a criação de um novo tipo de classe de estruturas, a classe das *perovskitas*.



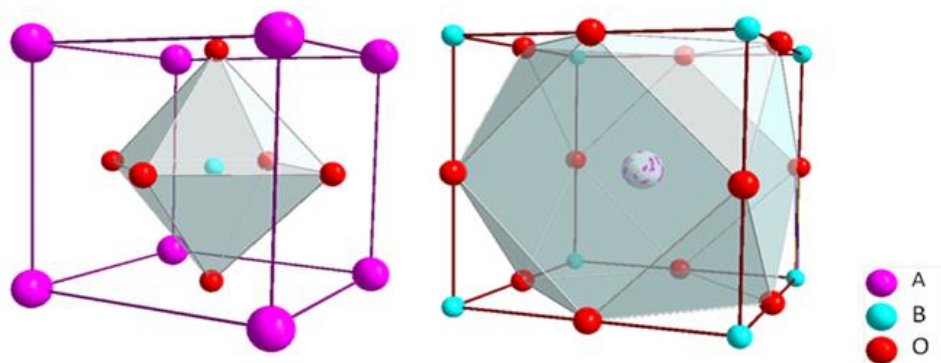
**Figura 2.2** – À esquerda: Titanato de Cálcio (Cúbico), denominado *perovskita*. À direita: Catálogo da espécie feito por Gustav Rose (WRIGHTS ROCK S.).

Os materiais cerâmicos, e também podemos considerar aqui a maior parte dos minérios, são caracterizados por átomos que permanecem unidos devido, predominantemente, à ligação primária do tipo iônica. Um dos grupos de estruturas que os químicos classificam como característica de materiais cerâmicos é a classe do tipo  $A_mB_nX_p$ , onde A e B são cátions (qualquer íon de carga positiva), X representa o ânion (qualquer íon de carga negativa – obviamente, necessário para a neutralidade da estrutura), e  $m$ ,  $n$  e  $p$  são os índices estequiométricos. A classe das *perovskitas* é um caso especial desta estrutura  $A_mB_nX_p$ , ela refere-se à forma mais comum para os índices  $m$ ,  $n$  e  $p$  encontrada na natureza (1, 1 e 3 respectivamente), adquirindo a fórmula geral:  $\text{ABX}_3$ . Outra forma estequiométrica, por exemplo, um pouco menos comum na natureza (ao menos se comparada à estrutura *perovskita*), é a  $\text{AB}_2\text{X}_4$ , denominada estrutura do tipo *espinélio*, também referente a um tipo específico de mineral (neste caso, sua designação provavelmente não foi relacionada a nenhuma homenagem, acredita-se que seu nome derive do latim: *spina*, que significa espinha, em alusão à forma dos cristais mais finos do principal membro desta classe, o Óxido de Alumínio e Magnésio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )) (CALLISTER, 2007).

A estrutura  $\text{ABX}_3$  apresenta um empacotamento atômico, em relação ao ânion, do tipo CFC (cúbica de face centrada), onde os átomos do cátion A estão localizados nos vértices da célula unitária, os do ânion X estão em cada face da mesma célula e, finalmente, os do cátion B, geralmente menores, estão localizados no centro da estrutura. Outra classe também especial, desta vez um caso particular de *perovskita*, é a classe  $\text{ABO}_3$ , onde os membros são preferencialmente chamados de *óxidos perovskitas*. Alguns exemplos desta classe são:

$\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{SrSnO}_3$  e  $\text{LaGaO}_3$  (comumente simplificados como BTO (ou BT), SZO (ou SZ), SSO (ou SS) e LGO (ou LG)).

Podemos facilmente identificar a estrutura  $\text{ABX}_3$  (e consequentemente a  $\text{ABO}_3$ ), por meio dos *clusters* que são formados. Denomina-se *cluster* (do inglês, “grupo”, “cacho” ou “aglomerado”), como uma porção espacial de átomos iguais, presentes em uma estrutura simétrica, que possuem números de coordenação também iguais. Neste caso, os cátions A e B, e o ânion X, apresentam número de coordenação 12, 6 e 6, respectivamente. Portanto são verificados os *clusters* octaédricos (X como vértice e B como centro) e cubo-octaédricos (X como vértice e A como centro). Esta estrutura (e a representação destes *clusters*), para os *óxidos perovskitas*, está apresentada na **Figura 2.3**.



**Figura 2.3** – Esquema espacial da estrutura  $\text{ABO}_3$ . À esquerda, o *cluster*  $\text{BO}_6$  (octaédrico), e à direita o *cluster*  $\text{AO}_{12}$  (cubo-octaédrico) (SOUZA, 2011).

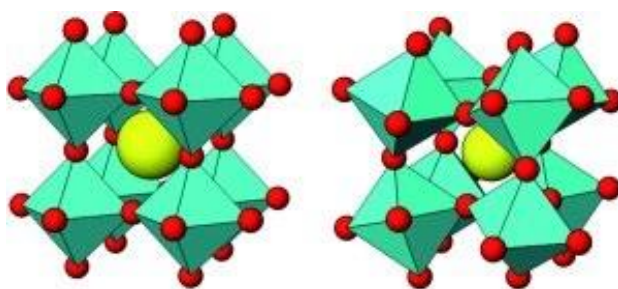
Por que materiais com estrutura do tipo *perovskita* possuem características consideradas como interessantes? Evidentemente, a sua simetria singular, e o modo como as forças estão distribuídas em seu interior, levam a estas propriedades interessantes (ferroeletricidade, piezoeletricidade e etc), principalmente as relacionadas ao caráter elétrico da amostra (estrutura que propicia o aparecimento de dipolos moleculares). Mas também, por ser considerada uma distribuição espacial atômica relativamente complexa, e apresentar um grau de empacotamento elevado (em torno de 0,74), esta estrutura, ao contrário do que se pode imaginar, favorece a acomodação de uma grande quantidade de defeitos, provocando distorções na rede periódica que podem ser geradas por deslocamentos atômicos, rompimentos de simetria, torções sobre ligações, vacâncias iônicas (como será apresentado, um dos responsáveis pelas diferenças observadas nas características elétricas de pós e filmes de titanatos), ou ainda, por uma mudança de coordenação local. Estes defeitos podem

valorizar ou promover algumas propriedades, como a fotoluminescência (LONGO, 2004; LONGO, 2007; LONGO, 2010; SOUZA, 2011).

Logo, não apenas o tamanho ou o tipo de estrutura influenciam nas propriedades dos materiais, mas também a quantidade de defeitos intrínsecos da amostra (em materiais metálicos, por exemplo, considerados estruturalmente mais simples e com menor chance de acomodação de defeitos, é encontrado um número de vacâncias naturais da ordem de  $10^{23}$  lacunas por metro cúbico, a elevadas temperaturas (CALLISTER, 2007), o que mostra como é corriqueira a existência destes defeitos). Esta dependência entre propriedades e tamanho de estrutura, tipo de estrutura e quantidade de defeitos encontrados, justifica a diferença entre as características de materiais quimicamente iguais, quando sintetizados por métodos diferentes.

Um dos modos para estimar o grau de distorção de uma amostra do tipo *perovskita*, e assim, também estimar novos tipos de defeitos, é realizar o cálculo do fator de tolerância, que leva em conta os raios iônicos dos elementos em questão e algumas considerações geométricas. Uma equação que simplifica este método é apresentada na **Equação (2.1)** (onde  $r_a$ ,  $r_b$ ,  $r_o$  e  $t$  são os raios iônicos dos átomos A, B e O, e o fator de tolerância, respectivamente). A estrutura *perovskita* cúbica ideal acontece para fatores de tolerância iguais à unidade (SOUZA, 2009). Um exemplo de rede *perovskita* com distorções locais é mostrado na **Figura 2.4**.

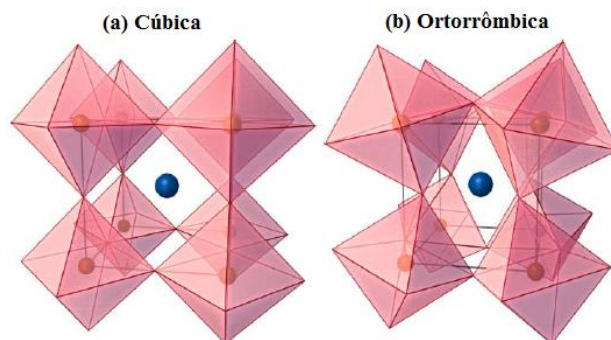
$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(r_a + r_o)}{(r_b + r_o)} \quad (2.1)$$



**Figura 2.4** – Comparação entre uma estrutura do tipo *perovskita* cúbica ideal ( $t = 1$ ) e com defeitos locais ( $t \neq 1$ ). As estruturas em verde representam os *clusters* octaédricos ( $\text{BO}_6$  ou  $\text{BX}_6$ ).

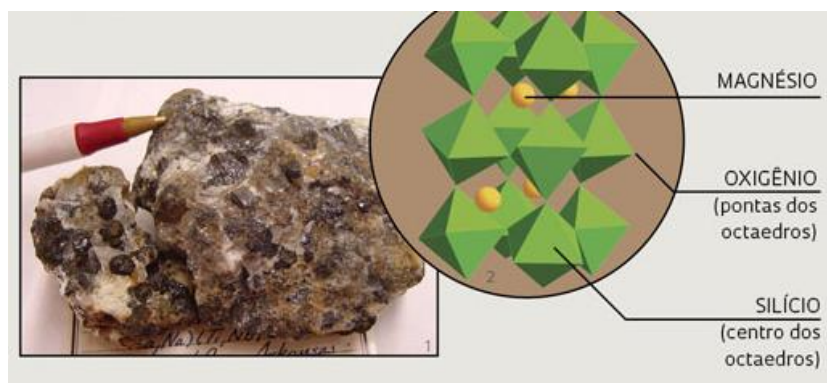
Podem existir ainda estruturas da classe *perovskita* para todos os sistemas cristalinos (com menor frequência para o sistema hexagonal), e estas apresentam distorções relacionadas aos raios iônicos (como na equação (2.1)) e aos parâmetros de rede do sistema. Por exemplo,

para fatores de tolerância maiores do que a unidade as distorções (em relação a uma célula cúbica) fazem com que a estrutura se aproxime da forma da *perovskita* para um sistema cristalino ortorrômbico, como aparece na **Figura 2.5**.



**Figura 2.5** – Comparação entre uma estrutura do tipo *perovskita* para um sistema cúbico ideal ( $t = 1$ ) **(a)** e para um sistema ortorrômbico ideal ( $t > 1$ ) **(b)**. As estruturas avermelhadas também representam os *clusters* octaédricos ( $\text{BO}_6$  ou  $\text{BX}_6$ ).

Existem várias formas de induzir estas distorções, resultando em propriedades ainda mais diferentes (como altíssimos valores de estabilidade química e térmica). Uma destas formas é submeter estas estruturas a altas temperaturas e pressões (forçar uma transição de fase). É o que acontece naturalmente com o Óxido de Magnésio e Silício ( $\text{MgSiO}_3$ ). Minério abundante no interior do manto superior da Terra (**Figura 2.6**), onde os pesquisadores conseguem estimar as pressões do interior do planeta, e os mecanismos de formações rochosas sub-litosféricas, com base em cálculos de distorções destas *perovskitas* (WENTZCOVITCH, 1993).

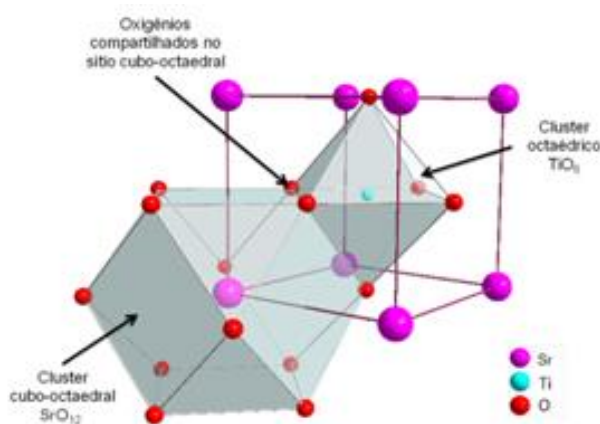


**Figura 2.6** –  $\text{MgSiO}_3$ , encontrado no interior da crosta terrestre (P. FAPESP (1), 2012).

Na seção seguinte será apresentada a estrutura do tipo *óxido perovskita* dos titanatos aqui estudados.

### 2.1.2. A Classe dos Titanatos ( $ATiO_3$ )

A classe dos titanatos aqui referida é, na realidade, uma subclasse dos óxidos do tipo *perovskita*, onde B é representado pelo metal de transição Ti, possuindo valência 4+. Desta forma, vários cátions 2+ podem se alojar nesta estrutura  $ATiO_3$  para o balanceamento de cargas (número de oxidação mais comum do oxigênio: 2-). Mas, com o uso da equação (2.1), podemos prever a estabilidade da estrutura formada. Neste caso, algumas das situações mais estáveis para esta composição é aquela onde A é representado por um cátion da família dos alcalinos terrosos ( $A = Be, Mg, Ca, Sr, Ba \dots$ ). Destas ainda, as configurações mais estáveis são as referentes aos titanatos de cálcio ( $CaTiO_3$  – CT – o mesmo descoberto por G. Rose), estrôncio ( $SrTiO_3$  – ST (**Figura 2.7**)) e bário ( $BaTiO_3$  – BT). Os átomos do sítio A também podem ser considerados como os *modificadores de rede* da estrutura.

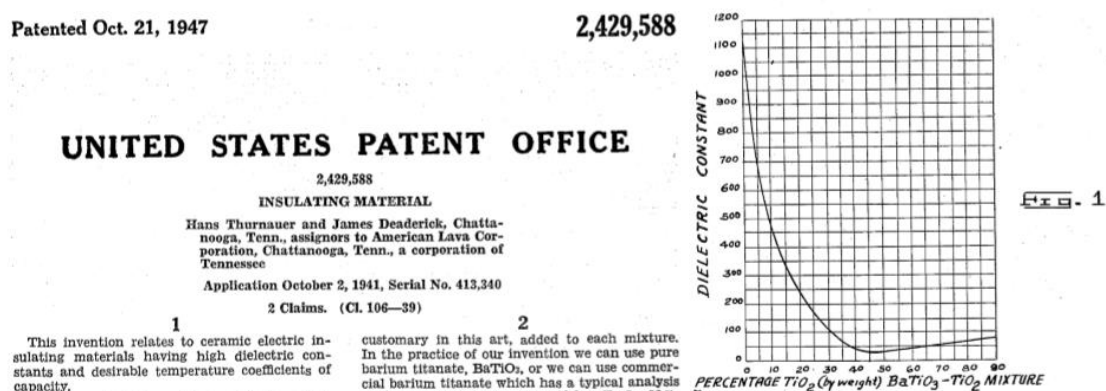


**Figura 2.7** – Estrutura do tipo *perovskita* para o ST (célula unitária cúbica). Aqui são mostrados os *clusters*  $TiO_6$  (octaédrico) e  $SrO_{12}$  (cubo-octaédrico) para uma única célula unitária (SOUZA, 2011).

