

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

**SINTERIZAÇÃO A LASER E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS
COMPOSTOS $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ E $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$**

ZÉLIA SOARES MACÊDO

**Tese de Doutorado apresentada ao
Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, como parte
dos requisitos para a obtenção do
Título de Doutora em Ciências: Física
Aplicada.**

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez

SÃO CARLOS

2003

*Dedico este trabalho ao
Mário e às nossas
meninas, com todo o
meu amor.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez, pela oportunidade de realizar este trabalho, pela orientação presente, participativa e competente, pela confiança e pela grande amizade.

Ao Mário Ernesto, pelo carinho, pela motivação e apoio incondicionais, pelas discussões valiosas, pelas correções no texto da Tese e pela parceria na caracterização do BGO.

À Universidade Federal de Sergipe e ao Conselho do Departamento de Física, pela confiança e pela oportunidade de realizar este doutoramento, e à CAPES pelo apoio financeiro.

Agradeço aos professores Dr. José A. Eiras e Dra. Ducinei Garcia, do GCFerr-UFSCar, pelas discussões proveitosas e pelo uso do laboratório e equipamentos.

Aos meus parceiros de trabalho, com quem estou aprendendo sempre: Manuel Lente, Divanízia Souza, Ronaldo Silva, Cynthia Ferrari, André Martinez, Paulinha Saia, Diógenes Reyes, Luciara Barbosa, Zezé de Souza e Rodrigo Bianchi, e a todos os colegas do GCCMC, pela convivência e pela amizade.

À Talita Mazon, pelas correções e sugestões para o texto da Tese.

Ao corpo técnico do GCCMC. Meus agradecimentos especiais ao Cássio, que me deu grande apoio durante a minha adaptação no grupo, ao Manuel, por sua eficiência e solicitude na confecção dos pastilhadores e acessórios para o sistema, e ao Geraldo pelas medidas de caracterização térmica, e por me ensinar a operar o sedígrafo.

Ao corpo técnico do IFSC e do GCFerr-UFSCar, e à singular equipe da Biblioteca do IFSC.

Às secretárias Érica (do GCCMC) e Gigi (do núcleo de pós-graduação da UFS), que por várias vezes me ajudaram à distância.

À minha mãe e aos meus irmãos, que me incentivaram e torceram por mim.

Às minhas filhas, Fernanda, Flávia e Júlia, pelo carinho, compreensão e grande incentivo.

Aos meus primos, Samantha e Danilo, que me acolheram em São Carlos e me ofereceram o ombro amigo quando eu mais precisei.

Aos amigos da pós-graduação, pelos momentos de descontração e pelo companheirismo de todas as horas.

A todas as pessoas que ao longo destes anos foram minhas amigas, dividindo problemas e alegrias. Cada uma delas me ajudou a realizar este trabalho.

Produção científica no período

Trabalhos diretamente ligados à tese

- **Z.S. Macedo**, A.C. Hernandes; “Sinterização ultra-rápida de materiais cerâmicos usando radiação laser”, *Cerâmica*, **46** [300] 196-99 (2000).
- **Z.S. Macedo**, A.C. Hernandes; “Laser Sintering of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ Ceramics”, *Journal of American Ceramic Society*, **85** [7] 1870-72 (2002).
- **Z.S. Macedo**, A.C. Hernandes; “Laser Sintering of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ferroelectric Ceramics”, *Materials Letters*, **55** [4] 217-20 (2002).
- **Z.S. Macedo**, R.S. Silva, M.E.G. Valerio, A.L. Martinez and A.C. Hernandes; “Laser Sintered Bismuth Germanate Ceramics as Scintillator Devices”, *Journal of the American Ceramic Society*, aceito para publicação (fev/2003).
- **Z.S. Macedo**, A.L. Martinez and A.C. Hernandes; “Characterization of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single crystal by impedance spectroscopy”, *Materials Research*, submetido para publicação.
- **Z.S. Macedo**, C.R. Ferrari and A.C. Hernandes; “Self-Propagation High-Temperature Synthesis of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ”, *Journal of Powder Technology*, submetido para publicação.
- **Z.S. Macedo**, C.R. Ferrari and A.C. Hernandes; “Impedance Spectroscopy of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramic produced by self-propagating high-temperature synthesis technique”, *Journal of the European Ceramic Society*, submetido para publicação.
- **Z.S. Macedo**, M.H. Lente, J.A. Eiras and A.C. Hernandes; “Dielectric and ferroelectric characterization of laser sintered $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics”, em preparação.
- **Z.S. Macedo**, R.S. Silva, M.E.G. Valerio and A.C. Hernandes; “Thermoluminescent and Radioluminescence characterization of bismuth germanate ceramics”, em preparação.

Outros

- **Z.S. Macedo**, M.F. Andrade, C.P. dos Santos, M.L. Moreira, P.V. Nascimento, O.P. Monteiro, M.E.G. Valerio; “Ciência em Foco: um Laboratório Itinerante de Física”, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, **22** [1] 140-43 (2000).
- R.J.C. Lima, J.M. Sasaki, A.P. Ayala, P.T.C. Freire, I. Guedes, F.E.A. Melo, J. Mendes-Filho, M.E.G. Valerio, **Z.S. Macedo**, J.F. Lima and V.R. Mastelaro; “Evidence of the new structure in the mixed metal sulphate system by EXAFS experiment”, *X-Ray Spectrometry*, **31** [2] 162-66 (2002).

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1 INTRODUÇÃO.....	2
1.2 OBJETIVOS.....	5
1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	6
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 O LASER DE CO ₂ E O PROCESSAMENTO A LASER.....	8
2.2 SINTERIZAÇÃO	11
2.2.1 <i>Relação entre retração linear e densidade</i>	16
2.2.2 <i>Modelos para o estágio inicial da sinterização</i>	18
2.2.2.1 Modelo de Kuczynski.....	18
2.2.2.2 Modelo de Coble	20
2.2.2.3 Modelo de Woolfrey e Bannister para ensaios não-isotérmicos.....	22
2.2.3 <i>Estágios intermediário e final da sinterização: cinética de crescimento de grãos</i>	24
2.3 MATERIAIS FERROELÉTRICOS	27
2.3.1 <i>Definição</i>	27
2.3.2 <i>Interação de um ferroelétrico com um campo elétrico externo</i>	27
2.3.3 <i>Espectroscopia de impedância</i>	29
2.3.4 <i>Histerese Ferroelétrica</i>	35
2.4 O TITANATO DE BISMUTO	37
2.5 RADIOLUMINESCÊNCIA.....	45
2.5.1 <i>Eficiência dos cintiladores</i>	47
2.5.2 <i>Tempo de decaimento radioluminescente</i>	48
2.5.3 <i>Afterglow</i>	49
2.5.4 <i>Transparência dos cintiladores</i>	49
2.5.5 <i>Dano por radiação</i>	50
2.6 TERMOLUMINESCÊNCIA	50
2.6.1 <i>Conceitos básicos</i>	50
2.6.2 <i>Modelo geral para a termoluminescência</i>	52
2.7 O GERMANATO DE BISMUTO	57

3 MATERIAIS E MÉTODOS	62
3.1 PRODUÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS.....	63
3.1.1 <i>Síntese e Compactação</i>	63
3.2 SINTERIZAÇÃO A LASER.....	65
3.1.1 <i>Experimentos iniciais</i>	65
3.1.2 <i>O sistema de sinterização a laser</i>	70
3.1.3 <i>Determinação das condições experimentais de sinterização</i>	74
3.3 AMOSTRAS DE REFERÊNCIA.....	80
3.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	81
3.4.1 <i>Técnica de Sedimentação</i>	81
3.4.2 <i>Análise Térmica Diferencial</i>	82
3.4.3 <i>Método de Arquimedes para determinação de densidade</i>	83
3.4.4 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	84
3.4.5 <i>Difratometria de raios-X</i>	86
3.4.6 <i>Dilatometria a taxa constante de aquecimento</i>	87
3.4.7 <i>Espectroscopia de Impedância</i>	88
3.4.8 <i>Histerese Ferroelétrica</i>	89
3.4.9 <i>Termoluminescência</i>	91
3.4.10 <i>Transmissão Óptica</i>	92
3.4.11 <i>Radioluminescência</i>	93
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	95
4.1 TAMANHO DE PARTÍCULA E FASES PRESENTES.....	96
4.1.1 <i>Tamanho de Partícula</i>	96
4.1.2 <i>Análise Térmica Diferencial</i>	98
4.1.3 <i>Caracterização por difratometria de Raios-X</i>	101
4.2 SINTERIZAÇÃO	107
4.2.1 <i>Temperatura durante a sinterização a laser</i>	107
4.2.2 <i>Densidade e microestrutura</i>	110
4.2.2.1 <i>Sinterização em forno elétrico</i>	110
4.2.2.2 <i>Sinterização a laser</i>	115
4.2.4 <i>Estudo cinético da sinterização</i>	125
4.2.1 <i>Estágio inicial de sinterização</i>	125

4.2.2 Estágio intermediário da sinterização.....	129
4.2.3 Estágio final da sinterização.....	131
4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	134
4.3.1 Caracterização elétrica.....	134
4.3.2 Caracterização dielétrica.....	147
4.3.3 Caracterização ferroelétrica.....	151
4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	153
4.4.1 Transparência.....	153
4.4.2 Eficiência do cintilador.....	156
4.4.3 Dano por radiação.....	163
5 CONCLUSÕES	168
5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS	169
5.2 CONCLUSÕES.....	173
6 FUTUROS TRABALHOS	174
ANEXO A: O MODELO DE DEBYE.....	I
ANEXO B: IMPEDÂNCIA DE UM CIRCUITO RC PARALELO.....	VII
REFERÊNCIAS	X

LISTA DE ABREVIATURAS

BIT	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
BGO	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$
BIT-L	Cerâmica de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sinterizada a laser
BIT-F	Cerâmica de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sinterizada em forno elétrico
BGO-L	Cerâmica de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ sinterizada a laser
BGO-F	Cerâmica de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ sinterizada em forno elétrico
BGO-M	Monocristal de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$
CPE	Elemento de Fase Constante
TL	Termoluminescência
RL	Radioluminescência
DTA	Análise Térmica Diferencial
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

LISTA DE SÍMBOLOS

\tilde{a}	raio da esfera, nos modelos de Kuczynski e Coble
$\tilde{\rho}$	raio da superfície externa do pescoço, no modelo de Coble
a	taxa de aquecimento
A_m	probabilidade de recombinação
A_n	probabilidade de rearmadilhamento
C	capacidade térmica
c	velocidade da luz no vácuo
C_∞	concentração de vacâncias em uma superfície plana
$C(r)$	concentração de vacâncias em uma superfície com raio r
C_0	Capacitância da célula de medidas de impedância
D	coeficiente de difusão
E_a	energia de ativação para portadores de carga
E_c	Campo coercitivo
f	freqüência
g	aceleração da gravidade
G	tamanho de grão
I	intensidade de luminescência
I^*	Corrente elétrica em modo alternado
J	fluxo
k	Constante de Boltzman
K	condutividade térmica
L	dimensão linear
m	concentração de centros de recombinação
N	concentração total de armadilhas
n	coeficiente de sinterização
n_a	concentração de elétrons armadilhados
n_c	concentração de elétrons na banda de condução
p	probabilidade de escape, por unidade de tempo
P_r	Polarização remanescente
P_s	Polarização de saturação