## 2.2. Materiais de Estudo

### 2.2.1. Titanato de Bário ( $BaTiO_3$ - BT)

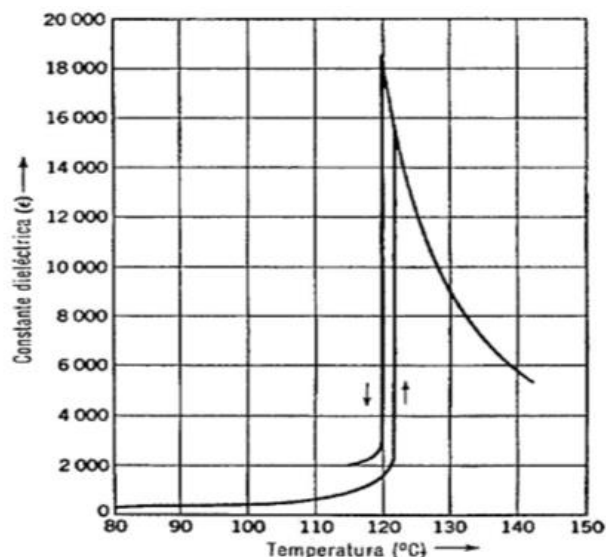
Principal material ferroelétrico, e até 60 anos após o seu descobrimento (1941, nos Estados Unidos, Japão e Rússia – muito devido à grande injeção de dinheiro feito pelos países durante a Segunda Guerra Mundial), o mais importante e mais utilizado capacitor multi camadas. A patente do material foi atribuída aos estadunidenses H. Thurnauer e J. Deaderick, contudo, o fenômeno ferroelétrico apenas foi descrito em 1945 e patenteado em 1947 (**Figura 2.8**). Especula-se que os alemães não conseguiram identificar o BT devido às polarizações de cargas espaciais (*space charge polarization*), decorrente do método de extração do  $\text{TiO}_2$  (os EUA aplicaram o BT bem antes principalmente em navios de transportes e de guerra, como mencionado acima. A Alemanha apenas teve acesso ao material após o término da guerra). Com estrutura do tipo *perovskita*, prevista desde 1926 por V. M. Goldschmidt, a partir de princípios fundamentais de química e cristalografia, o BT firmou a possibilidade da existência de ferroeletricidade em simples óxidos (RANDALL, 1990).



**Figura 2.8** – Patente da descoberta (americana) da alta constante dielétrica do BT, pelos estadunidenses H. Thurnauer e J. Deaderick (*à esquerda*). Gráfico original da constante dielétrica do material, de acordo com a porcentagem de solução sólida (*à direita*) (USA, PO, 1947).

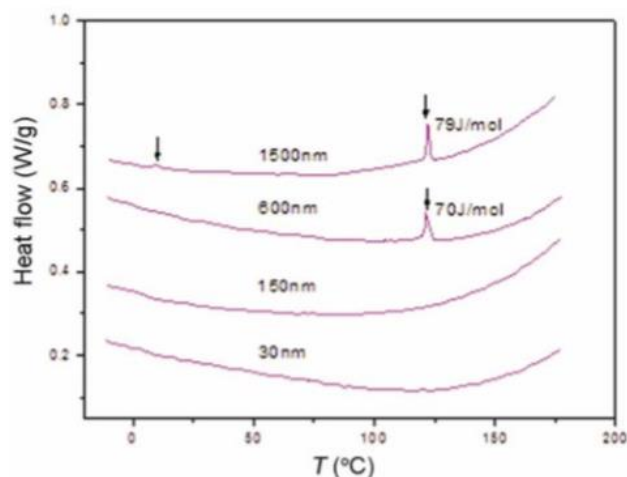
As transições de fase do material só foram registradas plenamente em 1949 por H. F. Kay e P. Vousden, são elas: Romboédrico (grupo espacial  $R3m$ ) para Ortorrômico ( $Bmm2$ ) em  $-90^\circ\text{C}$  [transição ferroelétrica-ferroelétrica]; Ortorrômico para Tetragonal ( $P4mm$ ) em  $5^\circ\text{C}$  [transição ferroelétrica-ferroelétrica]; e Tetragonal para Cúbico ( $Pm3m$ ) em  $120^\circ\text{C}$  [transição ferroelétrica-paraelétrica] (denominamos esta última de temperatura de *Curie-Weiss*, ou somente temperatura de *Curie*), onde o material permanece nesta fase até sua fusão (RANDALL, 1990).

Na **Figura 2.9**, é apresentado um gráfico que ilustra a tão conhecida transição ferroelétrica-paraelétrica do titanato de bário, o que exemplifica a Lei de *Curie-Weiss*: Diminuição hiperbólica da constante dielétrica de materiais acima da temperatura de *Curie*. Aqueles que vão contra esta lei apresentam características as quais são denominadas anomalias dielétricas.



**Figura 2.9** – Curva do comportamento da constante dielétrica do titanato de bário em relação à variação de temperatura (aquecimento e resfriamento), exemplificando a Lei de *Curie-Weiss* (NUNES, 2009).

Existem também alguns fenômenos curiosos ou, ao menos, intrigantes associados ao titanato de bário. (1) Apesar de sua transição ferroelétrica-paraelétrica em 120°C, existem evidências experimentais do aparecimento de dipolos elétricos localizados na estrutura do cristal, o que, atualmente, não possui uma explicação definitiva. (2) Ainda nesta transição, há um anormal encolhimento volumétrico (*shrinkage*), aumentando a densidade do material. (3) A temperatura de *Curie* decresce com a diminuição do tamanho de grão. (4) Para grãos muito pequenos, os picos exotérmicos de transição não aparecem (em análises de calorimetria diferencial (DSC)), o que é mostrado na **Figura 2.10**, e verificado nas caracterizações térmicas efetuadas neste trabalho.



**Figura 2.10** – Fluxo de calor de amostras de BT com diferentes tamanhos de partículas (XIAO, 2011).

Além disso, existe outro interessante fenômeno relatado: A relaxação *Debye* (define-se relaxação como o atraso da resposta de um sistema devido à variação das forças sob o qual está sujeito. A relaxação *Debye* é a clássica característica resposta do dielétrico perfeito a um campo elétrico oscilante), característica apresentada por amostras com tamanho de grão menores do que 300 nm em frequências próximas do GHz em temperaturas abaixo da fase paraelétrica. Este fenômeno é atribuído às movimentações de domínios ferroelétricos (NUNES, 2009).

O decaimento da temperatura de *Curie* com o tamanho das partículas também está relacionado à baixa permissividade das fronteiras de grãos. É importante mencionar que, também com a diminuição do tamanho de grão (em torno de 90 nm), existe uma redução do caráter não linear (aparentemente o material deixa de se comportar como um paraelétrico clássico e apresenta características dielétricas), não respondendo a variações de campo elétrico, macroscopicamente falando (*non-switching behavior*). É proposto que estas características são resultantes das polarizações congeladas, resultantes da grande quantidade de fronteiras de grão e de defeitos de carga (estas “polarizações congeladas”, provavelmente, são as mesmas que aparecem em temperaturas superiores as de *Curie*, como comentado anteriormente).

Como comentários adicionais, sabe-se que a constante dielétrica do BT também depende muito de seu tamanho de grão, mesmo fora da temperatura de *Curie*. Alguns trabalhos reportam valores de 5000 de constante relativa para tamanhos variando entre 800 e 1000 nm (em 1 kHz), contudo, com a diminuição progressiva do tamanho dos grãos, a

constante dielétrica atinge valores de até 1000, o que é atribuído às fronteiras de grão que possuem baixa permissividade e, conseqüentemente, caráter não-ferroelétrico, fato já conhecido nas ciências cerâmicas. Também, sabe-se que a baixos campos elétricos o BT apresenta caráter linear (em relação à sua polarizabilidade), porém, sob altos campos, o caráter de histerese aparece e, ainda não se sabe até onde o tamanho de grão influencia estas polarizações, apenas é demonstrado que quanto menores os grãos, maiores os campos suportados pelo material (XIAO, 2011).

Da mesma forma que em análises de DSC o pico característico da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica desaparece para pós mais finos, o pico da temperatura de *Curie*, em análises de permissividade, também desaparece, tornando-se mais difuso. Caso ainda exista regime ferroelétrico, esta é uma boa característica, pois garante a existência de dispositivos de memória que suportem altas temperaturas, ou seja, com os picos mais difusos, o BT pode manter parcialmente sua característica ferroelétrica acima de 120 °C.

Quanto a sua polarizabilidade, resultados indicam que amostras de BT com tamanhos de grão maiores do que 800-1000 nm apresentam característico *loop* a temperatura ambiente, a partir de campos aplicados de 3 kV/cm. Já para o mesmo material com uma granulometria menor, o *loop* não é observado e não existe nenhum sinal de ponto de saturação (a polarização (geralmente dada em  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) cresce indefinidamente com o aumento do campo aplicado), fato que foi investigado para campos beirando a 45 kV/cm (NUNES, 2009). É importante dizer que o caráter linear das amostras, ou seja, o aumento da polarização máxima com o aumento do campo aplicado, de uma forma diretamente proporcional (linear), acontece apenas para cerâmicas mais finas. Basicamente, pode-se atribuir essa característica a três fatores: (1) Intrínseco declínio da polarização devido à retenção da tetragonalidade, (2) Redução do campo efetivo local decorrente da baixa permissividade das fronteiras de grãos e, (3) Fixação das paredes de domínio ferroelétrico resultante também das fronteiras de grãos e possíveis defeitos de carga presentes nestas mesmas localidades, o que causa o que chamamos de “polarizações congeladas”. **Concluindo:** Cerâmicas de BT na escala nanométrica **NÃO** exibem caráter ferroelétrico macroscópico aceitável, mesmo possuindo a polarização característica em suas células unitárias.

Quanto às propriedades ópticas, o titanato de bário apresenta uma variância de *gap* de 2,8 até 3,2 eV, dependendo do seu grau de pureza, cristalinidade e tamanho de partículas (SOUZA, 2011). Este *gap* promove uma emissão fotoluminescente na região da luz visível (verde-azul), contudo, sua curva de emissão é difusa, abrangendo pequenas porções de decaimento radiativo nas regiões do infravermelho e ultravioleta (em menores porções).

A aplicabilidade do BT é extensa. Alguns exemplos de dispositivos que utilizam este material são: Capacitores, transdutores, acelerômetros, geradores de ultrassom, termistores PTC's (*Positive Temperature Coefficients*), MLCC's (Atualmente, os MLCC's de BT são utilizados em condicionadores de computador e comunicação *wireless*). De forma geral, o BT quando denso pode ser usado em qualquer dispositivo que necessite de alta permissividade (valores acima de 300), e, para granulometrias menores, capacitores que necessitem sustentar sua alta constante dielétrica mesmo quando submetidos a altos campos elétricos.

### 2.2.3. Titanato de Estrôncio ( $\text{SrTiO}_3$ - ST)

O Titanato de estrôncio puro (ST) apresenta uma alta estabilidade térmica, sendo cúbico a temperatura ambiente e possuindo transições de fase apenas em  $-55^\circ\text{C}$  (referente à sua temperatura de *Curie* - transição ferroelétrica-paraelétrica), e após  $1200^\circ\text{C}$  (CHIANG, 1997). Quando denso e com poucos defeitos, apresenta uma constante dielétrica que gira em torno de 300, nas regiões de frequência próximas ao kHz, contudo, dependendo da granulometria, espessura do *bulk* (ou do filme), e de defeitos intrínsecos ou dopagens, pode haver drásticas alterações nesse valor. Suas características elétricas são acentuadas e melhoradas quando soluções sólidas são feitas com o material, como é o caso do titanato de bário-estrôncio.

Nas dopagens do sistema  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ , tanto a temperatura de *Curie* quanto o valor da constante dielétrica, decrescem com o acréscimo de Sr. Além disso, quanto maior a inserção de Sr na rede, mais difusos os picos de transição de fase paraelétrica-ferroelétrica ficam. Uma provável explicação para tal fato, para amostras com mais de 30 % de Sr, é a de que o ST apresenta características de um paraelétrico quântico (*Quantum paraelectric*: Ferroeletricidade incipiente que é suprimida por flutuações quânticas. Ou seja, a instabilidade ferroelétrica é balanceada pelas tais flutuações quânticas, gerando um sistema em equilíbrio, estável, com características paraelétricas. O pico difuso aparece, pois quando a temperatura é baixa o suficiente, essas flutuações surtem efeito - o decaimento gradual da constante dielétrica com a temperatura decorre dessa progressão dos efeitos de anulação de instabilidade) (KIM, 2012).

O ST apresenta propriedades ópticas próximas as do BT, com emissão fotoluminescente na região do verde-azul e *gap* indireto em torno de 3,2 eV. Isto, juntamente com suas propriedades elétricas e térmicas citadas, torna-o um grande candidato para

aplicações na opto-eletrônica. Possui como aplicações mais evidentes: Células capacitivas para memórias não-voláteis, e DRAM's – *Dynamic Random-Acces Memories* – Memórias Dinâmicas de Acesso Randômico (**Importante:** Polarizações espontâneas e sua reversibilidade **NÃO** são necessárias para materiais que constituem as DRAM's, contudo, uma alta constante dielétrica com uma baixa corrente e alta rigidez dielétrica de fuga são requisitos), dispositivos sintonizáveis de micro-ondas, fotocatalisadores e até aplicação em supercondutores (MOREIRA, 2010).

#### 2.2.4. Titanato de Bário-Estrôncio ( $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ - BST)

Estruturalmente falando, a principal característica, e a que é inicialmente investigada, é a tetragonalidade da solução sólida em questão. Para trabalhos que usam da reação do estado sólido para obter este tipo de material (KIM, 2012), é verificada a tetragonalidade para estequiometrias que giram em torno de 20 a 30% de bário. Ainda estruturalmente falando, é importante dizer também que várias composições do sistema BST possuem transições de fase iguais a do BT puro. Apenas para valores entre 80 e 100% de ST que as transições, obviamente, se enquadram mais naquelas apresentadas pelo titanato de estrôncio. Em relação às medidas elétricas, os resultados são o esperado: Tanto a temperatura de *Curie* quanto a valor da constante dielétrica decrescem com o acréscimo de Sr, decorrente do menor raio atômico deste alcalino-terroso (o oposto ocorre, por exemplo, quando adicionamos chumbo na solução sólida de  $Ba_xPb_{1-x}TiO_3$ ). As aplicações deste tipo de solução variam muito, e são muito mais abrangentes do que aquelas referentes aos componentes puros. As substituições geralmente são acompanhadas de gerações de defeitos na estrutura cristalina, propiciando a criação de estados intermediários no *gap* energético do material, o que, satisfatoriamente, desloca a região de emissão fotoluminescente (MOREIRA, 2010).

### 2.3. Métodos de Síntese e Processamento

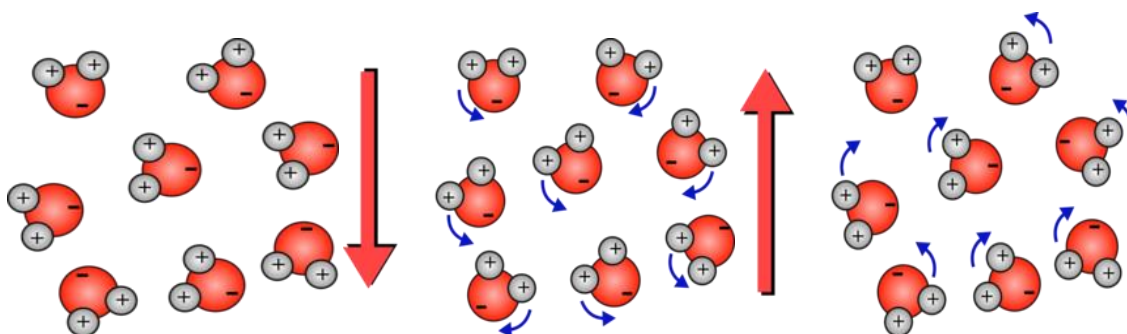
#### 2.3.1. Hidrotermalização Assistida por Micro-ondas (MAH)

Uma rota de sintetização alternativa é o método hidrotermal assistido por micro-ondas (*Microwave Assisted Hydrothermal* – MAH), desenvolvido para a preparação de nanopartículas. Estudos recentes utilizando esta metodologia de síntese mostraram que o

consumo de energia é relativamente menor, devido a um aquecimento direto e uniforme dos precursores, resultando na redução do tempo e temperatura necessários para a obtenção do composto desejado. Além disso, o uso da radiação de micro-ondas no processo de síntese de nanopartículas está também associado ao aumento da taxa de nucleação, como resultado do aumento do número de choques efetivos entre os cátions em solução, em detrimento à taxa de crescimento (LONGO, 2009).