Q	energia de ativação para o processo de sinterização
s	fator de freqüência
T	temperatura
t	tempo
T_C	Temperatura de Curie
$\text{tg } \delta$	tangente de perda dielétrica
V	volume
V^*	Voltagem em modo alternado
Y	retração linear
Y^*	admitância
Z^*	Impedância
Z^*_{CPE}	Impedância de um elemento de fase constante
Z^*_{RC}	Impedância de um bloco RC paralelo
Z'	Parte real da impedância
Z''	Parte imaginária da impedância
z_D	profundidade de penetração térmica
$\tilde{\delta}$	comprimento de penetração óptica
α	coeficiente de atenuação óptica
μ	permeabilidade magnética
$\tilde{\gamma}$	coeficiente de conversão da radiação em energia de formação de pares elétron-buraco
v	velocidade limite de Stokes
η	viscosidade
γ	energia (ou tensão) superficial
ρ	densidade
Ω	volume atômico, ou volume de uma vacância
δ	aproximação entre as esferas, no modelo de Coble
χ	susceptibilidade elétrica
ϵ^*	permissividade dielétrica
ϵ'	permissividade relativa
ϵ''	fator de dissipação

ϵ'_{\perp}	Permissividade relativa na direção perpendicular ao plano ab do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
$\epsilon'_{//}$	Permissividade relativa na direção paralela ao plano ab do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
σ	condutividade elétrica
τ	Constante de tempo de relaxação dielétrica
ω	freqüência angular
ω_0	Freqüência de relaxação dielétrica
ψ	fator de descentralização no diagrama complexo (Z'' vs. Z' , ϵ'' vs. ϵ')

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 2.1: Modos vibracionais e níveis de energia da molécula de CO₂ (adaptado de http://www.altair.org/CO2laser.html).</i>	8
<i>Figura 2.2: A sinterização é um processo de mudança estrutural que envolve a contribuição de dois subprocessos: a densificação e crescimento de grão. As contribuições relativas de cada um dependem das variáveis do processo experimental (Shaw, 1989a).</i>	12
<i>Figura 2.3: Fluxo de vacâncias a partir do pescoço formado entre as partículas, com fluxo de átomos na direção oposta, resultando na formação dos pescoços (Shaw, 1989a).</i>	14
<i>Figura 2.4: Formação dos pescoços a partir do fluxo de átomos entre regiões com diferentes curvaturas, de acordo com o gradiente de pressão entre estas regiões (Shaw, 1989a).</i>	15
<i>Figura 2.5: Mecanismos de transporte de massa durante a sinterização. O fluxo de massa tem origem na superfície (M1, M3 e M4), no interior da partícula (M2 e M6) ou no contorno de grão (M5), porém, o destino é sempre o pescoço (Perazolli, 1996).</i>	16
<i>Figura 2.6: Curva típica de retração linear Y e a evolução microestrutural de uma cerâmica durante o processo de sinterização. (1) fase pré-inicial; (2) fase inicial; (3) fase intermediária e (4) fase final.</i>	18
<i>Figura 2.7: Representação esquemática da sinterização de uma esfera sobre uma superfície plana, considerada no modelo de Kuczynski.</i>	19
<i>Figura 2.8: Geometria para a sinterização entre duas esferas considerando difusão por vacâncias, segundo o modelo de Coble para a sinterização em estágio inicial. As regiões sombreadas representam a massa redistribuída do contorno de grão para a superfície do pescoço (Coble, 1961).</i>	21
<i>Figura 2.9: a) Microestrutura de um corpo cerâmico sinterizado. b) Representação desta microestrutura segundo o modelo de brick-layer. c) Circuito equivalente usado para analisar a impedância deste sistema, onde um elemento RC representa os grãos, e o outro os contornos de grão.</i>	31
<i>Figura 2.10: a) Diagrama de impedância no plano complexo, com o centro do semicírculo localizado sobre o eixo das abscissas. b) Diagrama de impedância com o semicírculo descentralizado de um ângulo θ. O centro C está abaixo do eixo horizontal.</i>	33
<i>Figura 2.11: Diagramas de impedância no plano complexo para sistemas caracterizados por dois semicírculos com tempos de relaxação τ_1 e τ_2. a) $\tau_1/\tau_2 = 100$ e há uma clara separação dos arcos; b) $\tau_1/\tau_2 = 10$ e os arcos estão superpostos.</i>	34
<i>Figura 2.12. Curva de histerese ferroelétrica, polarização versus campo aplicado.</i>	36
<i>Figura 2.13 – Estrutura cristalina do Bi₄Ti₃O₁₂, com camadas de óxido de bismuto (Bi₂O₂)²⁺ transversais ao eixo c, intercaladas por blocos do tipo perovskita, com fórmula (Bi₂Ti₃O₁₀)²⁻. (a) Estrutura ideal, calculada por Aurivillius (1949). As linhas representam os limites da cela unitária. (b) Estrutura distorcida, como observada entre 25°C e 650°C por Hervoches & Lightfoot (1999).</i>	38
<i>Figura 2.14: Diagramas típicos de termoluminescência do cristal de CaCO₃:Mg,Mn,Sr: (a) curva de emissão policromática; (b) espectro em T = 170 °C. (Macedo et al., 1999).</i>	52

Figura 2.15: Modelo de bandas de energia para sólidos. n_a , m e n_c são as concentrações, num dado instante, de elétrons armadilhados, buracos nos centros de recombinação e elétrons livres na banda de condução, respectivamente. N é a concentração total de armadilhas (Chen & Kirsh, 1981).	53
Figura 2.16: (a) Estrutura do BGO, com o plano (100) paralelo à página. A cela unitária cúbica possui dimensão lateral $a_0 = 10.54 \text{ \AA}$ e contém quatro fórmulas $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (Radaev, 1990). (b) Representação dos tetraedros GeO_4 e dos octaedros BiO_6 na estrutura do BGO.	58
Figura 3.1: Esquema do processo de preparação dos compactos à verde: (a) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; (b) $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.	64
Figura 3.2: Imagens do corpo cerâmico de BGO sinterizado a laser durante os testes preliminares: (a) fotografia do corpo cerâmico processado segundo a estratégia A (feixe em movimento sobre a amostra) (b) micrografia obtida por MEV da região central da linha irradiada, (c) micrografia região central do corpo cerâmico sinterizado segundo a estratégia B (feixe fixo sobre a amostra), (d) periferia da região irradiada segundo a estratégia B.	67
Figura 3.3: Micrografias do corpo cerâmico de BIT sinterizado a laser durante os experimentos iniciais: (a) usando a estratégia A (feixe em movimento sobre a amostra), (b) usando a estratégia B (feixe fixo).	68
Figura 3.4: Micrografias de fratura das cerâmicas sinterizadas a laser durante os experimentos preliminares, usando a estratégia B (feixe fixo sobre a amostra): (a) BGO – micrografia registrada a uma profundidade de aproximadamente 0.7 mm em relação à superfície da pastilha; (b) BIT – micrografia registrada a uma profundidade de aproximadamente 1 mm em relação à superfície da pastilha.	69
Figura 3.5: Potência do laser em função da tensão aplicada no gerador de radiofrequência.	71
Figura 3.6 – Aparato experimental para sinterização a laser. E – espelho; L – lente; A – amostra.	72
Figura 3.7: (a) Fotografia do papel marcado pelo feixe de laser; (b) Perfil do feixe, determinado pelo software Densitometria e ajustado à função gaussiana $y = \exp[-(x-x_0)^2/\sigma^2]$, onde $x_0 = 3.8 \text{ mm}$ e $\sigma = 3.7 \text{ mm}$.	73
Figura 3.8: Microestrutura da parte central da superfície da pastilha de BGO irradiado durante 5 minutos, com diâmetro do feixe de $(5.5 \pm 0.5) \text{ mm}$: (a) $P = 12 \text{ W}$; (b) $P = 20 \text{ W}$; (c) $P = 30 \text{ W}$.	75
Figura 3.9: Microestrutura da parte central da superfície da pastilha de BIT irradiado durante 5 minutos, com diâmetro do feixe de $(4.0 \pm 0.5) \text{ mm}$: (a) $P = 10 \text{ W}$; (b) $P = 14 \text{ W}$; (c) $P = 22 \text{ W}$.	75
Figura 3.10: Comparação entre cerâmicas de BGO sinterizadas a laser com e sem os procedimentos de pré aquecimento e aumento linear de potência: (a) e (b) 16 watts / 1 min, aplicados sem rampa de potência nem pré aquecimento, (c) e (d) 20 watts / 10 minutos, após pré-aquecimento e programa de potência.	77
Figura 3.11: Programa de aumento linear de potência e dos patamares empregados na sinterização a laser do BIT. Para o BGO, o segundo patamar ocorria a 20 W e durava 30 minutos.	78
Figura 3.12: Esquema do processo de sinterização a laser.	79
Figura 3.13: Posicionamento do termopar sobre a superfície da pastilha cerâmica durante a medida de temperatura.	80
Figura 3.14: Sistema para a caracterização ferroelétrica (Lente, 2001).	91
Figura 4.1: Tamanho de partícula em função do tempo de moagem dos pós precursores dos materiais cerâmicos $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.	97

Figura 4.2: Diagramas de distribuição do tamanho de partícula, obtido por sedigrafia, dos pós precursores antes da calcinação: (a) $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$; (b) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	97
Figura 4.3: Imagens de MEV dos pós calcinados e re-móidos por 24 h: (a) $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$; (b) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	98
Figura 4.4: Análise térmica diferencial do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - pós precursores e material reagido.....	99
Figura 4.5: Análise térmica diferencial do $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: (a) pós precursores e material reagido; (b) monocristal.....	100
Figura 4.6: Micrografia da cerâmica de BGO sinterizado a laser. No detalhe, observa-se a presença de uma segunda fase na região dos contornos de grão (possivelmente $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ que se funde durante a sinterização).....	101
Figura 4.7 -Difratogramas do BGO: (a) monocristal, (b) pó calcinado, (c) cerâmica sinterizada no forno, (d) cerâmica sinterizada a laser. Os pontos experimentais foram tomados à temperatura ambiente, e ajustados pelo software Powdercell. As setas indicam as reflexões principais da fase $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	104
Figura 4.8 - Difratogramas do BIT, ajustados pelo software Powdercell: (a) pó calcinado, (b) cerâmica sinterizada em forno elétrico.....	106
Figura 4.9 – Padrão de difração da cerâmica de BIT sinterizada a laser, indexadas pelas fichas do banco de dados cristalográficos JCPDS-ICDD: (a) sem tratamento térmico; (b) após tratamento térmico a 700 °C, seguido de resfriamento lento.	106
Figura 4.10: Temperatura nas cerâmicas e potência empregada durante o programa de irradiação. Para medir a temperatura, um termopar tipo S era posicionado alternadamente no centro e na periferia da superfície irradiada. (a) primeira face irradiada; (b) segunda face irradiada; (c) valor médio das temperaturas medidas na primeira face irradiada.....	110
Figura 4.11: Retração linear e sua derivada, em função do tempo e temperatura de sinterização em forno elétrico: (a) BIT; (b) BGO. Os ensaios foram realizados em dilatômetro, em atmosfera de ar sintético.....	112
Figura 4.12: Densidade relativa e temperatura das cerâmicas sinterizadas em forno elétrico, em função do tempo, obtida a partir de análise dilatométrica, em atmosfera de ar sintético: (a) BIT – patamar em 1050 °C; (b) BGO – patamar em 840 °C. A taxa inicial, de aquecimento, foi de 10 °C/min.	114
Figura 4.13: Retração linear e sua derivada, em função da potência e da temperatura de sinterização a laser, (a) BIT; (b) BGO.....	116
Figura 4.14: Densidade relativa e microestrutura das cerâmicas de BGO sinterizadas a laser, em função do tempo de sinterização e da potência.	118
Figura 4.15: Densidade relativa e microestrutura das cerâmicas de BIT sinterizadas a laser, em função do tempo de sinterização e da potência.	119
Figura 4.16: Distribuição de calor no compacto irradiado por um feixe laser com perfil gaussiano.	120
Figura 4.17: Tamanho de grão e densidade das cerâmicas de BIT e BGO, em função do tempo e temperatura de sinterização. No caso das cerâmicas sinterizadas a laser, a temperatura é uma média dos valores medidos no centro e na borda do corpo cerâmico. (a) BIT-L; (b) BGO-L; (c) BIT-F; (d) BGO-F.	124
Figura 4.18: Diagramas usados na análise do estágio inicial de sinterização usando o modelo de Woolfrey e Bannister. Os pontos usados correspondem à região linear do diagrama de $T^2 dY/dT$ vs. Y, e nesta região	

<i>a retração linear possui valores entre 3% e 10%. (a) e (b): BIT sinterizado a laser; (c) e (d) BIT sinterizado em forno, sob taxa de aquecimento de 5 K/min.</i>	127
<i>Figura 4.19: Determinação do mecanismo de sinterização por crescimento de grão, sob taxa constante de aquecimento: (a) BIT-L; (b) BIT-F, (c) BGO-L, (d) BGO-F. As taxas de aquecimento foram 0.17 K/s (no forno) e 0.9 K/s (taxa de aumento da temperatura média durante a sinterização a laser).</i>	130
<i>Figura 4.20: Determinação do mecanismo de sinterização por crescimento de grão, à temperatura constante, no estágio final da sinterização: (a) BIT-L; (b) BIT-F, (c) BGO-L, (d) BGO-F.</i>	132
<i>Figura 4.21: Diagramas de impedância no plano complexo das amostras de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sinterizadas a laser (a) e em forno elétrico (b), medida à temperatura $T = 500^\circ\text{C}$. Os números representam o logaritmo da frequência de medida.</i>	135
<i>Figura 4.22: Diagramas de impedância no plano complexo das amostras de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sinterizadas a laser (a) e em forno elétrico (b), medida à temperatura $T = 700^\circ\text{C}$. Os números representam o logaritmo da frequência de medida.</i>	136
<i>Figura 4.23: Evidência da formação de camadas cristalinas empilhadas no interior dos grãos de BIT. (a) e (b): partículas do pó calcinado, (c) fratura de uma cerâmica sinterizada a laser. As setas indicam as regiões onde o empilhamento é mais evidente.</i>	141
<i>Figura 4.24: Diagramas de Arrhenius para as condutividades elétricas das cerâmicas de BIT, e fator de descentralização, relacionado à largura da distribuição das energias de ativação: (a) Primeiro semicírculo - contornos de grão, (b) Segundo semicírculo - contornos inter-camadas (região intra-grão); (c) Terceiro semicírculo - bulk (região intra-grão).</i>	144
<i>Figura 4.25: Fator de descentralização dos semicírculos no diagrama complexo de impedâncias, em função da temperatura. Os índices 1, 2 e 3 referem-se ao primeiro, segundo e terceiro semicírculo, respectivamente.</i>	146
<i>Figura 4.26: (a) Permissividade relativa, e (b) tangente de perda das cerâmicas de BIT, sinterizadas a laser e em forno elétrico, em função da frequência, para temperatura de 100°C.</i>	148
<i>Figura 4.27: Permissividade dielétrica das cerâmicas de BIT, sinterizadas a laser e em forno elétrico, em função da temperatura, para frequências de: (a) 1 kHz; (b) 100 kHz e (c) 1 MHz.</i>	150
<i>Figura 4.28: Curvas de histerese ferroelétrica das cerâmicas sinterizadas a laser e em forno elétrico. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, com frequência de 10 Hz.</i>	152
<i>Figura 4.29: Micrografias de fratura das cerâmicas de BGO: (a) sinterizada em forno elétrico ($840^\circ\text{C} / 10\text{h}$); (b) sinterizada a laser (20 W / 30 min).</i>	154
<i>Figura 4.30: Fotografias feitas em microscópio óptico de cerâmicas de BGO: (a) sinterizada em forno elétrico ($840^\circ\text{C} / 10\text{h}$); (b) sinterizada a laser (20 W / 30 min).</i>	155
<i>Figura 4.31: Curvas de absorção óptica das cerâmicas de BGO sinterizada em forno elétrico (BGO-F) e a laser (BGO-L), comparadas à curva de absorção do monocristal (BGO-M). A espessura de todas as amostras era $400\ \mu\text{m}$.</i>	156
<i>Figura 4.32: Curvas policromáticas de RL das cerâmicas de BGO sinterizadas a laser (BGO-L) e em forno elétrico (BGO-F), e do monocristal (BGO-M), representadas como porcentagem da máxima intensidade</i>	

<i>observada para o monocristal. As amostras eram irradiadas com radiação β do $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ durante a medida.</i>	157
<i>Figura 4.33 Espectros de radioluminescência e absorção óptica do BGO: (a) cerâmica sinterizada a laser, (b) cerâmica sinterizada em forno elétrico e (c) monocristal. A intensidade da emissão RL é dada em porcentagem, relativa à emissão máxima do monocristal.</i>	160
<i>Figura 4.34: Curvas policromáticas de emissão TL das amostras estudadas, sob taxa de aquecimento de 1 °C/s, após irradiação com doses iguais de partículas β.</i>	161
<i>Figura 4.35: Espectros TL do $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ irradiado com luz UV, medidos à temperatura dos picos de emissão: (a) cerâmica convencional (BGO-F); (b) cerâmica sinterizada a laser (BGO-L).</i>	163
<i>Figura 4.36: Estudo comparativo da densidade de armadilhas criadas por altas doses de radiação, para cerâmicas de BGO sinterizadas a laser e em forno elétrico. (a) Dependência da área sob a curva de emissão TL com o tempo de irradiação com luz UV. (b) Dependência da área sob a curva de emissão TL com a dose de radiação.</i>	165
<i>Figura 4.37. a) Intensidade RL policromática do BGO em função da dose de radiação β do $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, medida à temperatura ambiente para o monocristal e para as cerâmicas sinterizada a laser e convencional. ..</i>	166
<i>Figura A.1: Dependência temporal da polarização P em um dielétrico após a aplicação de um campo elétrico em $t = 0$ (McDonald, 1987).</i>	II
<i>Figura A.2: a) Diagrama de ϵ'' versus ϵ' no plano complexo; b) Partes real e imaginária da permissividade em função da frequência.</i>	III
<i>Figura A.3: (a) Permissividade relativa ϵ', e (b) fator de perda, ϵ'' em função da frequência, de um monocristal de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ a 750 °C (Macedo et al., 2002).</i>	V
<i>Figura B.1: Associação em série de um resistor R e um capacitor C</i>	VII
<i>Figura B.2: Representação vetorial da tensão e da corrente aplicadas em modo alternado a um circuito RC paralelo.</i>	VIII

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 2.I: Detalhes de estrutura cristalina do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.</i>	39
<i>Tabela 2.II: Valores de permissividade dielétrica do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, e condições experimentais em que foram medidos, relatados por diversos pesquisadores. $\epsilon'_{ }$ e ϵ'_{\perp} são as componentes paralela e perpendicular ao plano ab. ϵ'_a, ϵ'_b e ϵ'_c são os valores de permissividade relativa medidos ao longo dos eixos a, b e c, respectivamente.</i>	40
<i>Tabela 2.III: Energias de ativação aparente dos processos condutivos do BIT.</i>	42
<i>Tabela 2.IV: Valores típicos de polarização remanescente (P_r) e campo coercitivo (E_c) do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.</i>	44
<i>Tabela 2.V – Comparação das propriedades cintiladoras de alguns cristais e cerâmicas (Knoll, 1989; Blasse, 1994; Greskovich & Duclos, 1997): (a) Tipo de amostra, transparência, densidade e comprimento de onda da emissão máxima. (b) Tempo de vida da emissão primária, intensidade do afterglow após 100 ms, dano por radiação a uma dose de 450 Röentgens (raios-X) e eficiência de cintilação, em fótons/MeV.</i>	47
<i>Tabela 3.I: Condições experimentais do processo de sinterização a laser durante os experimentos iniciais. Estratégia A: varredura ao longo de uma linha sobre a superfície; estratégia B: feixe fixo sobre a amostra.</i>	66
<i>Tabela 4.I – Detalhes do refinamento dos padrões de DRX das amostras de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. A nomenclatura BGO-F e BGO-L foi usada para as cerâmicas sinterizadas em forno elétrico e a laser, respectivamente.</i>	105
<i>Tabela 4.II – Detalhes do refinamento dos padrões de DRX das amostras de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.</i>	107
<i>Tabela 4.III – Valores de densidade das cerâmicas sinterizadas em forno elétrico, determinada pelo método de Arquimedes e por ensaios dilatométricos.</i>	115
<i>Tabela 4.IV: Condições de sinterização e tamanho final de grão das cerâmicas processadas a laser e das referências sinterizadas em forno.</i>	124
<i>Tabela 4.V – Parâmetros cinéticos da sinterização dos materiais $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, calculados pelo modelo de Woolfrey e Bannister para o estágio inicial da sinterização.</i>	127
<i>Tabela 4.VI – Parâmetros cinéticos da sinterização dos materiais $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, calculados para o estágio intermediário da sinterização.</i>	130
<i>Tabela 4.VII – Parâmetros cinéticos da sinterização dos materiais $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, calculados para o estágio final da sinterização.</i>	133
<i>Tabela 4.VIII: Energias de ativação aparentes dos processos condutivos em cerâmicas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ determinadas no presente trabalho, comparadas aos valores da literatura.</i>	145
<i>Tabela 4.IX Principais características das cerâmicas de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ sinterizadas a laser (BGO-L) comparadas ao monocrystal e à cerâmica sinterizada em forno elétrico.</i>	167

Resumo

Os objetivos deste trabalho foram a implantação e a otimização da técnica de sinterização a laser de corpos cerâmicos, o estudo da cinética do processo e a avaliação de propriedades físicas dos compostos $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ sinterizadas a laser, em comparação com as cerâmicas processadas em forno convencional. A escolha dos materiais baseou-se em seu potencial de aplicação: o $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ como dispositivo cintilador e o $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ como cerâmica eletrônica. A sinterização a laser mostrou-se eficiente para estes materiais, produzindo cerâmicas com densidade superior a 98 % e pequeno tamanho de grão. A combinação de pré-aquecimento e subida gradual da potência do laser evitou gradientes de temperatura e taxas de aquecimento excessivos, e reduziu consideravelmente a incidência de trincas e a porosidade nas cerâmicas. No estudo cinético da sinterização a laser, registraram-se energias de ativação inferiores às observadas no processamento convencional, exceto para o BIT no estágio final de sinterização, e os resultados sugerem um adiantamento no processo de sinterização, provocado por efeito da irradiação a laser. A caracterização física do BIT foi feita por espectroscopia de impedância e medidas de histerese ferroelétrica. Comparado à cerâmica convencional, o corpo cerâmico sinterizado a laser apresentou condutividade elétrica 3 vezes menor na região de *bulk*, maior permissividade dielétrica acima de 300 °C, com igual perda dielétrica, mesmo campo coercitivo e polarização remanescente 35 % superior. A caracterização física do BGO foi feita por medidas de absorção óptica, radioluminescência e termoluminescência. Os resultados mostraram que a cerâmica de BGO sinterizada a laser possui grau de transparência 50 % maior, densidade de defeitos estruturais 2 vezes menor, eficiência levemente superior e mesmo dano por radiação, se comparada à cerâmica sinterizada em forno elétrico. Os resultados obtidos foram interpretados com base na escala de tempo característica da sinterização a laser, que afeta a formação e distribuição dos defeitos durante o processo, e resulta em cerâmicas com microestrutura diferenciada.