A frequência de ressonância da água – 2,45 GHz – corresponde à frequência da radiação de micro-ondas utilizada nos aparelhos domésticos e no aparelho adaptado usado neste trabalho, deste modo, podemos dizer que o processo de aquecimento do método MAH ocorre devido à fricção entre as moléculas polares da água quando entram em ressonância com a radiação de micro-ondas incidente (no caso, a radiação com  $\lambda \sim 12$  cm, dentro da faixa das micro-ondas – de 1 mm a 1 m). Este mecanismo é o que ocorre na maioria dos ambientes domésticos, no processo de aquecimento de alimentos que apresentam um aceitável percentual de água. Este processo também pode ser melhor visualizado na **Figura 2.11**.

Vários estudos reportam a eficiência do método MAH para obtenção de titanatos nanoparticulados com fase homogênea e à baixíssimos tempos de síntese (de 2 até 140 minutos), inclusive as principais referências utilizadas neste trabalho (MOREIRA, 2010 e SOUZA, 2011). Outras notáveis vantagens que podem ser associadas a este método são: o ótimo controle dos parâmetros de reação, o aquecimento seletivo, se a mistura de reação contém compostos com diferentes propriedades de absorção de micro-ondas e a automatização e alto rendimento de síntese (SOUZA, 2011).

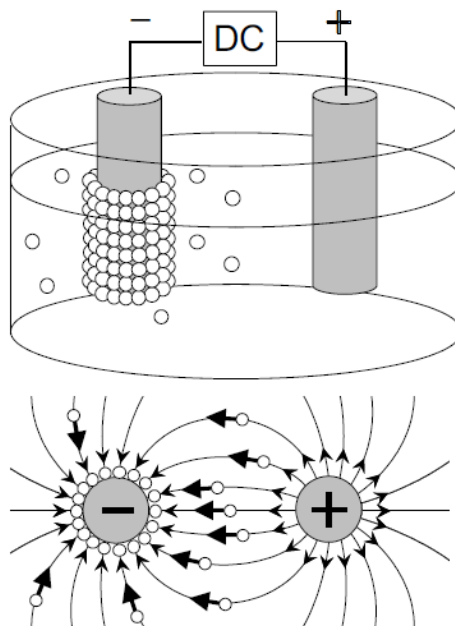


**Figura 2.11** – Processo de aquecimento da solução no método MAH. Da esquerda para direita, as moléculas polares de água: com orientação aleatória e; oscilando, para baixo e para cima, com a aplicação da radiação de micro-ondas.

### *2.3.2. Produção de Filmes: Eletroforese*

A EPD (*Electrophoretic Deposition*) apesar de ser conhecida desde 1808, de acordo com os resultados dos estudos feitos pelo cientista russo Ferdinand Ruess (que constatou a movimentação de partículas de argila em água, quando um campo elétrico era aplicado na região da solução), e ter sua primeira aplicação prática em 1933 (no uso em revestimentos de cátodos de platina com partículas de tória ( $\text{ThO}_2$ ), para aplicações em emissores de tubos de elétrons), apenas nas últimas décadas trabalhos mais detalhados (com maiores evoluções teóricas e modelagens matemáticas) vêm sendo expostos sobre o uso desta técnica para a deposição de materiais cerâmicos avançados (o primeiro artigo com tal intuito foi o de Hugo Hamaker (1905-1993) (HAMAKER, 1940)), sendo que, finalmente, apenas na última década, esta vem sendo explorada satisfatoriamente para a produção de filmes (BESRA, 2007).

A EPD consiste, simplificada, em dispersar um material particulado em um eletrólito e em seguida aplicar um campo elétrico uniforme para que haja a migração das partículas (que adquirem carga superficial quando diluídas em um líquido – referente ao potencial Zeta), ocorrendo a deposição em um substrato específico, onde as partículas se coagulam sob a ação de forças de van der Waals. Esta técnica é uma das mais favoráveis para a deposição de materiais cerâmicos pelo baixo tempo de formação dos filmes, simplicidade estrutural do equipamento, mínima restrição quanto à forma e composição dos eletrodos e substratos (**Figura 2.12**), facilidade na mudança de parâmetros de deposição para a seleção da espessura do filme (como controle da voltagem e do tempo), e grande versatilidade na escolha da solução (material particulado/solvente). É importante ressaltar que este processo é caracterizado por não haver reação entre os eletrodos e o material particulado. Esta variabilidade dos modos de deposição torna o método EPD um dos mais propícios para estudos iniciais de filmes-*bulk* de novos materiais. Também, altas taxas de deposição podem ser alcançadas para partículas muito finas ( $< 1 \mu\text{m}$ ), obtendo filmes com camadas espessas (em torno de  $50 \mu\text{m}$ ) (GELFUSO, 2003). Logo, uma vez sintetizado o pó, e tendo o conhecimento sobre seu comportamento elétrico quando imerso em um líquido específico, pode-se fazer a preparação do filme utilizando o método de eletroforese.



**Figura 2.12** – Exemplo de deposição por eletroforese de partículas carregadas positivamente.

Estas se movem pela ação da força resultante do campo elétrico aplicado pela fonte de corrente contínua (*Direct Current* – DC). É notável o uso de substratos com um formato não convencional (cilíndricos), onde as partículas se adaptam à superfície dos mesmos (SAKKA, 2010).

Na **Figura 2.13** é apresentada uma imagem de um “filme” de titanato de bário (o mesmo material utilizado em outras deposições neste trabalho) produzido por eletroforese e depositado sobre um substrato incomum: uma moeda de R\$ 1,00 (1 Real). Observa-se a adesão do material ao substrato e uma boa cobertura em toda a superfície irregular da moeda metálica. Isto é uma interessante característica, pois nos permite utilizar substratos das mais diversas formas e tamanhos podendo, inclusive, resultar em filmes com espessuras heterogêneas.



**Figura 2.13** – Filme de titanato de bário depositado por eletroforese sobre uma moeda metálica de R\$ 1,00 (1 Real). A tensão utilizada foi de 100 V em um tempo de deposição de 1 min.

A eletroforese faz parte dos processos de eletrodeposição e, talvez por isso, é muito confundida com o chamado *electroplating* (EPL – deposição por eletroplacas). A diferença entre estes processos está no tipo de espécies em movimento (íons para a EPL e partículas sólidas para a EPD), na transferência de carga durante a deposição (existente na EPL e inexistente na EPD), na condutividade do solvente (que deve ser alta para a EPL e pode ser baixa para a EPD) e, principalmente, no meio de deposição escolhido (indiscutivelmente aquoso e rico em íons para a EPL e preferencialmente orgânico para a EPD).

Já foram reportados diversos trabalhos sobre a deposição por EPD de cerâmicas ferroelétricas e com alta constante dielétrica, realizadas principalmente em eletrodos não convencionais (como cilindros de grafite, placas de ITO (*tin-doped indium oxide* – estanho dopado com óxido de índio ( $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ) e o próprio silício monocristalino, utilizado neste trabalho) (GUO, 2004; NAOHIKO, 2010; SAKKA, 2010), com destaque para o trabalho de ANTONELLI e colaboradores, brasileiros da Universidade de São Paulo (USP) e da Universidade Federal de Sergipe (UFS), que mostraram a alta qualidade de filmes espessos (de 50 até 130  $\mu\text{m}$ ) de  $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$  (BCT0,77) depositados em substratos de aço inoxidável, silício cristalino e bolachas de carbono à diferentes voltagens (ANTONELLI, 2008). Contudo, este presente trabalho é um dos primeiros que se tem conhecimento (levando em consideração as fontes consultadas) sobre a produção de filmes por EPD de cerâmicas nanométricas sintetizadas por MAH. Estudos como os de LEE e colaboradores, apresentam sínteses de materiais por MAH com a produção dos filmes diretamente na célula reacional do micro-ondas, utilizando placas metálicas como eletrodos, porém, este processamento de filmes não pode ser considerado uma EPD, e sim uma EPL, devido à movimentação de cargas elétricas ocorrer com os íons que estão reagindo no mecanismo de síntese, não com as partículas sólidas já sintetizadas. A vantagem da realização dos métodos MAH e EPD separadamente (e não simultaneamente como nos trabalhos de LEE), é a possibilidade de controlar a espessura e adesão dos filmes sem haver um crescimento das partículas que estão sendo sintetizadas (LEE, 2002).

A grande versatilidade dos parâmetros no método EPD pode ser considerada uma “faca de dois gumes” para esse tipo de processamento: ela apresenta como principal qualidade a possibilidade de produzir filmes com diferentes estruturas, em diferentes substratos e

ambientes, o que também acarreta em uma sensibilidade maior das diretrizes do processo, onde cada parâmetro deve ser controlado com um imenso cuidado.

A qualidade das deposições dos filmes produzidos por eletroforese é comumente dada pela quantidade de massa depositada por área de substrato, também denominada “ $w$ ” ( $\text{g/m}^2$ ). Esta massa depositada depende de inúmeros fatores, sendo os principais: o tamanho das partículas do soluto; a constante dielétrica do solvente; a condutividade e viscosidade da solução; o potencial Zeta adquirido pelo material particulado; a estabilidade da solução [fatores relacionados à suspensão]; o tempo de deposição; a voltagem aplicada; a concentração do soluto na solução; e a condutividade, área e distância entre os eletrodos [fatores relacionados ao processo]. Muitos destes fatores são resumidos pela Equação de Hamaker (neste caso simplificada para uma situação de eletrodos compostos por placas paralelas – **Equações (3.1) e (3.2)**).

$$w = \int_{t_1}^{t_2} \mu E A C dt \quad (3.1)$$

$$\mu = \frac{2\epsilon_r z f(ka)}{3\eta} \quad (3.2)$$

Onde o termo  $\mu$  ( $\text{m}^2/\text{Vs}$ ) representa a mobilidade eletroforética das partículas na suspensão (as que serão depositadas),  $E$  ( $\text{V/m}$ ) o valor numérico do campo elétrico aplicado,  $A$  ( $\text{m}^2$ ) a área dos eletrodos de placas paralelas,  $C$  ( $\text{g/m}^3$ ) a concentração de soluto na solução,  $\epsilon_r$  e  $\eta$  ( $\text{Ns/m}^2$ ) a constante dielétrica e a viscosidade do solvente,  $z$  ( $\text{V}$ ) o potencial Zeta adquirido pelas partículas,  $t$  ( $\text{s}$ ) o tempo de deposição (sendo  $t_1$  e  $t_2$  os tempos inicial e final), e  $f(ka)$  a denominada “função de Henry”. Para suspensões com partículas pequenas (com raios menores do que 200 nm) e em meios orgânicos (situações recorrentes nas deposições deste trabalho),  $f(ka)$  adquire o valor 1,0, referente à aproximação de Huckel (ZETASIZER, 2008).

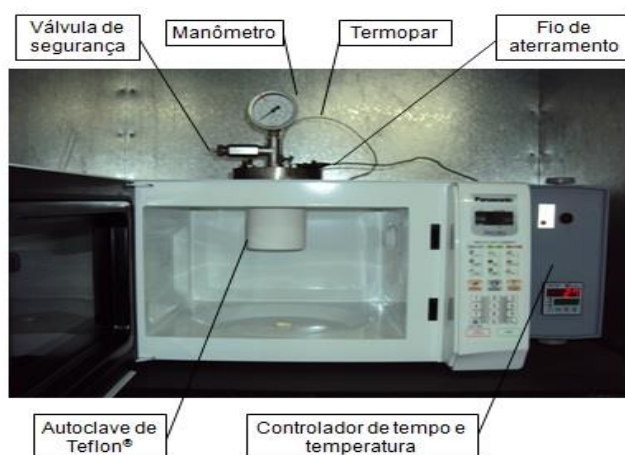
## Capítulo 3

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. Síntese das Nanopartículas (MAH)

Nanopartículas de BST foram sintetizadas usando 0,01 mol de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%, Synth) +  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (99%, Synth), estequiometricamente misturados com proporções:  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ,  $x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$  e 1 (em relação ao valor de  $x$ , as amostras foram denominadas, respectivamente, “ST (ou BST0), BST25, BST50, BST75 e BT (ou BST100)”). Estes compostos, devidamente pesados, foram diluídos em 20 mL de água deionizada no interior de um copo de Teflon<sup>®</sup> de 110 mL de capacidade. O copo foi posto no agitador sob constante fluxo de gás nitrogênio, posteriormente 0,01 mol de  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{TiO}_4$  (97%, Aldrich) foi adicionado à solução. Estes representam os precursores básicos deste tipo de síntese (SOUZA, 2011).

Após 10 minutos (com o agitador ainda ligado) 50 mL de NaOH (85%, Cinética) (agente mineralizador - foi verificado que o uso de NaOH é um melhor agente mineralizador (que o KOH, por exemplo), resultando em porções menores das fases secundárias dos carbonatos de alcalinos terrosos), 6 molar, foram rapidamente acrescentados à solução. Finalmente, completou-se o volume do copo até ~ 100 mL com água deionizada. O copo contendo a solução foi posto na célula reacional do forno micro-ondas adaptado (**Figura 3.1**) usando uma radiação de 2,45 GHz (como mencionado, valor referente à frequência de ressonância da água, o que garante um aquecimento uniforme da solução) e potência máxima de 800 W. O processo ocorreu com o sistema a uma taxa de aquecimento de 140°C/min, com máximo de temperatura em 140°C. A síntese permaneceu sob estes parâmetros durante 20 min. Após este processo a solução foi posta para resfriar a temperatura ambiente. O pó obtido precipitou durante o resfriamento da solução. O sobrenadante foi descartado e o material sintetizado foi lavado com água deionizada, várias vezes, até seu pH atingir valor neutro (~ 7). Por fim, os pós foram colocados para secar em estufa a temperatura de 110°C durante 12 horas.



**Figura 3.1** – Forno de micro-ondas adaptado utilizado para a síntese por MAH dos titanatos nanoparticulados.

Sabe-se que o tempo de síntese de ST por MAH não influencia na formação da fase principal do material (SOUZA, 2012), por este motivo, e pela necessidade de se manter um padrão para a preparação dos filmes, foi firmado um tempo de síntese para todas as amostras de BST citadas, neste caso 20 minutos. Todo o processo resumido nos parágrafos anteriores foi repetido diversas vezes, os pós obtidos desta maneira (os da mesma composição, obviamente) foram misturados e desagregados utilizando um almofariz de ágata até atingirem um padrão homogêneo. Este material final foi identificado (XRD) e usado para todas as deposições descritas abaixo (EPD) (além de, alguns deles, servirem como amostras para tratamentos ácidos e térmicos antes das caracterizações e processamento dos filmes).

### 3.2. Deposição dos Filmes (EPD)

Um sistema para EPD, composto de uma fonte (DC) de tensão e corrente variável e um suporte para o substrato contendo eletrodos (onde são fixados, horizontalmente, os substratos), foi utilizado para a deposição de filmes de BST. A fonte DC com voltagem ajustável foi ligada em série a um autotransformador e em paralelo a um voltímetro, os eletrodos deste circuito simples são conectados ao suporte onde estão os substratos (placas de 2 cm x 4 cm ( $8\text{ cm}^2$ ) aproximadamente, para o aço inoxidável, platina, lâminas de ITO e FTO e semicírculos de raio de 1 cm ( $1,57\text{ cm}^2$ ), para o silício) dispostos horizontalmente.

Inicialmente, diferentes tipos de soluções foram analisadas para as deposições por EPD. A constante dielétrica e a viscosidade do solvente, bem como a condutividade e a estabilidade da suspensão, devem ser fatores bem investigados (MACEDO, 2012). Sabe-se

que soluções orgânicas são as mais indicadas para a EPD, desta maneira, alguns destes solventes orgânicos (e um não orgânico) foram estudados. Alguns resultados deste estudo aparecem na **Tabela 3.1**.