Abstract

The goals of this work were the implantation and optimization of the laser sintering technique for ceramic bodies, the kinetic study of the process and the evaluation of the physical properties of the laser sintered compounds $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, compared to ceramics sintered in conventional furnace. The choice of the materials was based on their potential applications: $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ as scintillator device and $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ as an electronic ceramic. Laser sintering showed to be efficient for these materials, producing ceramics with density higher than 98 % and small grain sizes. The combination of pre-heating with a gradual rising of the laser power prevented excessive temperature gradient and heating rate, and reduced considerably the incidence of cracks and pores in the ceramics. The kinetic study of the laser sintering revealed lower activation energies than that observed in the conventional processing, except for BIT ceramics during the final stage of sintering. The results suggest that the laser irradiation anticipates the stages of the sintering process. The physical characterization of BIT was done through impedance spectroscopy and ferroelectric hysteresis measurements. Compared to the conventional sample, this material presented *bulk* electrical conductivity 3 times smaller, higher dielectric permittivity above 300 °C, comparable dielectric loss, the same coercive field and 35 % higher remanent polarization. The physical characterization of BGO was done through optical absorption, radioluminescence and thermoluminescence measurements. The results showed that the transparency of the laser sintered BGO ceramic was 50 % higher than the transparency of the conventional BGO ceramic, the density of structural defects is 2 times lower, the radiation damage levels are comparable and the overall scintillating efficiency is slightly higher. The obtained results were interpreted on the basis of the time scale of the laser sintering, which affects the formation and distribution of defects during the process, and results in a particular microstructure.

1 Introdução e objetivos

1.1 INTRODUÇÃO

A maior parte das cerâmicas possui funções técnicas para as quais existe um conjunto de requisitos. Estes requisitos envolvem: porosidade controlada, resistência mecânica, resistência a processos de deslizamento ou abrasão, condutividade térmica controlada, funções ópticas, elétricas e magnéticas específicas, entre outros. A qualidade da cerâmica produzida é controlada por diversos fatores, incluindo: a composição dos pós precursores, sua morfologia (área superficial, tamanho e forma de partícula), o processo de conformação e o ciclo térmico empregado para consolidar o corpo cerâmico.

A sinterização é o estágio final do processamento cerâmico, e pode ser definida como um processo de redistribuição de matéria a alta temperatura, estimulado pelo gradiente de energia livre associado à grande área superficial das partículas do compacto. Devido à sua grande importância, estudam-se diversos aspectos do processo, como suas condições de pressão, atmosfera, e forma de aquecimento (German, 1996). Além do processo convencional em forno elétrico, existem também técnicas alternativas de sinterização, como a prensagem a quente, a sinterização por microondas, por descarga elétrica, e por aquecimento a laser.

A sinterização a laser é mais uma aplicação para esta ferramenta, cujo uso no processamento de materiais cresceu de forma bastante acentuada nos últimos anos. O calor do laser, altamente localizado, pode ser controlado para produzir aquecimento e / ou ablação, e tem sido bastante empregado para corte, solda e vitrificação (Schmidt & Li, 2000; Low & Guo, 2003). A fusão e calcinação de

materiais (Swarnalatha et al., 1991) e o delicado processo de crescimento de fibras monocristalinas (Andreeta, 2002) também têm empregado o laser como fonte de calor, em procedimentos mais rápidos e com menor risco de contaminação por cadinhos ou fornos. O uso da ferramenta laser em deposição, sinterização e texturização de filmes finos (Sugihara, 1992; Ganz, 1997; Gureev, 2000) e em cristalização de vidros (Maciente et al, 2003) também tem sido amplamente explorado.

Considerando mais especificamente o processo de sinterização a laser de cerâmicas, verificou-se que existe um limite para a profundidade de sinterização, diretamente ligado ao limite de transporte de calor através do material. A profundidade de penetração do laser de CO₂ em concreto é de (470±22) µm (Lawrence & Li, 2000a), e para uma mistura dos óxidos Al₂O₃/SiO₂ este valor é (345±22) µm (Lawrence & Li, 2000b). Por conta desta limitação, o desenvolvimento da sinterização de cerâmicas a laser ocorreu mais rapidamente em uma aplicação onde a profundidade de penetração é dispensável: a sinterização a laser seletiva, na qual camadas sucessivas são sinterizadas, até criar um objeto consistindo de milhares de camadas de pó sinterizadas. Graças a um controle por *software*, o objeto final sinterizado pode ter formas bastante complexas. Na sinterização a laser seletiva, altas densidades não devem ser uma exigência, pois o material cerâmico produzido apresenta muita porosidade, principalmente na região inter-camadas (Gureev et al., 2000).

Existem poucos estudos de sinterização a laser de corpos cerâmicos. Sugihara (1992) sintetizou e sinterizou Pb(Zr_{0.53},Ti_{0.47})O₃ (PZT) por aquecimento a laser, e observou que a aplicação do laser à potencia máxima, diretamente sobre a superfície da cerâmica, provocava trincas e às vezes até ablação. Okutomi et al.

(1984) sinterizaram a laser corpos cerâmicos de zircônia (ZrO_2), háfnia (HfO_2) e ítria (Y_2O_3), e uma composição destes três materiais. Os autores observaram a formação de poros devido ao armadilhamento de gases, mas destacaram as vantagens do método: dispensa cadinhos, é rápido e pode congelar estados metaestáveis.

Uma característica comum nos trabalhos de sinterização a laser de corpos cerâmicos é o fato de que a potência aplicada produz aquecimentos superficiais a temperaturas bastante elevadas, em uma escala de tempo de poucos segundos. Deste modo, o corpo cerâmico é submetido a uma alta taxa de aquecimento e a um elevado gradiente térmico ainda no estágio inicial de sinterização. Segundo o modelo de Maximenko & Biest (2001), é neste estágio que o dano aparece ativamente, pois as conexões entre as partículas ainda são delicadas. O dano ocorrerá sempre que a taxa de variação da tensão superficial na região das conexões ultrapassar um certo valor limite, que depende de parâmetros como a mobilidade, o volume das vacâncias, o tamanho médio das partículas e o diâmetro médio dos pescoços. Sob o ponto de vista do modelo de Maximenko & Biest (2001), os procedimentos descritos por Okutomi et al. (1984) e Sugihara (1992) podem estar ultrapassando este limite, e este é provavelmente o motivo das falhas microestruturais observadas.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia para a sinterização a laser, determinando os principais agentes causadores de dano e otimizando as condições experimentais para a produção de cerâmicas densas e livres de falhas microestruturais. Faz parte deste objetivo o estudo da cinética do processo e a avaliação das propriedades físicas dos compostos $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ sinterizados sob aquecimento a laser, em comparação com cerâmicas sinterizadas convencionalmente em forno elétrico.

Os materiais $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) e o $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) possuem grande potencial de aplicação, o primeiro por ser cintilador, e o segundo por ser ferroelétrico. Existe literatura abundante sobre o processamento cerâmico e caracterização do BIT, mas o BGO até o momento tem sido empregado apenas em sua forma monocristalina, e não foram encontrados trabalhos sobre seu processamento cerâmico. O uso da técnica de sinterização a laser em cerâmicas de BIT e BGO ainda não foi relatado por outros pesquisadores, e oferece um vasto campo de investigações sobre seu potencial de utilização. As propriedades físicas investigadas estão diretamente ligadas à aplicação dos materiais. Para o BGO, que é detector de radiação, estas propriedades são: transparência, eficiência, dano por radiação, natureza e densidade dos defeitos presentes. Para o BIT, que é uma cerâmica eletrônica, as propriedades importantes são: condutividade, permissividade dielétrica, fator de dissipação, campo coercitivo, polarização de saturação e remanescente.

1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE

A Tese está organizada em 6 capítulos.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica do trabalho de modo sucinto, mas com as informações essenciais para o entendimento e discussão dos resultados.

O capítulo 3 apresenta o desenvolvimento da metodologia de sinterização a laser, enfatizando os principais problemas e as estratégias empregadas para contorná-los. Neste capítulo descreve-se também a preparação dos pós cerâmicos e apresentam-se as técnicas de caracterização empregadas.

O capítulo 4 apresenta os resultados de caracterização dos pós, avaliação da microestrutura e densidade, cinética da sinterização e caracterização física dos corpos cerâmicos sinterizados.

No capítulo 5 são feitas as considerações finais, abordando as contribuições do presente trabalho dentro dos objetivos propostos. No final do capítulo, são apresentadas as conclusões.

O capítulo 6 discute a continuidade do estudo, com as propostas de futuros trabalhos.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados os princípios básicos da emissão do laser de CO₂, da interação laser-matéria e do processo de sinterização. Apresenta-se também uma revisão dos mecanismos de sinterização e dos modelos teóricos mais tradicionais que descrevem a evolução da microestrutura e densidade com o tempo e a temperatura. Os materiais estudados, Bi₄Ti₃O₁₂ e Bi₄Ge₃O₁₂, são apresentados, com ênfase nas propriedades que foram mais exploradas no decorrer do trabalho. Finalmente, são apresentados os fundamentos teóricos das principais técnicas de caracterização empregadas: espectroscopia de impedância e caracterização ferroelétrica para o Bi₄Ti₃O₁₂, e radioluminescência e termoluminescência para o Bi₄Ge₃O₁₂.

2.1 O LASER DE CO₂ E O PROCESSAMENTO A LASER

Patel e colaboradores, em 1964, foram os primeiros a estudar a emissão laser do CO₂ na faixa do infravermelho. Desde então, seu aperfeiçoamento e aplicações foram objeto de estudo de muitos pesquisadores. Atualmente, lasers de CO₂ de alta e baixa potência são empregados para as mais diversas funções, desde intervenções cirúrgicas até monitoramento de poluição atmosférica (Duley, 1976).

A emissão mais intensa gerada pelo laser de CO₂ ocorre no comprimento de onda em torno de 10.6 μm, que corresponde à transição entre três níveis vibracionais da molécula, como mostra a Figura 2.1.

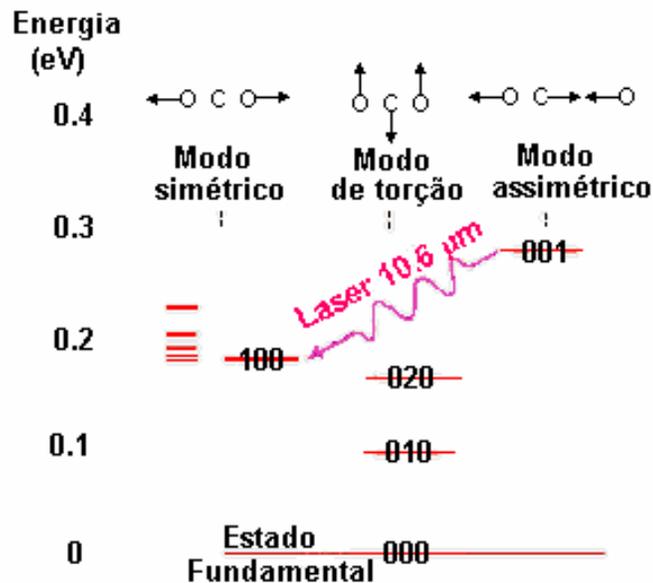


Figura 2.1: Modos vibracionais e níveis de energia da molécula de CO₂ (adaptado de <http://www.altair.org/CO2laser.html>).

O uso da ferramenta laser para o processamento de materiais tem crescido de forma bastante acentuada nos últimos anos. Grande parte destas aplicações exploram a possibilidade de focalização do feixe em pequenas regiões, possibilitando o aquecimento localizado no material (círculos focais com diâmetros da ordem de dezenas de μm), em intervalos de tempo extremamente pequenos, gerando taxas de aquecimento de até $10^{10} \text{ }^\circ\text{C/s}$ e gradientes térmicos da ordem de $10^3 \text{ }^\circ\text{C/cm}$ (Orea, 1994; Prokofiev, 1995; Andreetta, 2002).