**Tabela 3.1** – Análise das diferentes suspensões utilizadas para a EPD.

| Solvente                                                    | Condutividade* | Viscosidade (mPa.s) | Estabilidade** |
|-------------------------------------------------------------|----------------|---------------------|----------------|
| <b>Etanol (<math>\text{C}_2\text{H}_6\text{O}</math>)</b>   | Baixa          | 1,20                | Alta           |
| <b>Propanol (<math>\text{C}_3\text{H}_8\text{O}</math>)</b> | Baixa          | 2,26                | Alta           |
| <b>Água (<math>\text{H}_2\text{O}</math>)</b>               | Alta           | $9 \times 10^{-3}$  | Baixa          |
| <b>Acetona (<math>\text{C}_3\text{H}_6\text{O}</math>)</b>  | Intermediária  | 0,32                | Intermediária  |

\*Valores comparados entre os solventes citados.

\*\*Estabilidade da solução estimada pelo tempo de precipitação do pó.

Apesar das soluções de etanol e propanol apresentarem maior grau de estabilidade (basicamente, o material particulado demora a precipitar), a solução que se mostrou mais favorável para o processo foi a de acetona por possuir uma condutividade maior (entre as soluções orgânicas). O uso de água, ou de soluções aquosas, no processo de EPD acarreta em vários problemas, pois sua eletrólise acontece a baixas tensões ( $\sim 5$  V), ocorrendo a evolução de gases no cátodo, o que afeta a formação e qualidade dos filmes (ABDUL, 2007). Sendo assim, o solvente base utilizado para as suspensões foi a acetona, e para controlar o pH e atuar como defloculante (e melhorar a estabilidade) foi utilizado o composto orgânico TL (Trietanolamina –  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ ).

Para a preparação da solução usada no processo de EPD, 1 g do pó de BST obtido na síntese foi dissolvido em 100 mL de acetona. A solução assim preparada foi posta no aparelho de ultrassom durante 10 minutos para a maior dispersão das partículas. Durante este processo 1,5 mL de TL foi adicionado à solução. Após a verificação da homogeneidade da suspensão, a solução foi transferida para o Becker no aparato de EPD com os substratos devidamente fixados. O pH desta solução gira em torno de 6. Medidas do potencial zeta (realizados na Universidade de Aveiro, pela Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Agda Eunice de Souza, componente do grupo de pesquisa LaMaC – Laboratório de Materiais Cerâmicos – coordenado pelo Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira) mostram que com este pH, as partículas adquirem carga superficial positiva, portanto os pós foram depositados no ânodo (eletrodo superior). Foram feitas diversas soluções deste tipo para testes preliminares.

Os substratos acoplados ao Becker foram mantidos a uma distância de aproximadamente 1 cm um do outro. O processo seguiu com a variação de alguns dos

parâmetros físicos da deposição. Em cada mudança de parâmetro de deposição; tempo de deposição – 2, 4, 6, 8 e 10 min (com tensão fixa em 100 V, em aço inox); mudança de substratos – inox e silício monocristalino (superfície com a direção  $\langle 111 \rangle$ ), lâminas de Platina (Pt), ITO e FTO; e tensões aplicadas – 20, 40, 60, 80 e 100 V (com tempo de deposição fixo em 1 min, em aço inox), uma nova solução foi preparada seguindo os mesmos passos. As melhores deposições foram aquelas referente às maiores tensões (100 V), com tempos curtos de processo (1 min) e nos substratos de Si monocristalino.

## 3.2. Tratamentos e Densificação

### 3.2.1. *Tratamentos Ácido e Térmico*

Os carbonatos (aqui denominados “BC e SC” para o  $\text{BaCO}_3$  e o  $\text{SrCO}_3$ , respectivamente, e também “BSCT” para as misturas sólidas:  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3\text{-BaCO}_3\text{-SrCO}_3$ ), formados durante o processo de síntese (MAH) podem interferir nas características elétricas do material e, portanto, é necessária sua remoção. Para isso, foram realizados dois métodos comumente utilizados em mineralogia: o tratamento térmico em temperaturas superiores à  $750^\circ\text{C}$  (faixa de decomposição térmica dos carbonatos particulados) (LIDE, 2006-2007) e o tratamento em solução ácida (decomposição química).

Os tratamentos térmicos nas amostras e nos filmes de BST foram feitos utilizando um forno tipo mufla de laboratório (EDG 3000 – **Figura 3.2**) com taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  com tempo de permanência de 1 hora e temperaturas máximas de  $350^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  e  $1150^\circ\text{C}$ . Os tratamentos em solução ácida foram realizados da seguinte forma: inicialmente, foi preparada uma solução com 75 mL de água deionizada e 2 g do material resultante da síntese (BST); em seguida foram adicionadas, com a solução em constante agitação, ~ 40 mL de ácido (testes foram realizados com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  – 50%) e acético ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  – 99%)) utilizando uma pipeta simples. A solução foi lavada e centrifugada diversas vezes para o aumento do pH (até 7). O pó precipitado resultante foi seco em estufa à  $110^\circ\text{C}$  por aproximadamente 12 horas. Resultados preliminares mostram tratamentos térmicos eficientes à  $800^\circ\text{C}$  (para a remoção dos carbonatos), e uso do ácido acético (não ataca a fase principal). Portanto, para evitar crescimento prematuro dos grãos, a remoção das fases de carbonatos das amostras submetidas à caracterização elétrica, foi apenas realizada com o tratamento em ácido acético.



**Figura 3.2** – Mufla de laboratório modelo EDG 3000, utilizada para os tratamentos térmicos (com máximo de temperatura em 1200°C).

Pós e filmes de BST também foram tratados termicamente, após serem previamente submetidos ao tratamento ácido, para a análise do crescimento de grãos e aderência do material ao substrato. Todas as amostras descritas foram caracterizadas por XRD para verificar a ausência dos carbonatos (BC e SC).

### 3.2.2. Densificação

Densificações de cerâmicas com tamanhos de grãos e partículas na escala nanométrica são difíceis de atingir. Apenas técnicas de sinterização em alta pressão ou múltiplos tratamentos térmicos conseguem resultar em densidades aceitáveis, portanto, é sugerida a confecção de pastilhas a altas pressões (acima de 50 kN). As pastilhas aqui produzidas seguiram essa recomendação e foram prensadas em uma prensa hidráulica de bancada, modelo Shimadzu. É importante dizer que esta etapa do trabalho apenas foi inclusa para podermos obter mais informações sobre o comportamento dielétrico das amostras em sua forma de *bulk*.

## 3.3. Caracterizações

Todas as amostras foram caracterizadas por XRD (**Figura 3.3** – Shimadzu, XRD-6000), usando radiação de Cu ( $K_\alpha - \lambda \sim 1,54 \text{ \AA}$  (radiação característica)), em uma varredura angular de 10° até 80° (2 $\theta$ ). Para a identificação das fases dos materiais utilizou-se o

programa **Search Match** e o banco de dados PDF (*Powder Diffraction Files* – do inglês, algo como, “arquivos de difração de pós”) disponível no próprio programa. O tamanho médio dos cristalitos das amostras foi calculado usando a equação de Scherrer) no programa **XPowder** com os parâmetros de correção automaticamente fixos. Os pós e filmes de BST depositados em substratos de silício foram analisados por MEV (Zeiss Supra<sup>TM</sup> 35 Gemini). As imagens obtidas foram coloridas utilizando o programa **Photoscape**, para melhor observação da morfologia.



**Figura 3.3** – XRD (modelo XRD-6000) utilizado para as caracterizações estruturais dos pós e dos filmes.

Os filmes foram analisados utilizando um microscópio óptico (Zeiss) com aumento de 1000 vezes, que mostrou uma superfície uniforme sem trincas. Como estão sendo trabalhadas partículas nanométricas, esta técnica não pode oferecer mais informações, por isso não foram inseridas.

A análise térmica dos pós foi feita utilizando o aparelho SQ600, TA Instruments, para verificação de transições de fase e porções de fases secundárias (medidas em atmosfera ambiente, sem fluxo de outros gases à 10°C/min). As medidas de absorvância de UV-Visível (UV-Vis) foram feitas por reflectância difusa, usando um espectrofotômetro Cary 5G Varian (UV-vis – NIR) em modo de reflexão total. O equipamento foi calibrado com dois padrões de refletância Labsphere, SRS 94-010 (de cor branca, 99% de reflexão) e SRD 02-010 (de cor preta, 0,2% de reflexão). A região analisada foi de 800 a 200 nm com um passo de 600nm/min. O *gap* foi calculado de acordo com a equação de *Wood-TauC* (WOOD, 1972). Para obtenção dos espectros de fotoluminescência das amostras de BST, foi utilizado um equipamento Thermal Jarrel-Ash Monoscope 27, com uma fotomultiplicadora Hamatsu R446

MACEDO Jr, W. D. **Caracterização de filmes de  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas e depositados por eletroforese.** 2015. 60f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais). – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2015.

acoplada a um sistema de aquisição composto de um lock-in SR-530. A energia de excitação corresponde à de um laser de íons kriptônio (Coherent Innova) cujo comprimento de onda é de 350,7 nm e potência de saída de 200 mW. As amostras foram utilizadas na forma de pó e as medições foram feitas à temperatura ambiente.

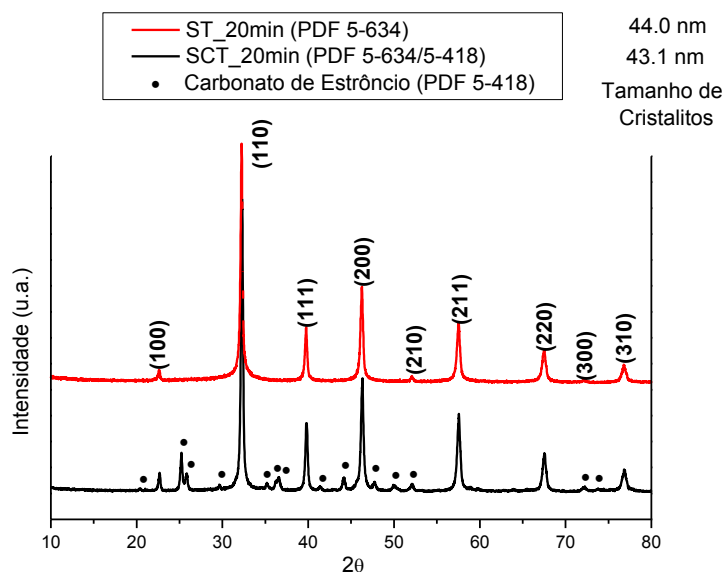
Finalmente, alguns filmes (ST e BT tratados a 1150°C) e pastilhas (ST, BST25, BST50 e BST75 tratados a 1150°C) dos titanatos, sem carbonato, foram enviados para caracterização elétrica utilizando um Analisador de Impedância (SI 1260, Solartron), com variação de tensão e frequência, para determinação da capacitância e outras propriedades elétricas. Todas as caracterizações estruturais foram feitas à temperatura ambiente, e a maioria dos dados, foi analisada utilizando o programa **Origin**, para confecção de gráficos.

## Capítulo 4

### 4. Resultados e Discussão

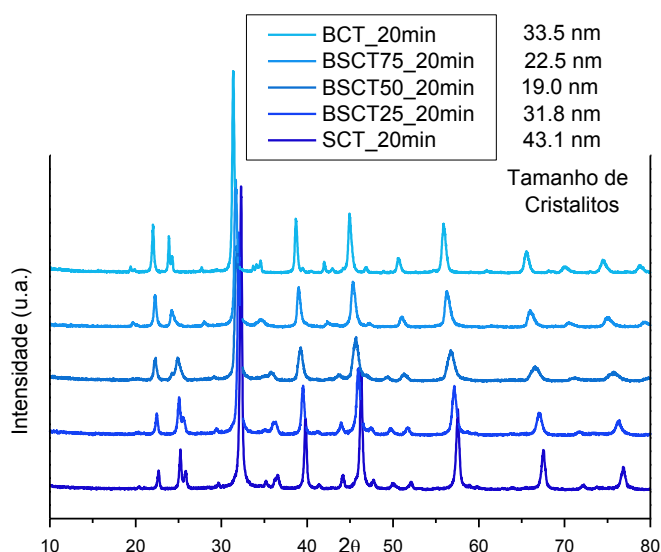
#### 4.1. Caracterização Estrutural e Morfológica

Na **Figura 4.1** é apresentado o difratograma de uma das sínteses dos titanatos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, antes (SCT) e após (ST) o tratamento em solução ácida. Verifica-se, antes do tratamento, como esperado, a formação da fase secundária de carbonato (ficha de identificação – PDF (*Powder Diffraction File*) 5-418). Após o mesmo, percebe-se a existência de uma única fase, para o caso em particular, titanato de estrôncio (PDF 5-634). É inevitável a formação da fase secundária devido à existência de dióxido de carbono tanto na atmosfera, quando no ambiente da reação (apesar de ser água deionizada, a difusão do dióxido da atmosfera para o meio aquoso ainda existe), além do precursor de titânio também possuir carbono em sua estrutura, o que propicia a carbonatação do meio e a formação da fase indesejada. Entretanto, o tratamento em solução ácida se mostrou eficiente para a remoção da mesma, sem afetar a estrutura do titanato.



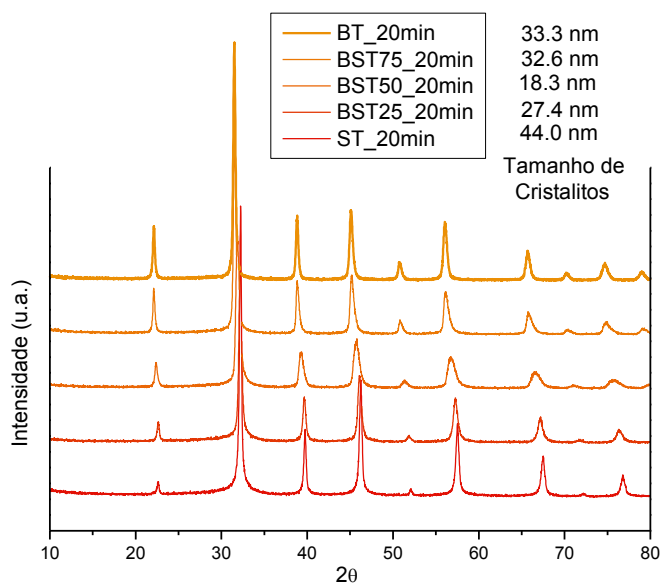
**Figura 4.1** – Difractometria de raios-X realizada para o titanato de estrôncio (ST), e titanato de estrôncio com carbonato (SCT). As fichas de identificação, planos cristalinos e respectivos tamanhos de cristalitos estão indicados.

O mesmo acontece para o restante das amostras. As **Figuras 4.2 e 4.3** apresentam, respectivamente, os difratogramas de todas as estequiometrias estudadas, com e sem a presença das fases de carbonato de estrôncio e carbonato de bário (antes e após o tratamento em solução ácida). A **Tabela 4.1** resume a identificação e o tamanho médio dos cristalitos das fases principais dos titanatos (ST, BST25, BST50, BST75 e BT), comprovando a eficácia da síntese para a produção deste tipo de material.



**Figura 4.2** – Difractometria de raios X realizada para todas as amostras, anterior a qualquer tratamento térmico ou ácido, com a presença de carbonatos (BSCT). Os tamanhos de cristalitos estão indicados.

É importante observar que, tanto para amostras com carbonato quanto para amostras sem carbonato, existe uma variação semelhante dos tamanhos médios de cristalitos das amostras estudadas com base na sua estequiometria. Quanto mais nos aproximamos da estequiometria intermediária (BST50 ou BSCT50), menores são as partículas componentes do material. Ainda não se sabe exatamente o motivo para tal ocorrência, mas é provável que a substituição intermediária seja a composição limite para a transformação da fase cúbica para a tetragonal (como vemos na **Tabela 4.1**), resultante de mudanças acentuadas nos parâmetros de rede do material, reduzindo o crescimento das partículas. Estequiometrias mais próximas dos titanatos puros (ST e BT) possuem maior estabilidade estrutural, de acordo com o fator de tolerância de seus raios atômicos.

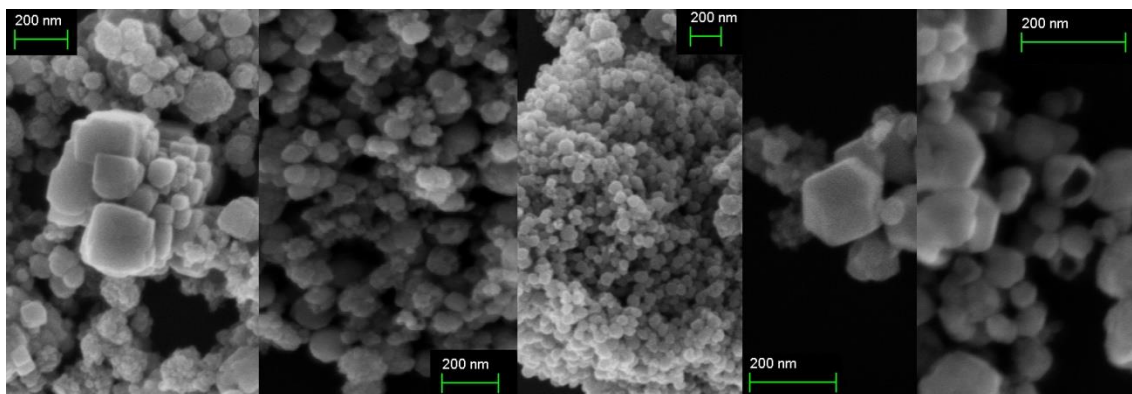


**Figura 4.3** – Difratometria de raios X realizada para todas as amostras, após tratamento ácido, sem a presença de carbonatos (BST). Os tamanhos de cristalitos estão indicados.

**Tabela 4.1** – Resumo dos dados estruturais das sínteses realizadas (para amostras sem carbonatos).

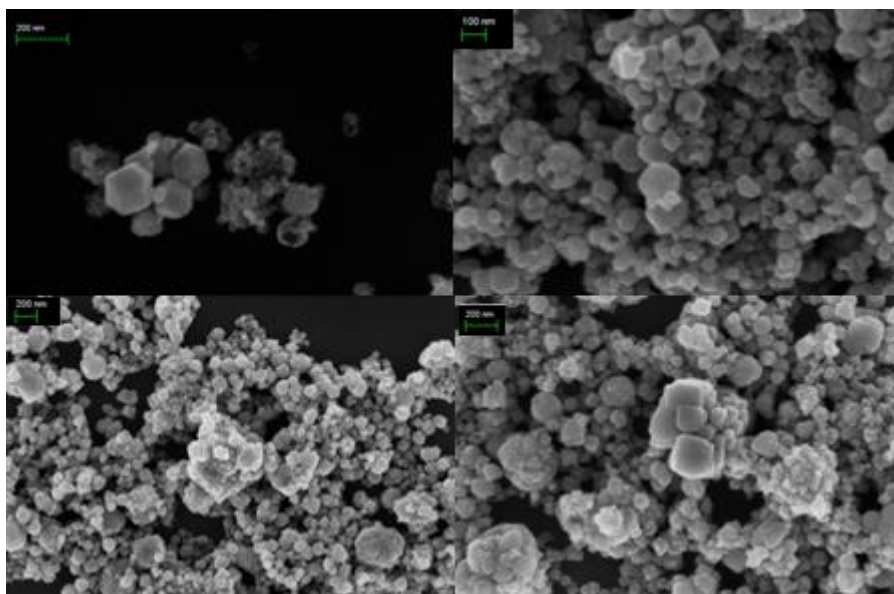
| Amostra                                        | Denominação | PDF     | Fase Predominante | Tamanho Médio dos Cristalitos (nm) |
|------------------------------------------------|-------------|---------|-------------------|------------------------------------|
| $\text{BaTiO}_3$                               | BT          | 83-1878 | Tetragonal        | 33.3                               |
| $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{TiO}_3$ | BST75       | 44-93   | Tetragonal        | 32.6                               |
| $\text{Ba}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{TiO}_3$ | BST50       | 39-1395 | Cúbica            | 18.3                               |
| $\text{Ba}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{TiO}_3$ | BST25       | 89-8211 | Cúbica            | 27.4                               |
| $\text{SrTiO}_3$                               | ST          | 05-0634 | Cúbica            | 44.0                               |

Também é possível verificar essa diferença nos tamanhos de cristalitos (e partículas) visualizando as imagens de MEV obtidas (**Figura 4.4**).



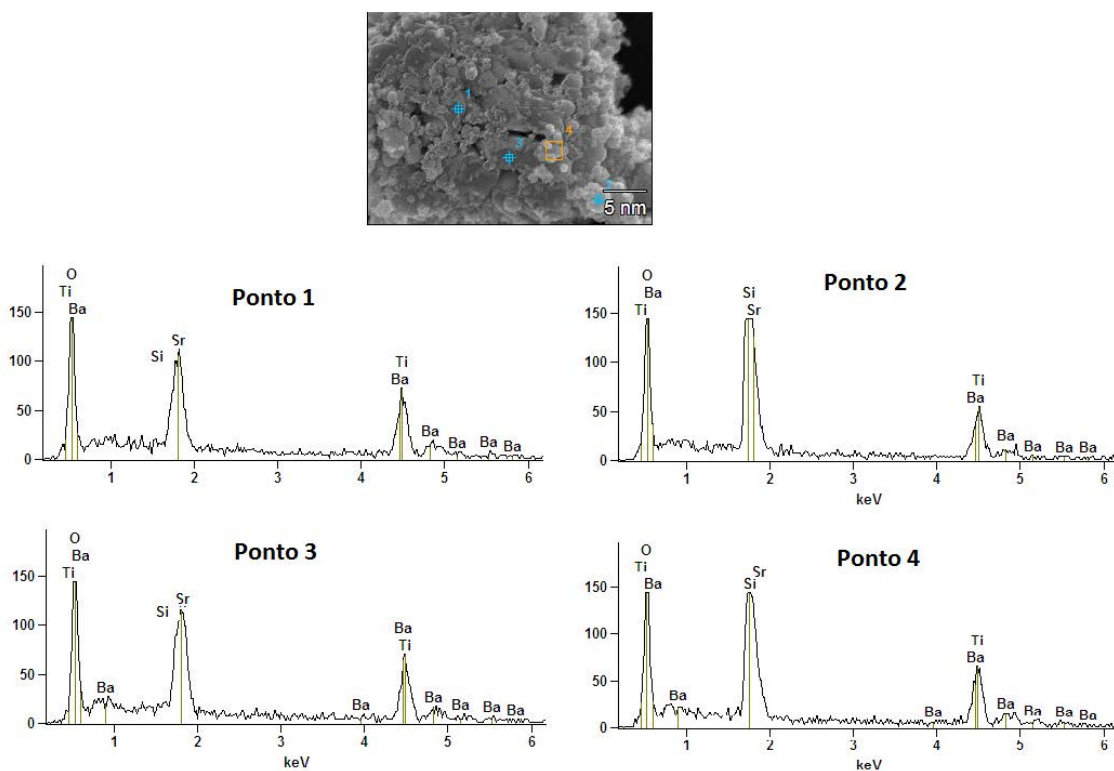
**Figura 4.4** – Microscopia eletrônica de varredura realizada para as amostras de BST. Da esquerda para direita temos: ST, BST25, BST50, BST75 e BT.

Para todos os casos observamos morfologias razoavelmente homogêneas, com a presença de cristais e mesocristais com formas cúbicas, retangulares e octaédricas, em alusão aos *clusters* formados. São observadas nanopartículas que, apesar de possuírem a mesma forma (ou aproximadamente), não possuem o mesmo tamanho (mesmo entre partículas da mesma amostra). Isso se deve aos choques probabilísticos entre os reagentes durante a reação. Apesar de ser possível controlar, de certo modo, a porcentagem e a estequiometria das fases obtidas, é impossível controlar o crescimento das partículas durante o processo de síntese, o que acarreta nas diferenças de tamanho. Mas, claramente, essa diferença não é substancial, e crescimentos mais controlados podem ser atingidos com tratamentos térmicos. Abaixo são apresentadas mais algumas imagens de MEV dos materiais obtidos (**Figura 4.5**).



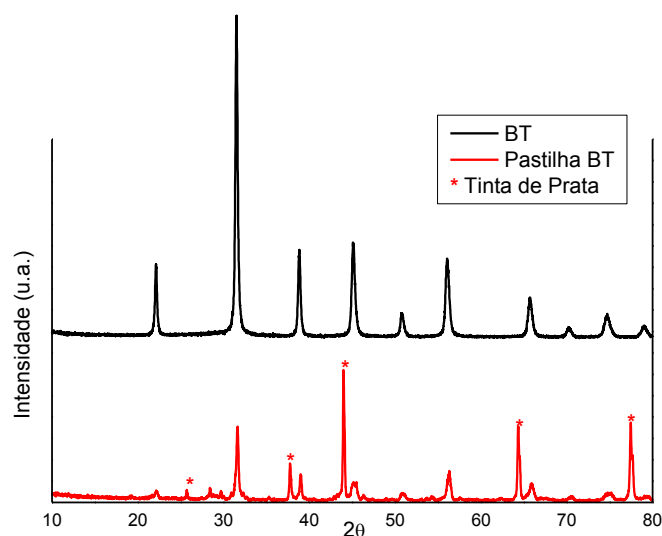
**Figura 4.5** – Microscopia eletrônica de varredura realizada para as amostras de BST.

Também foram realizadas, durante as caracterizações de microscopia eletrônica, análises de EDS (*Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*). A **Figura 4.6** indica resultados de EDS para uma das amostras de titanatos (BST50). É verificada a existência dos átomos esperados (Ba, Sr, Ti e O) em todos os pontos verificados. É importante dizer que nenhum pico relacionado ao carbono foi identificado, o que confirma ainda mais a eficiência do tratamento ácido para a remoção dos carbonatos. Em alguns casos é possível observar um pico energético referente ao silício (Si), facilmente explicado devido ao uso de suportes de silício para a caracterização.



**Figura 4.6** – EDS da amostra BST50 (Intensidade *versus* energia).

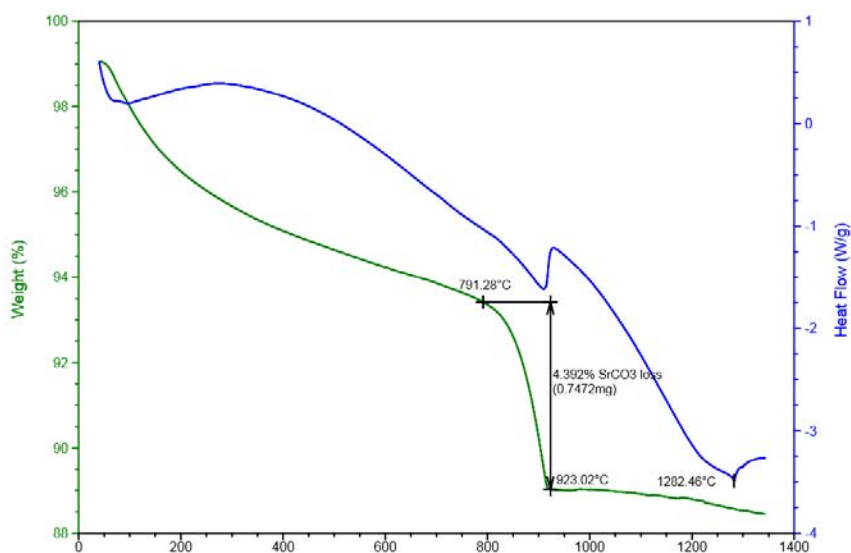
É desejável que tanto os filmes quanto as pastilhas produzidas possuam a mesma estrutura e, conseqüentemente, mesma fase de seus pós correspondentes. Por esse motivo, na próxima seção, serão apresentados os gráficos de difratometria de raios-X de diversos filmes depositados e, a **Figura 4.7**, comprova que não há mudanças relevantes nas fases do material analisado após o pastilhamento, tornando as caracterizações elétricas subsequentes confiáveis.



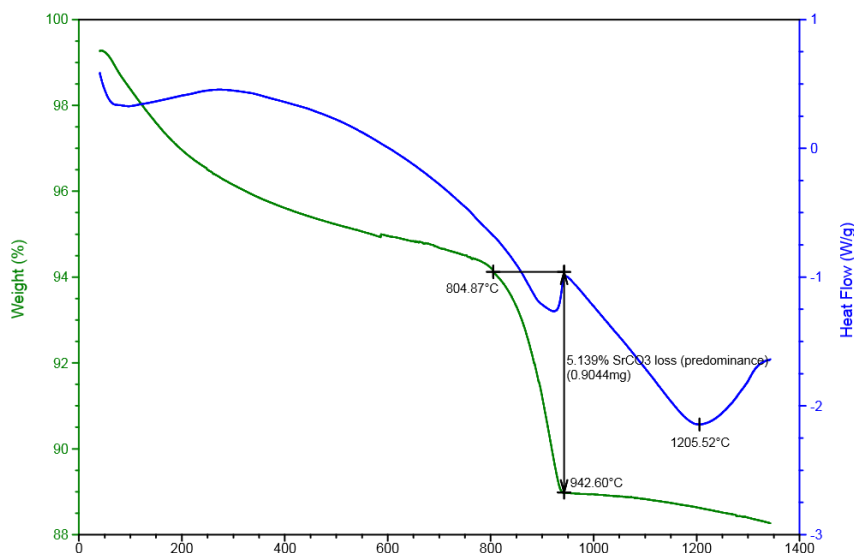
**Figura 4.7** – Difratometria de raios-X realizada para o BT e sua respectiva pastilha. Os picos referentes ao contato de prata são identificados (para a formação dos eletrodos, nas medidas elétricas).

## 4.2. Caracterização Térmica

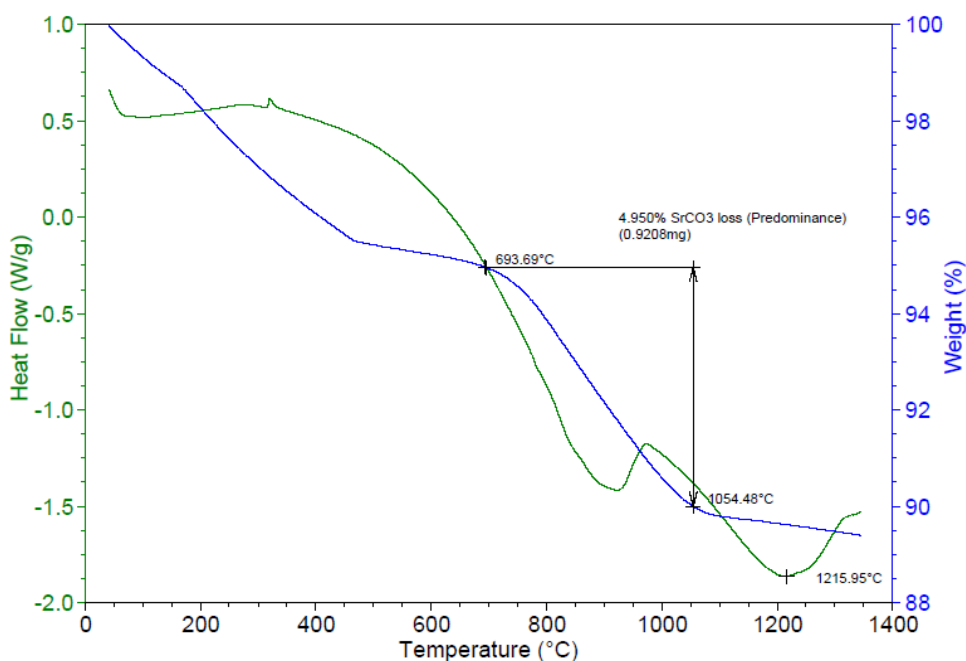
Da **Figura 4.8** até a **Figura 4.13** são apresentados os comportamentos térmicos das amostras com e sem carbonato (SCT, BSCT25, BSCT50, BSCT75, BCT e BST50). É muito importante sabermos como cada amostra se comporta com a variação da temperatura para que os tratamentos térmicos sejam efetivos e não haja uma transição de fase (ou até mesmo fusão) indesejada.