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

Entre eles estão:

- i. A atenuação óptica, definida como o inverso do comprimento de penetração óptica ($\tilde{\delta}$) do material, e que obedece à relação (Jackson, 1974):

$$\alpha = \frac{(2\pi\mu\sigma\omega)^{1/2}}{c} \quad (2.1)$$

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

- ii. A condutividade térmica do material, K , que fornece uma medida de quão rapidamente um material conduzirá energia térmica.

- iii. A penetração térmica, ou distância de difusão térmica (z_D) no material, definida como $z_D = (4 \frac{K}{\rho C} t)^{1/2}$, onde ρ é a densidade e C a capacidade térmica. O parâmetro z_D relaciona a penetração com o tempo de irradiação. Assim, controlando-se o tempo de irradiação, pode-se obter

um aquecimento a maiores profundidades, ou apenas superficial, dependendo da aplicação de interesse. O parâmetro z_D é definido como a distância na qual a temperatura é $1/e$ vezes o valor em $z = 0$ (na superfície irradiada).

Os modelos que definem o processo de aquecimento e a distribuição de temperaturas de um corpo irradiado a laser têm como ponto de partida a equação para o fluxo de calor (Carslaw, 1959):

$$\nabla \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) + \rho C \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} = A(\vec{r}, t) \quad (2.2)$$

onde $\vec{J}(\vec{r}, t) = -K\nabla T(\vec{r}, t)$ é a energia térmica que atravessa uma área unitária, por unidade de tempo, $T(\vec{r}, t)$ é a temperatura do material, ρC é a capacidade calorífica por unidade de volume e $A(\vec{r}, t)$ o termo que expressa a energia térmica gerada no sólido, por unidade de volume e por unidade de tempo.

Algumas simplificações foram introduzidas por Duley (1976) a este problema, com o objetivo de se chegar a uma descrição de temperatura durante o aquecimento, na situação isotérmica e no processo de resfriamento subsequente à irradiação a laser. Segundo este conjunto de simplificações, as propriedades térmicas e ópticas do material não variam significativamente com a temperatura, e o material irradiado é isotrópico e homogêneo. Sob estas condições, a equação (2.2) foi reescrita como:

$$\nabla^2 T - \frac{\rho C}{K} \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{A(r, t)}{K} \quad (2.3)$$

Desenvolvendo a equação (2.3) para a superfície de uma camada fina de material, iluminada uniformemente, e para uma superfície irradiada por um feixe gaussiano, Duley (1976) mostrou que, para tempos suficientemente grandes,

pode-se aproximar a temperatura do centro da região iluminada nos dois casos, com erro de apenas 11 %.

É grande a diversidade de respostas que diferentes materiais apresentam ao processamento a laser, mas a base desses diversos fenômenos é sempre o fato de que no processamento a laser pode-se aquecer e resfriar o material muito rapidamente, e que o feixe pode ser bastante localizado, como para cortes, soldas, processos de fusão e sinterização seletiva, ou expandido, como em processos de endurecimento de metais e, como descrito no presente trabalho, na sinterização de corpos cerâmicos.

2.2 SINTERIZAÇÃO

A sinterização pode ser descrita como o processo no qual um compacto de um pó, cristalino ou não, é ativado termicamente para formar um sólido único (Shaw, 1989a). Em muitos casos, a sinterização é acompanhada pela densificação do material. As partículas se atraem e se comprimem para eliminar poros. Existem, no entanto, situações em que ocorre expansão, ou que as dimensões do corpo cerâmico se mantêm constantes. Neste trabalho, serão tratados apenas os casos nos quais a densificação acompanha o processo de sinterização.

A força-motriz para a sinterização é a redução da energia livre superficial do sistema, a qual pode ocorrer de duas formas: pela redução da área superficial e das interfaces do compacto (crescimento de grãos) ou pela substituição das interfaces sólido-gás por interfaces sólido-sólido (densificação), que são menos energéticas. Deste modo, as modificações estruturais que ocorrem durante a

sinterização resultam sempre da combinação dos efeitos de crescimento de grãos e densificação.

A figura 2.2 representa esquematicamente uma porção de um compacto em seu estado à verde. Para densificá-lo, é necessário o movimento de material de alguma região das partículas para a região de contato entre elas, formando pescoços e posteriormente preenchendo poros.

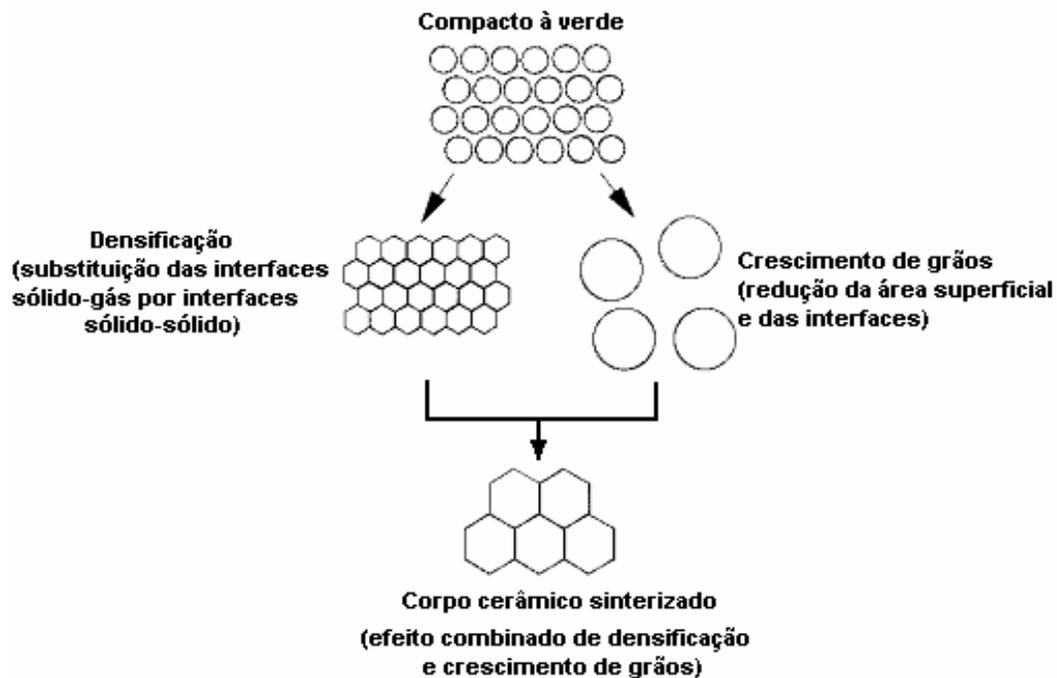


Figura 2.2: A sinterização é um processo de mudança estrutural que envolve a contribuição de dois subprocessos: a densificação e crescimento de grão. As contribuições relativas de cada um dependem das variáveis do processo experimental (Shaw, 1989a).

Tradicionalmente, a sinterização é dividida em três estágios distintos: inicial, intermediário e final. O estágio inicial é definido como a parte do processo onde ocorre o arredondamento das partículas, a formação dos pescoços ou dos contornos entre os mesmos, com pouco crescimento de grãos, e significativa redução na área superficial livre e na porosidade. No estágio intermediário, ocorre

acentuado crescimento de grãos e fechamento de poros, acompanhado de densificação. O estágio final é caracterizado pela eliminação de poros residuais e crescimento de grãos, com pouca ou nenhuma densificação.

No nível atômico, a força-motriz para a sinterização está relacionada à diferença de curvaturas na superfície das partículas, que cria uma diferença na concentração de vacâncias e no potencial químico, levando ao transporte de massa. A concentração de vacâncias depende da energia superficial e do raio de curvatura, de acordo com a equação de Gibbs-Thomson:

$$C(r) = C_{\infty} \exp\left(\frac{2\gamma\Omega}{rkT}\right) \quad (2.4)$$

onde $C(r)$ é a concentração de vacâncias na superfície com raio de curvatura r , C_{∞} é a concentração de vacâncias em um plano, γ é a energia de superfície e Ω é o volume atômico, ou o volume ocupado por uma vacância. Deste modo, a concentração de vacâncias será diferente em regiões com diferentes curvaturas, resultando em gradientes de vacâncias, e conseqüentemente em fluxo de vacâncias. A taxa de transporte de vacâncias é descrita pela lei de Fick para a difusão:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.5)$$

onde J é o fluxo de vacâncias, D é o coeficiente de difusão e $\frac{dC}{dx}$ é o gradiente de concentração de vacâncias.

Durante o estágio inicial de sinterização haverá um fluxo total de vacâncias a partir do pescoço formado entre as partículas, como ilustra a Figura 2.3. Este fluxo de vacâncias é equivalente ao fluxo de átomos na direção oposta, o que resulta na formação dos pescoços.

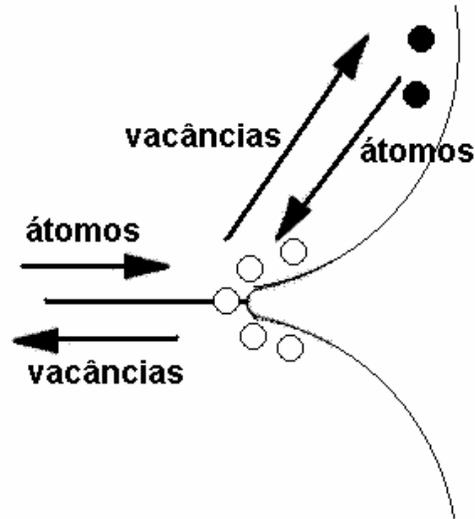


Figura 2.3: Fluxo de vacâncias a partir do pescoço formado entre as partículas, com fluxo de átomos na direção oposta, resultando na formação dos pescoços (Shaw, 1989a).

Alternativamente, pode-se representar a força motriz para o movimento dos átomos, resultante de um gradiente de pressão que ocorre em regiões do sólido próximas a superfícies com diferentes curvaturas. Esta representação leva a um fluxo que pode ser escrito como:

$$J = -\frac{D}{kT} \frac{dP}{dx} \quad (2.6)$$

onde $\frac{dP}{dx}$ é o gradiente de pressão. Esta pressão, normal à superfície e inversamente proporcional ao raio de curvatura, é menor na região do pescoço, onde o raio de curvatura é negativo. Os átomos tendem a se mover das regiões de maior para menor pressão, como ilustra a Figura 2.4.



Figura 2.4: Formação dos pescoços a partir do fluxo de átomos entre regiões com diferentes curvaturas, de acordo com o gradiente de pressão entre estas regiões (Shaw, 1989a).

Os mecanismos de transporte de massa responsáveis pela sinterização incluem: difusão volumétrica (via retículo cristalino), difusão superficial, difusão através dos contornos de grão, fluxo viscoso e evaporação/condensação. Qualquer combinação destes processos é possível em todos os estágios de sinterização, e em todos os casos a força-motriz é a redução da energia livre total do sistema. A figura 2.5 apresenta os possíveis mecanismos para o transporte de massa durante a sinterização.