**Figura 4.8** – Análise térmica realizada para a amostra SCT. O fluxo de calor e a perda de massa são indicados.



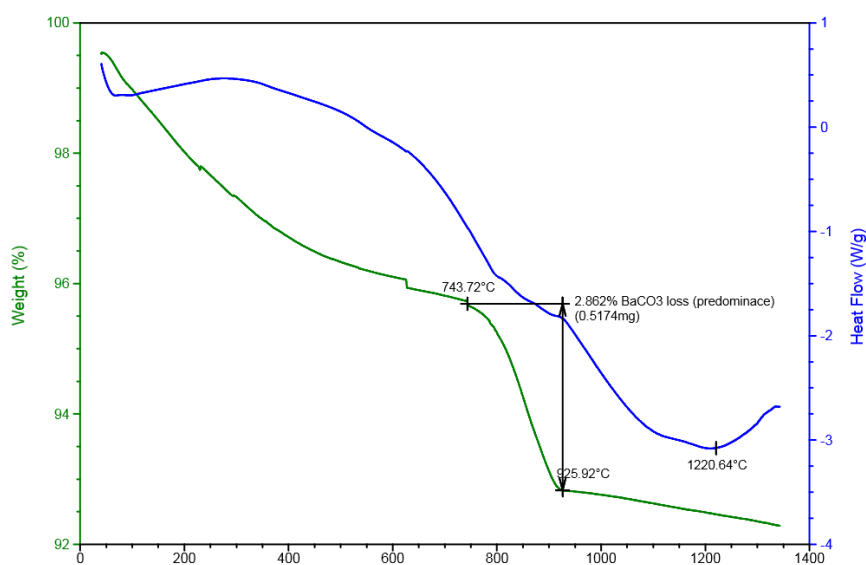
**Figura 4.9** – Análise térmica realizada para a amostra BSCT25. O fluxo de calor e a perda de massa são indicados.



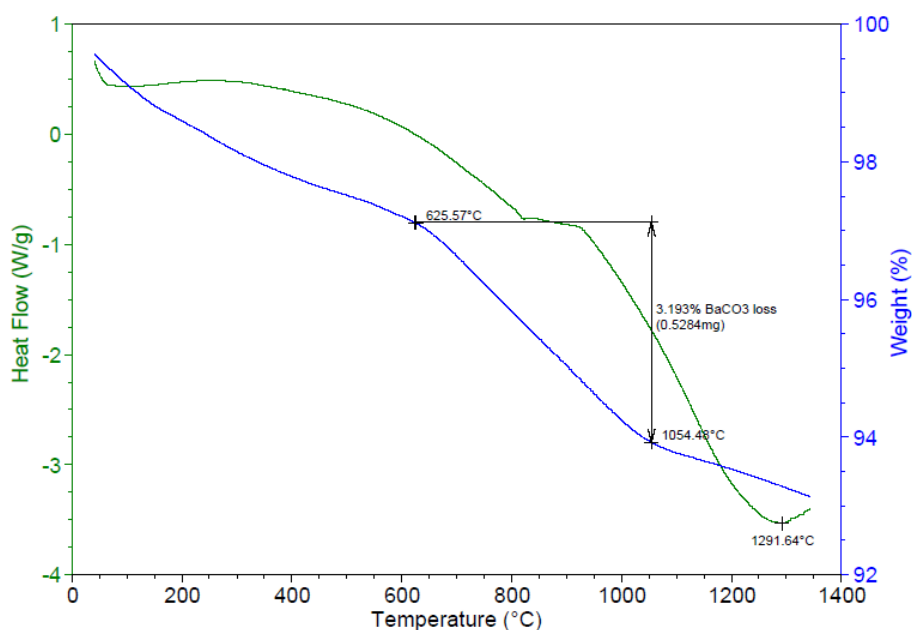
**Figura 4.10** – Análise térmica realizada para a amostra BSCT50. O fluxo de calor e a perda de massa são indicados.

É possível observar para todos os casos uma pequena perda de massa, de 100°C até 500°C, referente à perda de umidade e água estrutural. Todas as perdas de carbonato

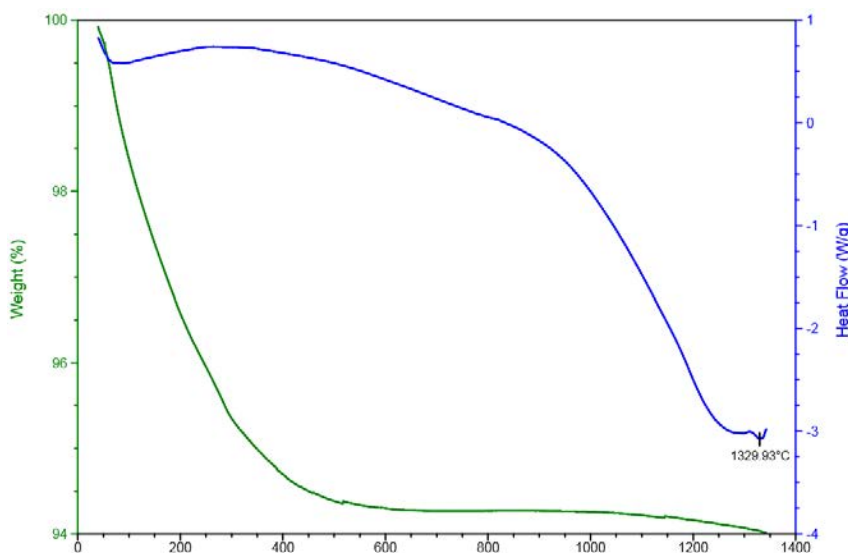
acontecem de 780°C até 970°C. Também é possível observar que para as amostras SCT, BSCT25 e BSCT50 existe uma clara predominância de formação da fase carbonato de estrôncio (em relação ao carbonato de bário), provavelmente devido à reatividade do Sr ser maior (menor raio atômico). Como mencionado em capítulos anteriores, é impossível observar o pico de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica que ocorre para o BT (ou BCT) e suas soluções sólidas, quando estes apresentam tamanhos de partículas e grãos inferiores à 600 nm (**Figura 2.10**), o que também é verificado neste trabalho.



**Figura 4.11** – Análise térmica realizada para a amostra BSCT75. O fluxo de calor e a perda de massa são indicados.



**Figura 4.12** – Análise térmica realizada para a amostra BCT. O fluxo de calor e a perda de massa são indicados.

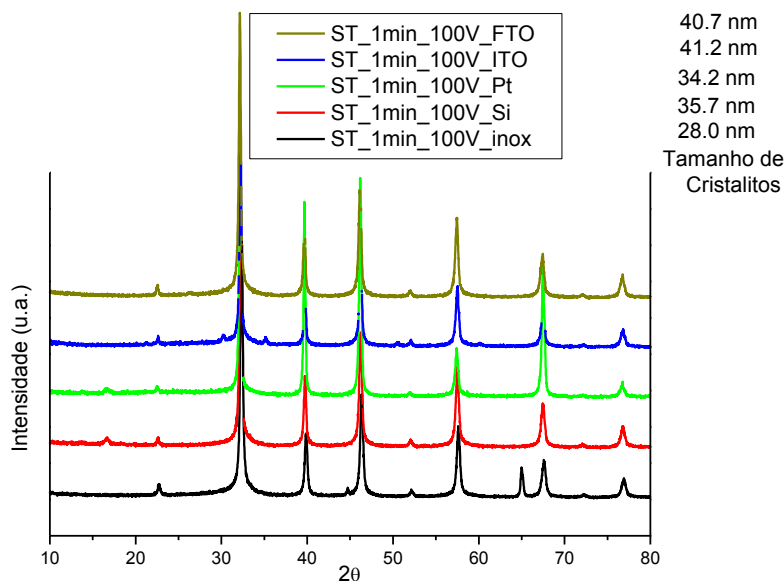


**Figura 4.13** – Análise térmica realizada para a amostra BST50. O fluxo de calor e a perda de massa são indicados.

Para todos os casos existe um pico endotérmico (para baixo) no fluxo de calor em torno de 1250°C, e é provável que este pico esteja relacionado à fusão do material, já que uma das pastilhas (BT) fundiu quando foi realizado um dos tratamentos térmicos em 1250°C durante 1 hora. A **Figura 4.13** mostra que não existe perda de carbonato, comprovando novamente a eficiência do tratamento em solução ácida, a curiosidade aparece no pico endotérmico, o qual é deslocado em mais de 100°C em relação à sua estequiometria equivalente, porém, com carbonato.

### 4.3. Características Gerais – Deposição Eletroforética

Dentre os parâmetros de deposição analisados, é possível obter filmes mais densos em voltagens elevadas (em torno de 100 volts), tempos curtos (de 1 até 6 minutos) e em substratos orientados (silício monocristalino). De outra forma, independentemente dos parâmetros adotados, observou-se que o tamanho dos cristalitos do material depositado é reduzido em até 20% (MACEDO, 2012), sendo possível obter um material com partículas mais finas. A **Figura 4.14** nos dá o difratograma de raios X de amostras de ST depositadas em diversos substratos.



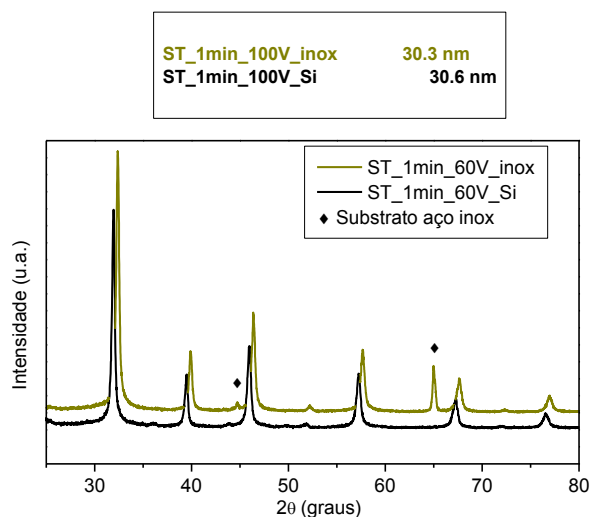
**Figura 4.14** – Difratometria de raios X realizada para o titanato de estrôncio (ST), depositado à 100 V durante 1 min em 5 substratos diferentes: Silício monocristalino, platina, FTO (*Fluorine Doped Tin Oxide*) e ITO (*Indium-Tin Oxide*).

Não é observada nenhuma mudança de fase nos materiais depositados, o que confirma que o processo de deposição é meramente físico, os agentes que se movimentam e se deslocam são apenas os íons e contra-íons da solução, que se coordenam com o material e propiciam a movimentação das partículas. As espessuras obtidas estão na ordem de 50 micrômetros, para tensões em torno de 100 V e tempos em torno de 1 minuto.

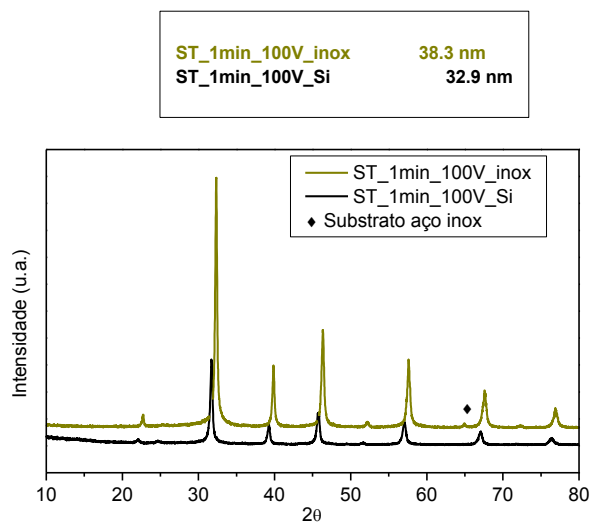
EPD's exclusivas de ST também foram realizadas em substratos de silício orientados ( $\langle 111 \rangle$ ) para a comparação com os filmes depositados em aço inoxidável. As **Figuras 4.15 e 4.16** mostram que a mudança de substrato também influencia na densidade de deposição.

Baseado nas informações apresentadas se pode concluir que a densidade dos filmes depositados em substratos de silício é maior do que a dos filmes depositados em aço inoxidável (devido ao não aparecimento do pico do substrato monocristalino de silício, que é muito intenso em relação aos picos do aço inoxidável, caso estes sejam comparados sem os filmes). Os tamanhos dos cristalitos dos materiais, na **Figura 4.15**, são aproximadamente iguais. Logo, este fator não seria suficiente para interferir na diferença observada entre as intensidades dos picos, mais uma evidência da maior densidade do filme no substrato de silício. Na **Figura 4.16**, os tamanhos dos cristalitos são consideravelmente diferentes, contudo a divergência das intensidades dos picos é muito alta, fato que só pode ser atribuído à união

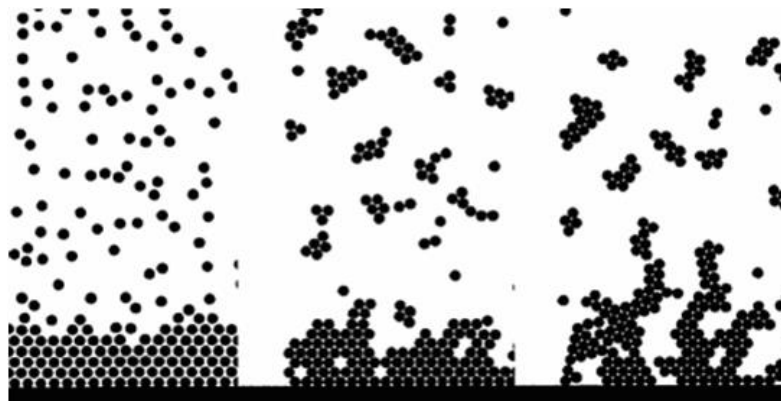
dos fatores tamanho de cristalito e densidade do filme. Esta diferença de densidade está relacionada às irregularidades superficiais do aço inoxidável. Um exemplo de deposição irregular é apresentado na **Figura 4.17**.