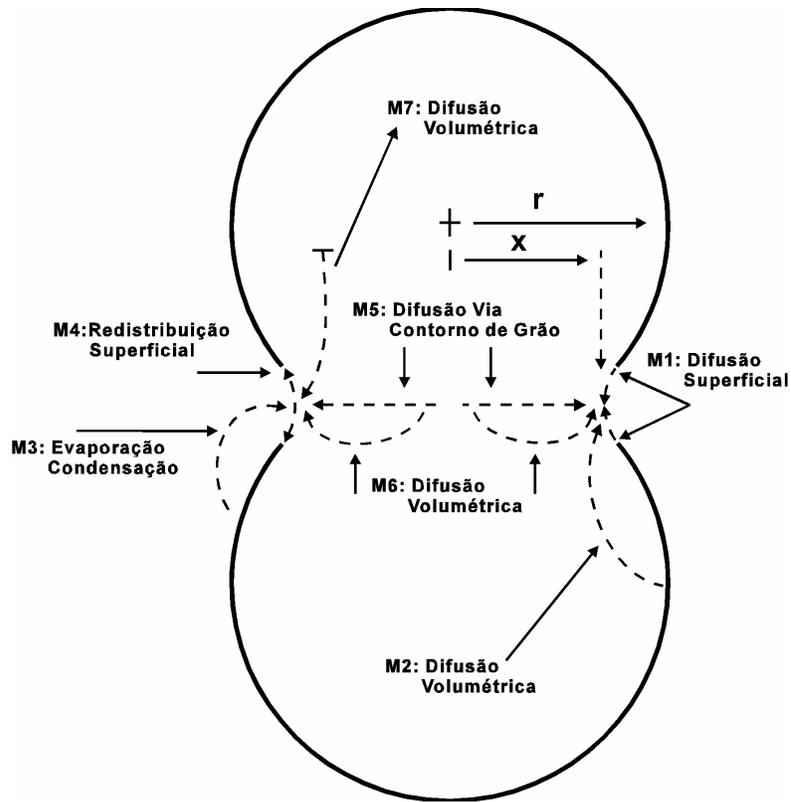


Figura 2.5: Mecanismos de transporte de massa durante a sinterização. O fluxo de massa tem origem na superfície (M1, M3 e M4), no interior da partícula (M2 e M6) ou no contorno de grão (M5), porém, o destino é sempre o pescoço (Perazolli, 1996).

2.2.1 Relação entre retração linear e densidade

O transporte de massa que ocorre durante a sinterização pode ser equacionado em termos da retração linear do corpo cerâmico, a partir da relação entre o fluxo de átomos, variação volumétrica de um grão e contração dos poros. A descrição matemática desta relação apresenta algumas variações, que dependem dos pressupostos dos vários modelos matemáticos que procuram descrever o processo de sinterização (Kuczynski, 1949; Herring, 1950; Kingery & Berg, 1955; Coble, 1961; Eggers, 1998).

Para uma contração isotrópica, as dimensões lineares e volumétricas obedecem à relação $V = L^3$, independente do grau de sinterização do compacto. Deste modo, a contração volumétrica pode ser convertida em retração linear, que é a grandeza macroscópica obtida em ensaios dilatométricos de sinterização. Para converter retração linear ($Y = \Delta L/L_0$) em densidade, usa-se a expressão:

$$\rho = \frac{\rho_0}{\left(1 - \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} \quad (2.7)$$

onde L_0 e ρ_0 são os valores de dimensão linear e densidade do corpo cerâmico à verde (não sinterizado).

É possível associar os estágios de sinterização a intervalos de retração linear em função do tempo/temperatura, embora esta descrição não seja exata e dependa de muitos fatores, como densidade à verde, homogeneidade da microestrutura e taxa de aquecimento (Tebcherani, 2001). A Figura 2.6 ilustra a curva de retração linear Y e a evolução microestrutural de uma cerâmica durante o processo de sinterização. Nesta figura, está representada uma fase pré-inicial de sinterização (1) variando de 0 até aproximadamente 3%. Nesta fase observa-se uma contribuição da dilatação térmica somada aos efeitos da sinterização. A fase inicial (2) compreende o intervalo aproximado de contração entre 3 e 10%, a intermediária (3) entre 10 e 22%, e a fase final (4), entre 22% até 25% da retração linear.

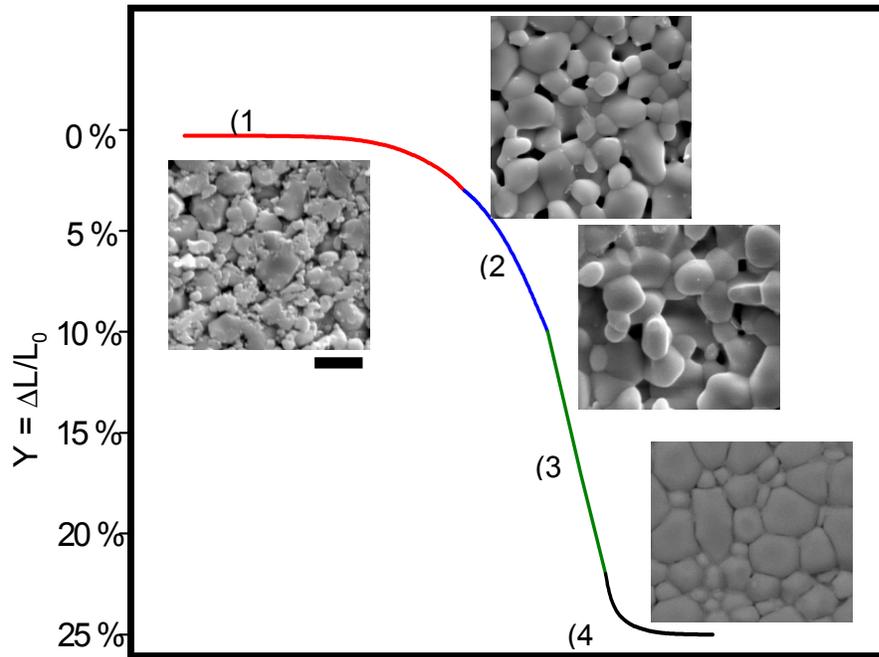


Figura 2.6: Curva típica de retração linear Y e a evolução microestrutural de uma cerâmica durante o processo de sinterização. (1) fase pré-inicial; (2) fase inicial; (3) fase intermediária e (4) fase final. As micrografias que ilustram esta figura são do material $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, tomadas em aumentos iguais. A barra de escala tem tamanho correspondente a $2 \mu\text{m}$.

2.2.2 Modelos para o estágio inicial da sinterização

2.2.2.1 Modelo de Kuczynski

Um dos primeiros trabalhos científicos voltados para a descrição dos mecanismos de sinterização foi apresentado por Kuczynski em 1949, considerando a análise cinética para identificar o mecanismos de sinterização em pós metálicos. Kuczynski propôs um mecanismo de difusão para a sinterização de uma esfera metálica sobre uma superfície plana (Fig. 2.7), relacionando o raio do pescoço com o tempo de sinterização através da equação (Kuczynski, 1949; 1950):

$$x^5 = \frac{40 \gamma \Omega \tilde{a}^2 D}{k T} t \quad (2.8)$$

onde x é o raio do pescoço, \tilde{a} é o raio da partícula, γ é a energia superficial, Ω é o volume atômico, T a temperatura absoluta, k a constante de Boltzmann e t o tempo de sinterização. O expoente de x na equação (2.8) reflete o mecanismo de transporte de massa. Chamando este índice de n , o valor $n = 5$ traduz um mecanismo de difusão volumétrica, que foi verificado para a sinterização de esferas de cobre ou prata (Kuczynski, 1949). Outros valores de n também suportados pelo modelo são $n = 2$ (para o mecanismo de fluência plástica ou viscosa), $n = 3$ (evaporação/condensação) e $n = 7$ (difusão superficial) (Shaw, 1989a).

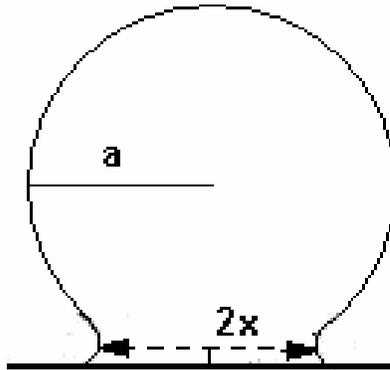


Figura 2.7: Representação esquemática da sinterização de uma esfera sobre uma superfície plana, considerada no modelo de Kuczynski.

O modelo de Kuczynski tal como foi proposto inicialmente foi substituído por outros, que apresentam uma situação mais realística da cinética do processo. No entanto, alguns dos princípios nele contidos foram mantidos e empregados nos modelos para a cinética de sinterização de partículas na fase inicial, que se baseiam na atomística e no transporte de massa em materiais cristalinos,

considerando quase sempre duas esferas em contato (Kingery and Berg, 1955; Coble, 1958; Gupta & Coble, 1968; Eggers, 1998). A seguir, será apresentado o modelo de Coble para o estágio inicial da sinterização. Apesar de sua simplicidade, este modelo ainda é bastante utilizado, ou serve de base para modelos mais sofisticados.

2.2.2.2 *Modelo de Coble*

A equação fenomenológica que descreve a densificação em estágio inicial em função da retração linear foi desenvolvida por Coble (1958, 1973) e baseia-se no modelo simplificado de duas esferas em contato, ilustrado na Figura 2.8. O modelo assume que:

- i. não há crescimento de grãos no estágio inicial,
- ii. os mecanismos mais prováveis são a difusão volumétrica, por contorno de grão, ou por fluxo viscoso, e a difusão superficial é desprezível,
- iii. o fluxo de vacâncias ocorre a partir do pescoço, devido ao gradiente de potencial químico resultante da diferença de curvaturas na superfície das partículas,
- iv. a temperatura se mantém constante durante o processo.

A maior concentração de vacâncias é observada na superfície dos pescoços, que possuem forma aproximadamente cilíndrica, com diâmetro x , e superfície exposta com formato esférico e raio \tilde{r} . A relação entre \tilde{r} e x é obtida pela equação de continuidade de massa, igualando-se os volumes das regiões sombreadas na Figura 2.8:

$$\tilde{\rho} = x^2 / 4\tilde{a} \quad (2.9)$$

onde \tilde{a} é o diâmetro da partícula.

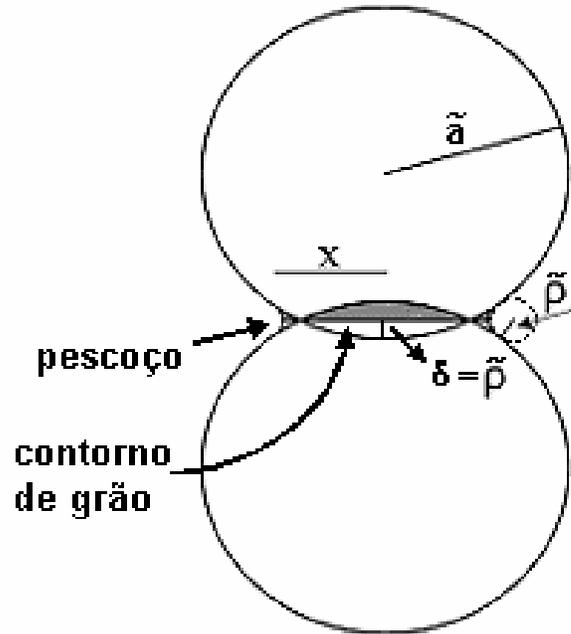


Figura 2.8: Geometria para a sinterização entre duas esferas considerando difusão por vacâncias, segundo o modelo de Coble para a sinterização em estágio inicial. As regiões sombreadas representam a massa redistribuída do contorno de grão para a superfície do pescoço (Coble, 1961).

À medida que as vacâncias difundem do pescoço para os contornos e para o volume do grão, o diâmetro (x) do pescoço aumenta, e ocorre uma aproximação (δ) entre as esferas. A relação entre estas grandezas é dada pela expressão (Coble, 1961; Johnson, 1969):

$$J = \frac{\pi x^2}{\Omega} \frac{d\delta}{dt} \quad (2.10)$$

onde $\delta = \tilde{\rho}$ (ver Fig. 2.8). Como a aproximação entre as esferas equivale a uma contração do sistema, a equação (2.10) pode ser reescrita como:

$$J = 2\tilde{a} \frac{\pi x^2}{\Omega} \frac{dY}{dt} \quad (2.11),$$

de modo a estabelecer uma relação entre fluxo e retração linear.

Usando a dependência entre fluxo de massa e retração linear, e a dependência entre fluxo de massa e temperatura, Coble obteve a seguinte equação para a sinterização isotérmica em estágio inicial:

$$Y^n \frac{dY}{dt} = K_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (2.12)$$

onde Y é a retração linear, K_0 é uma constante, Q é a energia de ativação do processo, T é a temperatura absoluta, R é a constante dos gases e n é o coeficiente de sinterização, obtido empiricamente, e que assume o valor $n = 0$ quando o mecanismo de transporte que controla o processo for de difusão por fluxo viscoso, $n = 1$ para difusão volumétrica e $n = 2$ para difusão via contorno de grão (Woolfrey & Bannister, 1972).

O modelo de Coble considera uma situação em que a temperatura se mantém constante, e foi adaptado por Woolfrey e Bannister para análise em situação não-isotérmica.

2.2.2.3 Modelo de Woolfrey e Bannister para ensaios não-isotérmicos

Tendo como base o modelo proposto por Coble para o estágio inicial de sinterização no caso isotérmico, Woolfrey e Bannister (1972) apresentaram um modelo cinético para uma situação não-isotérmica. A relação proposta por Woolfrey e Bannister foi obtida pela integração da equação (2.12):

$$\frac{Y^{n+1}}{n+1} = \int K_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) dt \quad (2.13)$$

Resolvendo a integração, considerando uma taxa constante de aquecimento $a = dT/dt$, e a aproximação $Q \gg RT$, tem-se que:

$$Y^{n+1} = \frac{K_0 RT^2 (n+1)}{aQ} \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (2.14)$$

Combinando as equações (2.12) e (2.14), e considerando que as taxas de retração linear, isotérmicas e não isotérmicas são equivalentes para quaisquer valores de tempo/temperatura

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial t}\right)_{ISOTÉRMICA} = \left(\frac{\partial Y}{\partial t}\right)_{NÃO-ISOTÉRMICA} \quad (2.15)$$

estes autores obtiveram, para a sinterização em estágio inicial para taxa de aquecimento constante, a seguinte equação:

$$T^2 \frac{dY}{dT} = \frac{Q}{(n+1)R} Y \quad (2.16)$$

Woolfrey e Bannister associaram, em seu modelo, os valores $n = 0, 1$ e 2 aos mecanismos de fluxo viscoso, difusão volumétrica e difusão via contorno de grão, respectivamente. Reescrevendo a equação (2.16) como:

$$\frac{dY}{Y} = \frac{Q}{(n+1)R} \frac{dT}{T^2} \quad (2.17)$$

e integrando esta expressão no intervalo de temperaturas $T_1 = T(t_1)$ e $T_2 = T(t_2)$, tem-se:

$$Q \approx \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{Y_1}{Y_2}\right) \quad (2.18)$$

Desta forma, é possível a determinação da cinética de sinterização para casos não-isotérmicos. Assume-se neste modelo que o estágio inicial da sinterização é controlado por um mecanismo único, a difusão superficial tem efeito irrelevante e não ocorrem variações significativas no tamanho médio de

grãos. O diagrama de $T^2 dY/dT$ versus Y será linear quando estas condições forem atendidas. De acordo com a equação (2.16), o coeficiente angular deste diagrama será igual a $Q/(n+1)R$.

Calculando-se o valor da energia de ativação Q através da equação (2.18), e determinando-se o coeficiente angular do diagrama de $T^2 dY/dT$ versus Y , pode-se então determinar o coeficiente de sinterização (n), que indica o mecanismo predominante de transporte de massa.

2.2.3 Estágios intermediário e final da sinterização: cinética de crescimento de grãos

Os modelos de sinterização para estágio intermediário e final freqüentemente consideram processos iguais para crescimento de grãos e densificação.

O modelo mais simples para o crescimento de grãos considera o movimento de um único contorno, em um material puro e à temperatura constante (Shaw, 1989b). A diferença de energia livre ΔF ao longo de um contorno de grão curvo com energia superficial γ é:

$$\Delta F = \gamma V_m \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.19)$$

onde r_1 e r_2 são os raios de curvatura dos grãos entre os quais o contorno se forma, e V_m é o volume molar dos átomos que se movem ao longo do contorno. Esta diferença de energia livre fornece a força motriz para os contornos se moverem na direção de seu centro de curvatura.

A taxa de movimento dos contornos é proporcional à curvatura, e portanto inversamente proporcional ao tamanho médio de grão (G). Deste modo, tem-se:

$$\frac{dG}{dt} \propto \frac{1}{G} \quad (2.20)$$

e

$$G^2 - G_0^2 \propto t \quad (2.21)$$

Na prática, é freqüente encontrar-se potências diferentes de 2 para G na equação (2.21). No entanto, esta idéia inicial foi usada na equação fenomenológica:

$$G^n - G_0^n = \tilde{K}t \quad (2.22)$$

onde n representa o mecanismo de sinterização, que vale 1 para difusão por fluxo viscoso, 2 para difusão volumétrica e 3 para difusão ao longo do contorno de grão (Tebcherani, 2001), \tilde{K} é uma constante de proporcionalidade que depende da mobilidade do contorno, e apresenta uma dependência do tipo Arrhenius com a temperatura:

$$\tilde{K} = K_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (2.23)$$

onde K_0 é a constante de proporcionalidade, R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta e Q é a energia de ativação aparente. Assim a substituição de (2.23) em (2.22) resulta na relação:

$$G^n - G_0^n = K_0 t e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (2.24)$$

A equação (2.24), que descreve o crescimento de grãos em ensaios isotérmicos, pode ser convertida para ensaios com taxa de aquecimento constante. Nesta conversão, cada intervalo de temperatura em função do tempo

deve ser interpretado como uma pequena isoterma quando $dt \rightarrow 0$ (Tebcherani, 2001). Tomando a primeira derivada da equação (2.24) em relação à temperatura:

$$\frac{d}{dT} (G^n - G_0^n) = \frac{dG}{dT} \frac{d}{dG} (G^n - G_0^n) = \frac{d}{dT} \left(K_0 \frac{T - T_0}{a} e^{-\frac{Q}{RT}} \right) \quad (2.25)$$

ou

$$nG^{n-1} \frac{dG}{dT} = \frac{K_0}{a} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \left(1 + (T - T_0) \frac{Q}{RT^3}\right) \quad (2.26)$$

para valores de T em torno de 10^3 Kelvin, pode-se usar a aproximação

$(T - T_0) \frac{Q}{RT^3} \ll 1$. Usando a relação $dT = a dt$, a equação (2.26) pode ser reescrita

como:

$$nG^{n-1} dG = \frac{1}{a} K_0 e^{-\frac{Q}{RT}} dT \quad (2.27)$$

Para sinterizações com taxa de aquecimento constante em que o tamanho de grão varia de G_0 até G, integra-se a equação anterior num intervalo de T_0 até T obtendo-se:

$$G_T^n - G_{T_0}^n = \frac{1}{a} K_0 \int_{T_0}^T e^{-\frac{Q}{RT}} dT \quad (2.28)$$

que resulta na expressão:

$$G_T^n - G_{T_0}^n = \frac{K_0 R}{a Q} \left[\left(\frac{Q}{RT}\right)^2 e^{-\frac{Q}{RT}} - \frac{2Q}{RT} - \left(\frac{Q}{RT_0}\right)^2 e^{-\frac{Q}{RT_0}} + \frac{2Q}{RT_0} \right] \quad (2.29)$$

Desta forma, a energia de ativação (Q) e o mecanismo de crescimento de grãos (n) para sistemas com taxa de aquecimento constante podem ser determinados.

Os modelos que serão empregados na análise dos nossos dados experimentais, são: o modelo de Woolfrey-Bannister (equações 2.16 e 2.18) para o estágio inicial, o modelo de crescimento de grãos em sistema não-isotérmico (equação 2.29) para estágio intermediário, e o modelo isotérmico (equação 2.24) para estágio final da sinterização.

2.3 MATERIAIS FERROELÉTRICOS

2.3.1 Definição

Materiais ferroelétricos são caracterizados por possuírem uma polarização espontânea mesmo na ausência de campo elétrico externo. O fenômeno ocorre devido ao deslocamento dos átomos na estrutura cristalina, gerando uma assimetria de cargas. A orientação da polarização espontânea pode ser modificada pela aplicação de um campo elétrico externo.

A temperatura na qual ocorre a transição da fase ferroelétrica para a paraelétrica é conhecida como temperatura de Curie (T_C). Acima de T_C , o material é centro-simétrico, e deixa de apresentar polarização espontânea (Chiang et al, 1997).

2.3.2 Interação de um ferroelétrico com um campo elétrico externo

Os materiais ferroelétricos possuem características que possibilitam uma grande variedade de aplicações. Em geral, estes materiais possuem elevada constante dielétrica, elevada constante piezoelétrica, baixa perda dielétrica e alta

resistividade elétrica. Estas propriedades, no entanto, costumam depender da temperatura e da frequência do campo externo aplicado.

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

Quando o campo que polariza o material é aplicado em modo alternado, os dipolos elétricos não são capazes de seguir instantaneamente a oscilação. O campo oscilante e a reorientação dos dipolos ficam defasados, originando uma dissipação de energia. Tal efeito é chamado de relaxação dielétrica. A grandeza que quantifica este fenômeno é a permissividade complexa:

$$\epsilon^* = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) \quad (2.30)$$

onde a parte real ϵ' é a permissividade relativa, e ϵ'' traduz o fator de dissipação dielétrica do material.

O Anexo A deste trabalho discute o modelo proposto por Debye para a polarização devida a um campo elétrico externo, e o comportamento previsto para a permissividade segundo este modelo.

A dissipação de energia sob a forma de calor é muitas vezes representada pela tangente de perdas

$$\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon' \quad (2.31)$$

e é um importante fator quando se avalia o potencial de aplicação tecnológica de um material.

Assim como a tangente de perdas, a permissividade relativa ϵ' também é um parâmetro de grande importância no estudo de materiais ferroelétricos. Um exemplo ilustrativo é o seu papel determinante na miniaturização dos dispositivos de memória baseados em componentes capacitivos. Capacitores com maior permissividade relativa podem possuir parâmetros geométricos reduzidos. Por esta razão, os materiais ferroelétricos, que possuem tipicamente altos valores de permissividade, são bons candidatos para este tipo de aplicação. Também é desejável que ϵ' seja estável com a temperatura e a frequência do sinal, e que a perda dielétrica ($\tan \delta$) seja pequena, para evitar alterações na informação armazenada.

Além de induzir sua polarização, a ação de um campo externo pode provocar condução de cargas no material. Este processo leva a desvios no modelo de Debye, como se discute no Anexo A. Nestes casos, em geral, opta-se por caracterizar as relaxações do material através de sua impedância.

2.3.3 Espectroscopia de impedância

Quando um potencial externo alternado $V^*(t) = V_0 e^{i\omega t}$ é aplicado a um material, este responde com uma corrente $I^*(t) = I_0 e^{i(\omega t + \phi)}$, onde ϕ é o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica. A impedância do material é então definida como a razão $Z^*(\omega) = V^*(t)/I^*(t)$, onde o asterisco indica que as grandezas em questão são números complexos. Por levar em conta a defasagem entre o estímulo e a resposta do sistema, a impedância é um conceito mais geral do que a resistência elétrica. Na representação gráfica de $Z^* = Z' + iZ''$ em um

sistema de eixos ortonormais, a parte real Z' tem a direção do eixo x , a parte imaginária Z'' tem a orientação do eixo y e o número complexo $i = \sqrt{-1} = \exp(i\pi/2)$ indica uma rotação de $\pi/2$ no plano xy , no sentido anti-horário.