**Figura 4.15** – Difratometria de raios X para amostras de ST depositadas em silício e aço inox (60 V – 1 min).

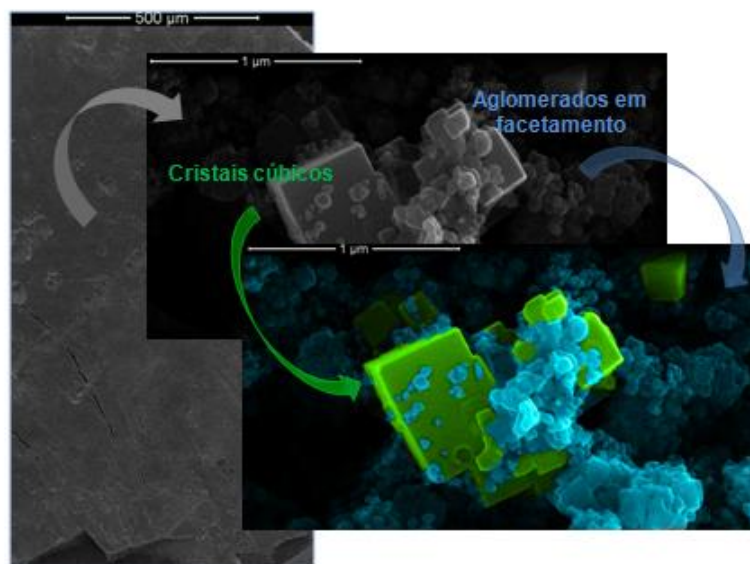


**Figura 4.16** – Difratometria de raios X para amostras de ST depositadas em silício e aço inox (100 V – 1 min).

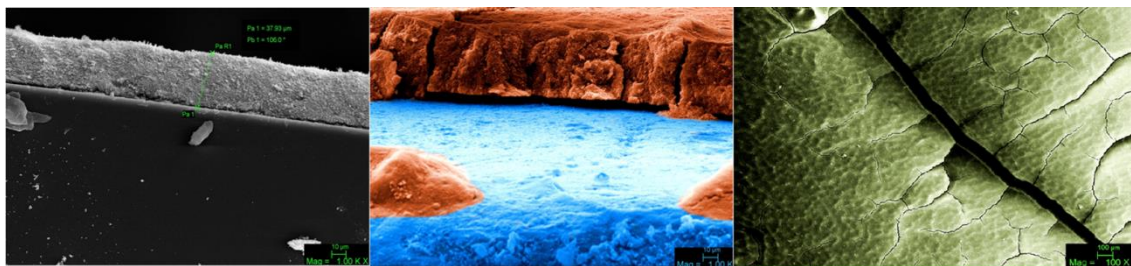


**Figura 4.17** – Esquema da regularidade da deposição dos filmes de materiais particulados. Os filmes se tornam mais irregulares, e menos densos, da esquerda para a direita, devido às aglomerações de partículas e/ou à não uniformidade na superfície do substrato (o que ocorre no caso do aço inoxidável) (BESRA, 2007).

Os filmes produzidos apresentaram boa aderência aos substratos (após tratamento térmico em torno de  $1000^{\circ}\text{C}$ ). Devido às considerações sobre densidade de deposição com base nos dados de difratometria e MEV (**Figura 4.18** e **Figura 4.19**), concluímos que as melhores deposições ocorrem nos substratos de silício, onde duas das caracterizações elétricas foram realizadas.



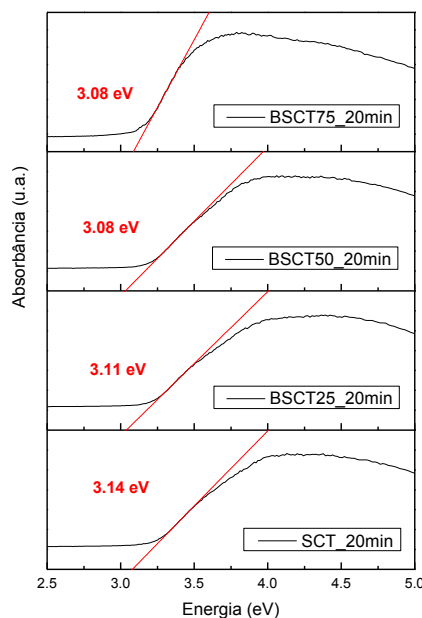
**Figura 4.9** – Microscopia eletrônica de um dos filmes de ST depositados em silício. EPD durante 1 min a 100 V. Os cristais cúbicos estáveis e em facetamento estão em destaque. Escalas em 1 e 500 µm (máximo de ampliação em 120.000 vezes).



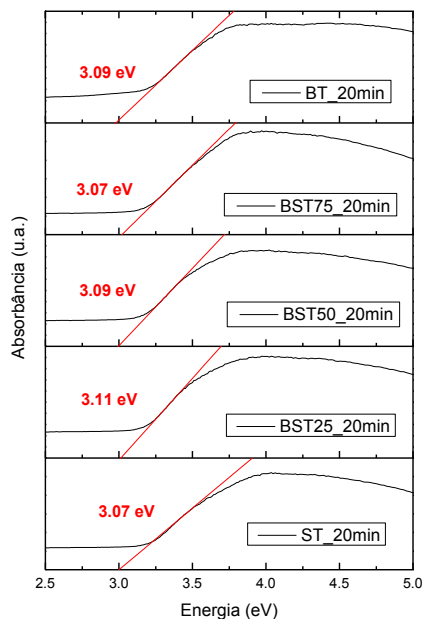
**Figura 4.19** – Microscopia eletrônica de um dos filmes de ST depositados em silício, platina e aço inox (esquerda para a direita). EPD durante 1 min a 100 V, tratados à 1000°C.

#### 4.4. Caracterização Óptica

Caracterizações ópticas também foram realizadas para as amostras de BST e BSCT. As **Figuras 4.20 e 4.21** apresentam curvas resultantes de caracterizações UV-Vis, os resultados dos cálculos do *gap* energético estão presentes (apenas não foi possível obter dados para a amostra BCT, por problemas durante a análise).

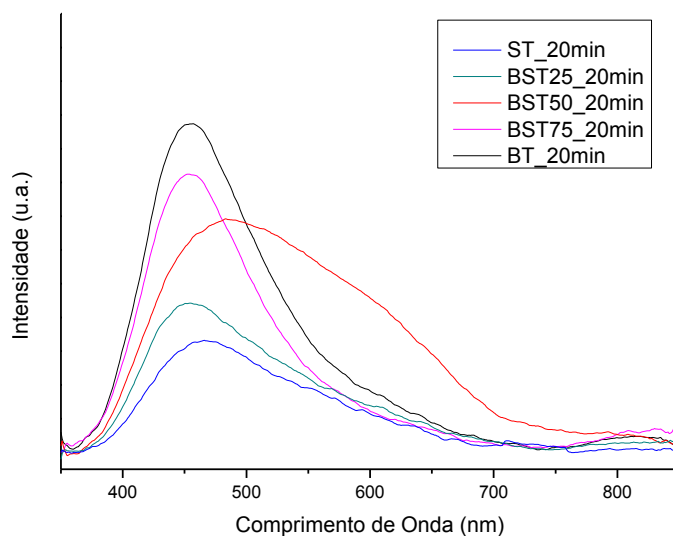


**Figura 4.20** – Curvas de absorvância *versus* energia para as amostras de BSCT. Os *gap*'s estão indicados.



**Figura 4.21** – Curvas de absorvância *versus* energia para as amostras de BST. Os *gap*'s estão indicados.

É possível observar que, para todas as amostras, o *gap* energético não varia muito (de 3.07 até 3.14), e que os valores estão de acordo com o visto na literatura. Essa similaridade na estrutura eletrônica destes materiais nos ajuda a explicar o motivo da solubilidade total destas duas classes de titanatos (a semelhança natural de suas estruturas eletrônicas facilita a formação das soluções sólidas).

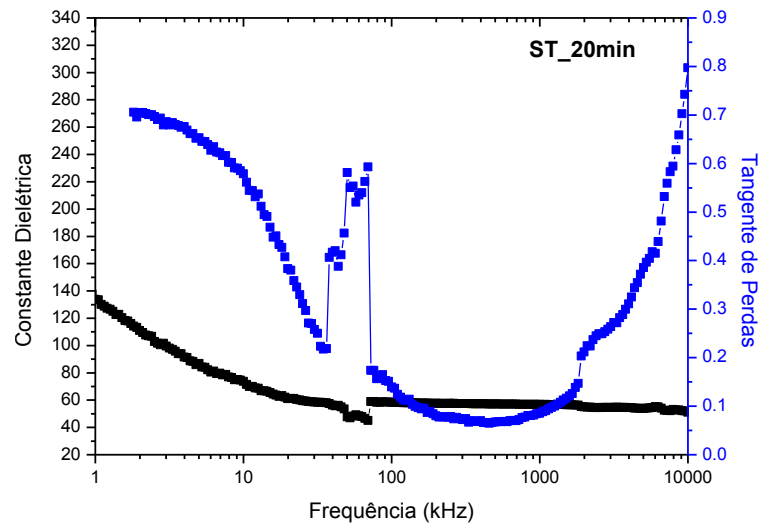


**Figura 4.22** – Emissão fotoluminescente das amostras de BST.

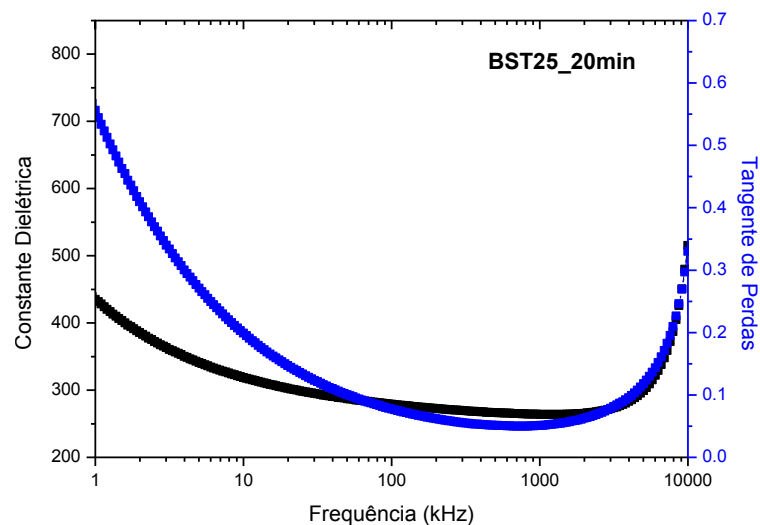
A **Figura 4.22** apresenta os gráficos de fotoluminescência das amostras de BST. Diversos trabalhos comentam a influência dos tamanhos de grãos e partículas na intensidade da emissão fotoluminescente, afirmando que, em geral, partículas menores apresentam emissões mais intensas, o que não ocorre aqui. As emissões mais intensas são aqueles referentes às estequiometrias próximas ao titanato de bário puro (BT). É importante observar que para a amostra BST50, além da banda de emissão ser mais larga, ela também se desloca para comprimentos de onda maiores (menor energia). Este deslocamento “para o vermelho” geralmente está associado à defeitos que geram estados intermediários no *gap* do material, mais precisamente estados intermediários mais rasos (próximos à banda de valência).

#### 4.5. Caracterização Elétrica

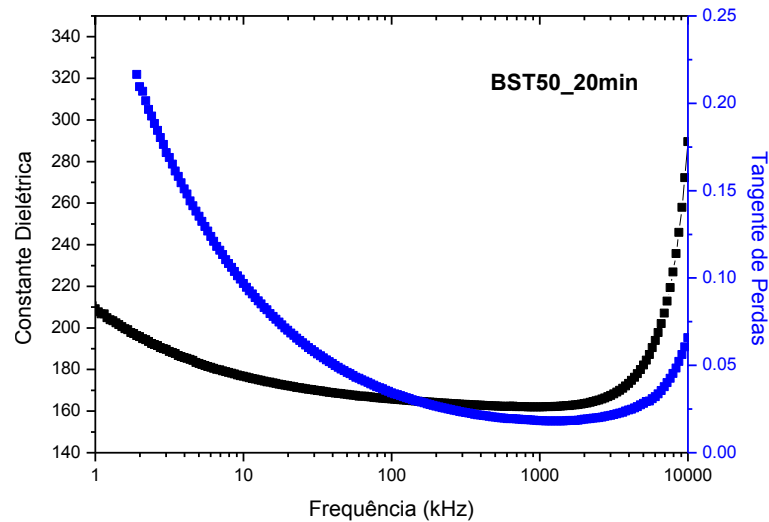
Algumas amostras também foram caracterizadas quanto ao seu caráter elétrico. No total, cinco pastilhas (ST, BST25, BST50, BST75 e BT) e dois filmes (ST e BT), foram analisadas em temperatura ambiente. Inicialmente, as **Figuras 4.23, 4.24, 4.25 e 4.26** trazem o comportamento da constante dielétrica e da tangente de perdas de acordo com a frequência do campo aplicado sobre as pastilhas de ST, BST25, BST50 e BST75. Naturalmente, as amostras com maior quantidade de bário apresentam maior constante dielétrica, apenas excluindo a amostras BST50, que possui valores próximos aos da amostra ST. Isso é decorrente da grande quantidade de fronteiras de grão que esta amostra intermediária possui, as fronteiras de grão apresentam permissividade bem menor do que os interiores dos grãos, o que contribui significativamente para o valor final da constante dielétrica. Em baixas frequências, as constantes dielétricas das pastilhas variam de 300 até 2000, o que são excelentes valores se levarmos em consideração a espessura e densidade das mesmas. Não foi observada nenhuma relaxação proeminente nestas amostras, apenas há um grande intervalo de frequências onde tanto a constante dielétrica quanto a tangente de perdas decaem e voltam a subir, fato que ainda deve ser estudado para melhores conclusões. Os valores de tangente de perdas são muito bons (para *bulk*) (KIM, 2012) em frequências que vão de 100 até 1000 kHz, não atingindo valores superiores a 0,1.



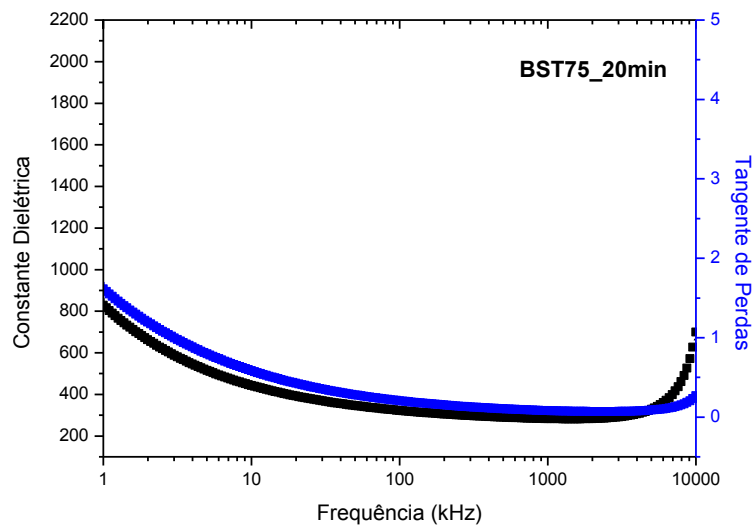
**Figura 4.23** – Constante Dielétrica e Tangente de Perdas *versus* frequência para a amostra ST (pastilha). Os pontos fora da curva na tangente de perdas são ruídos, intrínsecos à medida.



**Figura 4.24** – Constante Dielétrica e Tangente de Perdas *versus* frequência para a amostra BST25 (pastilha).



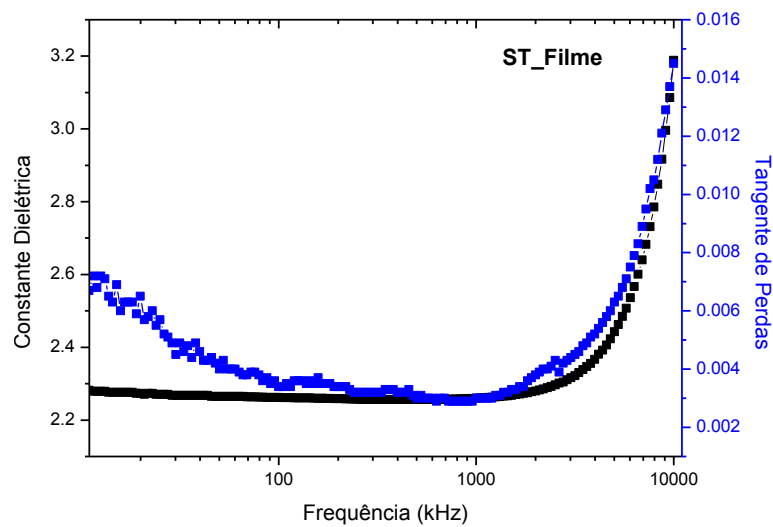
**Figura 4.25** – Constante Dielétrica e Tangente de Perdas *versus* frequência para a amostra BST50 (pastilha).



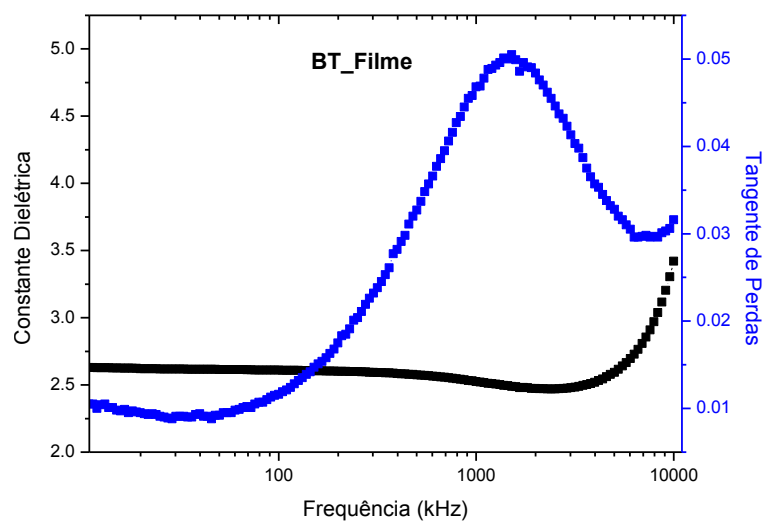
**Figura 4.26** – Constante Dielétrica e Tangente de Perdas *versus* frequência para a amostra BST75 (pastilha).

As **Figuras 4.27 e 4.28** apresentam o mesmo tipo de medida, porém para os filmes de ST e BT depositados por eletroforese. Enquanto as pastilhas apresentam espessuras da ordem de 1 milímetro, os filmes apresentam espessura na ordem de 10 micrômetros, logo, os filmes são 100 vezes mais finos que as pastilhas. O comportamento também é bem diferente daquele mostrado pelas pastilhas. Tanto a constante dielétrica quanto a tangente de perdas caem drasticamente. Duas características que se mostraram excelentes foram: A estabilidade da

constante dielétrica de 0,1 até 1000 kHz e; os baixíssimos valores de tangente de perdas, que não chegam a 0,05 para a amostra BT e nem a 0,015 para a ST, o que acarreta em uma incrível economia e armazenamento de energia, sem haver grandes perdas (a amostra referente ao filme de BT foi a única que apresentou um característico pico de relaxação (tangente de perdas), isto decorre da melhoria do sinal para os filmes, onde não há uma quantidade grande de poros e os dipolos do BT – ferroelétrico – podem responder melhor, mesmo em escala nanométrica).

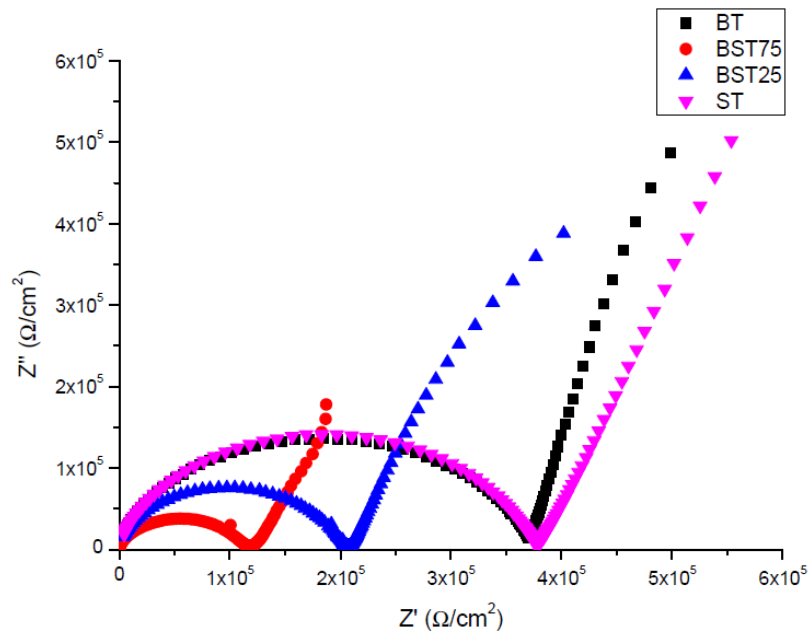


**Figura 4.27** – Constante Dielétrica e Tangente de Perdas *versus* frequência para a amostra ST (filme em Si).

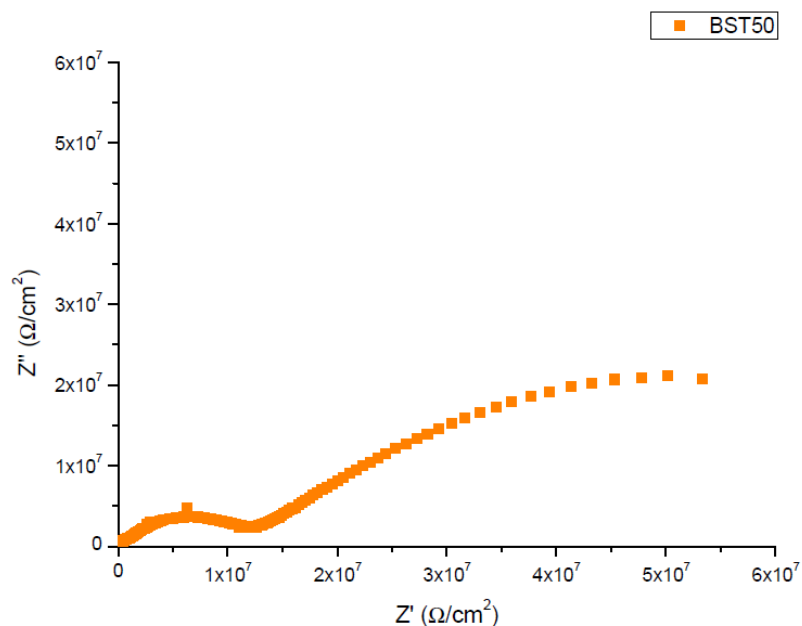


**Figura 4.28** – Constante Dielétrica e Tangente de Perdas *versus* frequência para a amostra BT (filme em Si).

Finalmente, as **Figuras 4.29 e 4.30** apresentam o diagrama de Cole-Cole para as pastilhas das amostras de BST. A presença de dois semi-círculos em cada uma das amostras confirma a contribuição dielétrica de duas regiões diferentes: os grãos e os contornos de grãos. É notável que, para a amostra de BST50 os semi-círculos apresentam intensidade de impedâncias bem maiores, fato decorrente da grande quantidade de fronteiras de grão.



**Figura 4.29** – Diagrama de Cole-Cole para as pastilhas de ST, BT.



**Figura 4.30** – Diagrama de Cole-Cole para a pastilha de BST50.

## Capítulo 5

### 5. Conclusões

Foi constatada a viabilidade da síntese de BST por MAH, onde foi obtido um material monofásico (após o tratamento em solução ácida) e de morfologia homogênea. A preparação de filmes por EPD também se mostrou eficaz, rápida e de grande versatilidade. Levando o que foi mostrado em consideração, pode-se confirmar a eficácia da síntese e do processamento de cerâmicas brancas, particularmente de cerâmicas da classe dos titanatos, utilizando métodos rápidos e econômicos. Portanto, estes meios de obtenção do material podem ser utilizados não somente no ambiente de pesquisa, mas também em ambientes industriais onde se visa a produção em larga escala.

A eficiência na preparação de soluções sólidas de BST também foi verificada. De fato, existe a substituição sistemática (que obedece à estequiometria dos reagentes) dos cátions do sítio A da estrutura *perovskita*, fato comprovado pelas fases identificadas por difratometria de raios X. Existe ainda uma predominância da fase cúbica para soluções sólidas cuja substituição de átomos de Ba por átomos de Sr equivale à 50% ou mais. Também foi verificado que o tamanho dos cristalitos (ou centros de nucleação) das amostras sintetizadas é radicalmente influenciado pelo mecanismo de substituição, sendo extremamente importante a investigação futura deste processo para a confirmação de propriedades interessantes.

Todas as estequiometrias apresentaram boa estabilidade térmica, emissão fotoluminescente na região do azul-verde e *gap* variando de 3.07 até 3.14. As propriedades elétricas ainda precisam ser mais investigadas, contudo, todas as amostras apresentaram bons valores de constante dielétrica e, para os filmes, particularmente, baixíssimas tangente de perdas foram registradas. A existência de maiores contornos de grãos na amostra BST50 é justificada pelo menor tamanho de cristalitos (obtido por XRD e MEV) o que afeta diretamente nas propriedades ópticas e elétricas, como observado.

## Capítulo 6

### 6. Referências Bibliográficas

ABDUL, M. F. S. A.; ZAINAL, Z. Electrophoretic Deposition and Characterization of Copper Selenide Thin Films. *The Malaysian Journal of Analytical Science*, vol. 11, p. 324-330, 2007.

ANTONELLI, E.; SILVA, R. S.; VICENTE, F. S.; ZANATTA, A. R.; HERNANDES, A. C. Electrophoretic Deposition of  $\text{Ba}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{TiO}_3$  Nanopowders. *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 203, p. 526-531, 2008.

BESRA, L.; LIU, M. A Review on Fundamentals and Applications of Electrophoretic Deposition (EPD). *Progress in Materials Science*, vol. 52, p. 1-61, 2007.

CALLISTER, W. D. J. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 7ª Edição. Ed. LTC, 2007.

CERAMICS.ORG. <<http://ceramics.org/learn-about-ceramics/history-of-ceramics>>, acesso em 15/08/2014.

CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. III; KINGERY, W. D. *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*. John Wiley & Sons, New York, cap. 1, p. 1-95, 1997.

GELFUSO, M. V.; PEREIRA JR., F. S.; THOMAZINI, D. Influência do Defloculante na Deposição de Alumina por Eletroforese. *Cerâmica*, vol. 49, p. 228-231, 2003.

GUO, H.; GAO, W.; YOO, J. Barium Strontium Titanate ( $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ ) Ferroelectric Films Produced by Electrophoretic Deposition. *Current Applied Physics*, vol. 4, p. 385-388, 2004.

MACEDO Jr, W. D. **Caracterização de filmes de  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas e depositados por eletroforese.** 2015. 60f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais). – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2015.

HAMAKER, H. C. Formation of Deposition by Electrophoresis. Trans. Farad Soc., vol. 36, p. 279-283, 1940.

KIM, S. W.; CHOI, H. I.; LEE, M. H.; PARK, J. S.; KIM, D. J.; DO, D.; KIM, K. H.; SONG, T. K.; KIM, W. J. Electrical Properties and Phase of  $\text{BaTiO}_3$  –  $\text{SrTiO}_3$  Solid Solution. Chinese Materials, 105, 12, 2012.

LEE, J.; KUMAGAI, N.; WATANABE, T.; YOSHIMURA, M. Direct Fabrication of Oxide Films by a Microwave-Hydrothermal Method at Low Temperature. Solid State Ionics, vol. 151, p. 41-45, 2002.

LONGO, E.; ORHAN, E.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI JR, F.; BELTRÁM, A.; ANDRÉS, J. Density Functional Theory Calculation of the Electronic Structure of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ : Photoluminescent Properties and Structural Disorder. Physics Review B., vol. 69, p. 125115-1-7, 2004.

LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S.; COSTA, M. G. S.; MOREIRA, M. L.; FIGUEIREDO, A. T.; ANDRÉS, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E. First Principles Calculation on the Origin of Violet-Blue and Green Light Photoluminescence Emission in  $\text{SrZrO}_3$  and  $\text{SrTiO}_3$ . Theor. Chem. Acc., vol. 124, p. 385-394, 2009.

LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S.; FIGUEIREDO, A. T.; SANTOS, L. P. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; SAMBRANO, J. R.; PASKOCIMAS, C. A.; VICENTE, F. S.; HERNANDES, A. C. Highly Intense Violet-Blue Light Emission at Room Temperature in Structurally Disordered  $\text{SrZrO}_3$  Powders. Applied Physics Letters, vol. 90, p. 091906-1-3, 2007.

LONGO, V. M.; COSTA, M. G. S.; SIMÕES, A. Z.; ROSA, I. L. V.; PAIVA SANTOS, C. O.; ANDRÉS, J.; LONGO, E.; VARELA, J. A. On the Photoluminescence Behavior of Samarium-Doped Strontium Titanate Nanostructure Under UV Light. A Structural and

MACEDO Jr, W. D. **Caracterização de filmes de  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas e depositados por eletroforese.** 2015. 60f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais). – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2015.

Electronic Understanding. Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 12, p. 7566-7579, 2010.

MACEDO, W. D. Estudo da Deposição de Filmes de Titanatos Nanoparticulados por Eletroforese. Uma Abordagem Sobre o uso de Técnicas Laboratoriais para o Ensino de Física. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Física), Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Presidente Prudente, Presidente Prudente, SP, 2012.

MOREIRA, M. L. Titanatos de Alcalinos Terrosos: a Ordem Associada à Desordem. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2010.

NAOHIKO, A. B. E.; HOSHINO, M.; KITAMURA, N.; ICHIRYU, A.; IDEMOTO, Y. Preparation and Estimation of  $\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$  Dielectric Films by EPD Method with Fine Powder Slurry. Journal of the Ceramic Society of Japan, vol. 118, p. 374-379, 2010.

NUNES, L. M. Efeito da densidade dos contornos de grãos nas propriedades e anomalias dielétricas de cerâmicas ferroelétricas de  $\text{BaTiO}_3$ . Tese de Mestrado, USP, São Carlos, 2009.

P. FAPESP (1). Abrindo a Terra, CAPA, Revista Pesquisa FAPESP, nº 198, 2012.

RANDALL, C. A.; NEWHAM, R. E.; CROSS, L. E. History of the First Ferroelectric Oxide,  $\text{BaTiO}_3$ . European Ceramics, 15, 18, 1990.

SAKKA, Y.; UCHIKOSHI, T.. Forming and Microstructure Control of Ceramics by Electrophoretic Deposition (EPD). KONA Powder and Particle Journal, nº 28, p. 74-90, 2010.

SOUZA, A. E. Fotoluminescência e Mecanismo de Crescimento em Titanatos Nanoestruturados. Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Bauru, Bauru, SP, 2011.

MACEDO Jr, W. D. **Caracterização de filmes de  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas e depositados por eletroforese.** 2015. 60f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais). – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2015.

SOUZA, A. E.; SANTOS, G. T. A.; BARRA, B. C.; MACEDO JR., W. D.; TEIXEIRA, S. R.; SANTOS, C. M.; SENOS, A. M. O. R.; AMARAL, L.; LONGO, E. Photoluminescence of  $\text{SrTiO}_3$ : Influence of Particle Size and Morphology. *Crystal Growth & Design*, aceito para publicação em 2012.

SOUZA, S. C. Estrutura e Fotoluminescência do Sistema  $\text{SrSnO}_3:\text{Nd}^{3+}$ . Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2009.

USA, UNITED STATE PATENT OFFICE, No. 2429588, Insulating Material, 1947.

XIAO, C. J.; LI, Z. X.; DENG, X. R. Grain-Size Effects on Thermal Properties of  $\text{BaTiO}_3$  Ceramics. *European Ceramics*, 23, 42, 2011.

WENTZCOVITCH, R. M. *et. al.* Ab Initio Molecular Dynamics With Variable Cell Shape: Application to  $\text{MgSiO}_3$ . *Physical Review Letters*, vol. 70, p. 3947-50, 1993.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Physical Review B*, 5, p. 3144-3151, 1972.

WRIGHTS ROCK S. <<http://www.wrightsrockshop.com>>, acesso em 29/08/2014.

ZETASIZER NANO SERIES. Manual 0317, Capítulo 16 – Potencial Zeta, p. 1-12, 2008.