A espectroscopia de impedância é uma ferramenta de caracterização elétrica que explora a dependência entre a resposta do sistema e a frequência do estímulo aplicado. Nesta técnica, as propriedades elétricas são obtidas a partir de um conjunto de medidas de Z^* , tomadas em um intervalo de frequências ω .

Os dados experimentais de espectroscopia de impedância podem ser analisados em termos de quatro formalismos complexos: a impedância Z^* , o módulo elétrico M^* , a admitância Y^* e a permissividade ϵ^* . Estes formalismos estão inter-relacionados através das expressões:

$$M^* = i\omega C_0 Z^* \quad (2.32)$$

$$\epsilon^*(\omega) = Y^*(\omega) / i\omega C_0 = 1 / i\omega C_0 Z^*(\omega) \quad (2.33)$$

$$Y^*(\omega) = 1 / Z^*(\omega) \quad (2.34)$$

onde C_0 é a capacitância da célula de medida (Macdonald, 1987).

No ajuste dos dados experimentais, as amostras podem ser representadas por circuitos equivalentes que combinam resistores e capacitores, e indutores em alguns casos. A partir dos valores dos parâmetros determinados para R e C , são calculadas a resistividade, a condutividade e a permissividade relativa do material.

Os modelos de análise que utilizam circuitos equivalentes possuem grande aplicabilidade em diversos tipos de sistemas, e em particular em cerâmicas, onde é possível associar blocos de circuitos às contribuições de grão e contorno de grão separadamente. O modelo *brick-layer* (também conhecido como *brick-wall*)

(Macdonald, 1987), é bastante utilizado para representar o comportamento elétrico de cerâmicas. Como mostra a Figura 2.9, o modelo *brick-layer* aproxima a microestrutura a um conjunto de grãos cúbicos separados por contornos de grão planos. As relaxações dielétricas de grão e contorno de grão obedecem ao mesmo formalismo matemático de um sistema composto por elementos RC paralelos ligados entre si em série. A impedância de cada bloco RC é dada pela expressão:

$$Z^*_{RC}(\omega) = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad (2.35)$$

que pode ser reescrita como

$$Z^*_{RC}(\omega) = \frac{R}{[1 + (\omega\tau)^2]} - i \frac{R\omega\tau}{[1 + (\omega\tau)^2]} = Z' - iZ'' \quad (2.36)$$

A dedução desta expressão, para a qual considera-se um estímulo do tipo $V(t) = V_0 e^{i\omega t}$ em um bloco RC paralelo, é apresentada no Anexo B. O parâmetro $\tau = RC$ é o tempo de relaxação do circuito.

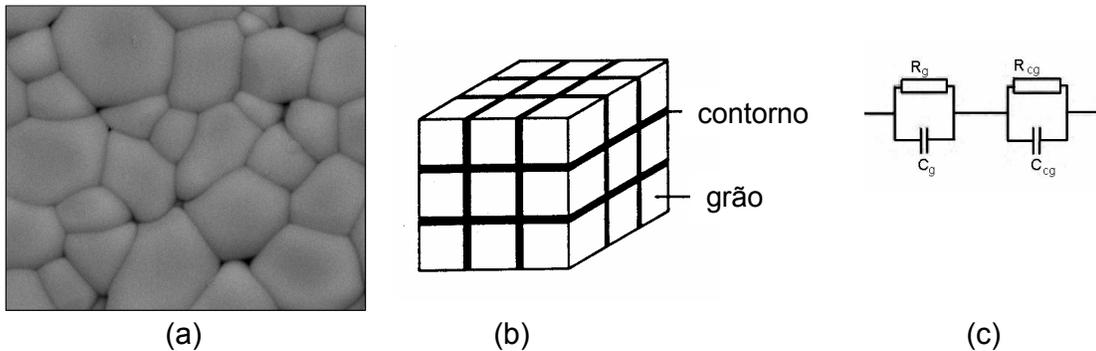


Figura 2.9: a) Microestrutura de um corpo cerâmico sinterizado. b) Representação desta microestrutura segundo o modelo de brick-layer. c) Circuito equivalente usado para analisar a impedância deste sistema, onde um elemento RC representa os grãos, e o outro os contornos de grão.

Tomando a equação (2.36), e representando Z^* em função de Z' , tem-se:

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (2.37)$$

que é a equação de uma circunferência com raio $R/2$ e centro em $R/2$. Deste modo, a representação dos dados experimentais de impedância no plano complexo fornece um arco semicircular (Figura 2.10a), cujo diâmetro equivale ao valor da resistência elétrica R . Neste semicírculo, cada ponto corresponde a um valor de frequência, e no ponto de máximo (que corresponde à frequência ω_0) tem-se:

$$Z' = Z'' = R/2 \quad (2.38)$$

A condição (2.38), combinada com a equação (2.36), resulta na relação:

$$\omega_0 \tau = 1 \quad (2.39)$$

onde ω_0 é a frequência de relaxação.

Na prática, no entanto, os dados experimentais nem sempre fornecem um semicírculo perfeito no plano complexo das impedâncias. Frequentemente o centro é deslocado do eixo das abscissas, como ilustra a Figura 2.10b, e o arco fica descentralizado. Nestes casos o tempo de relaxação não possui um valor único, mas está distribuído em torno de um valor médio $\tau_m = \omega_{0m}^{-1}$. Quando isto ocorre, a equação (2.35) é substituída pela equação empírica:

$$Z^* = \frac{R}{1 + (i\omega RC)^\psi} \quad (2.40)$$

onde o parâmetro ψ assume valores entre zero e um, e depende do ângulo de descentralização θ (ver Fig. 2.10b) através da relação:

$$\theta = (1 - \psi) \frac{\pi}{2} \quad (2.41)$$

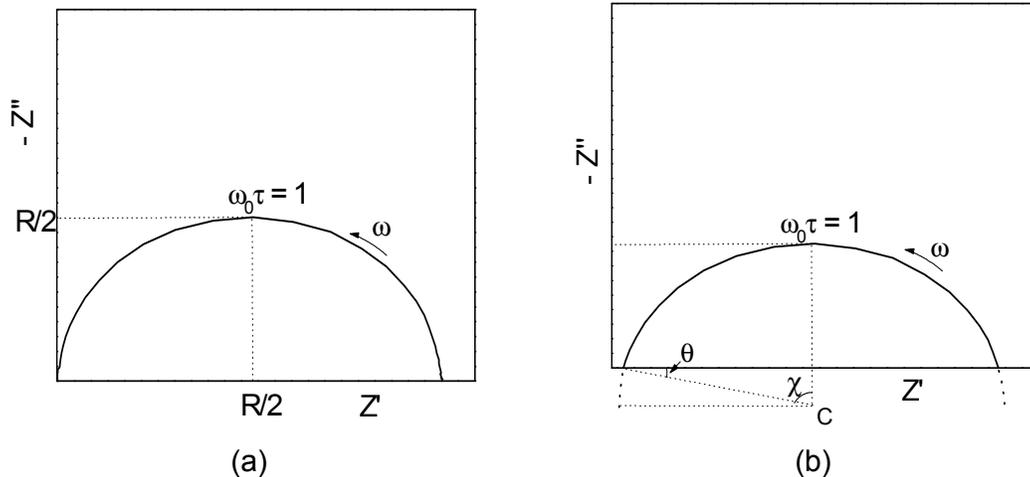


Figura 2.10: a) Diagrama de impedância no plano complexo, com o centro do semicírculo localizado sobre o eixo das abscissas. b) Diagrama de impedância com o semicírculo descentralizado de um ângulo θ . O centro C está abaixo do eixo horizontal.

O parâmetro ψ determina a largura da distribuição dos tempos de relaxação em torno do valor médio (Macdonald, 1987). Quando $\psi = 1$, a equação (2.40) reduz-se à impedância de um elemento RC paralelo com valor único para τ . Para valores $\psi < 1$, o circuito equivalente é composto por um resistor em paralelo com um elemento de fase constante (CPE), e haverá uma distribuição de valores possíveis para τ . O elemento de fase constante recebe esta designação porque sua impedância, $Z_{CPE} = (i\omega C)^{-\psi}$, é caracterizada pelo fato de possuir um ângulo de fase $(i)^{-\psi}$ que é constante para qualquer valor de ω .

Cada elemento RC gera um semicírculo no diagrama complexo, e portanto os materiais cerâmicos geralmente possuem diagramas com dois semicírculos (Figura 2.11). É usual que o arco correspondente aos contornos de grãos apareça em um intervalo de freqüências mais baixas, e que a contribuição intra-grão seja observada na região de freqüências mais altas. No entanto, existem situações em que os tempos de relaxação destas regiões têm valores muito próximos, e os semicírculos aparecem superpostos. A condição para que não ocorra

superposição é que as constantes de tempo características estejam duas ordens de grandeza distantes entre si, como ilustra a figura 2.11a. No entanto, mesmo semicírculos superpostos como os da figura 2.11b podem ser deconvoluídos com a ajuda de *softwares* de análise de dados.

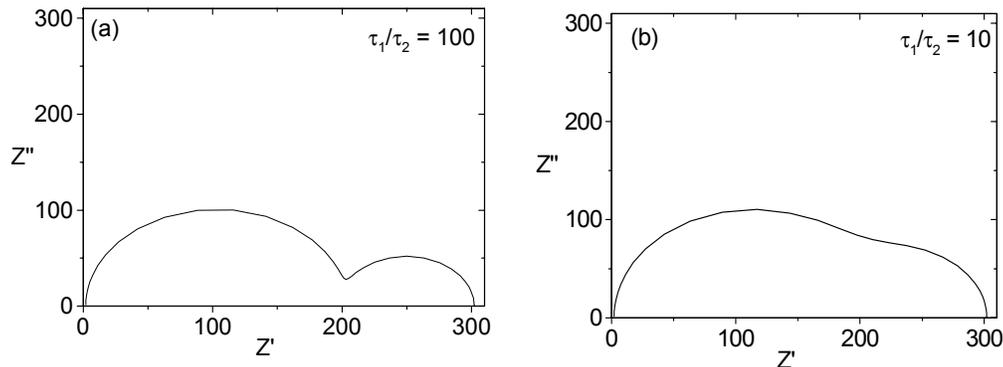


Figura 2.11: Diagramas de impedância no plano complexo para sistemas caracterizados por dois semicírculos com tempos de relaxação τ_1 e τ_2 . a) $\tau_1/\tau_2 = 100$ e há uma clara separação dos arcos; b) $\tau_1/\tau_2 = 10$ e os arcos estão superpostos.

No ajuste dos dados experimentais, utiliza-se o método dos mínimos quadrados para determinar R e C . A partir do valor de resistência obtido no ajuste, pode-se calcular a condutividade elétrica, que em sistemas cristalinos é termicamente ativada, obedecendo à lei de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (2.42)$$

onde E_a é a energia de ativação do processo de condução, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em Kelvin e σ_0 é a condutividade elétrica quando $T \rightarrow \infty$. Desta forma, chega-se aos valores de energia de ativação dos processos condutivos através do coeficiente angular do diagrama de $\ln \sigma$ em função de $1/T$

A permissividade dielétrica ϵ^* também pode ser obtida a partir dos dados de espectroscopia de impedância. A permissividade complexa $\epsilon^* = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$ é calculada usando a relação (2.33), que pode ser re-escrita como:

$$\varepsilon^* = \frac{1}{i\omega\varepsilon_0 \frac{A}{\ell} Z^*} = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (2.43)$$

onde ε_0 é a permissividade do vácuo, ℓ é a espessura da amostra, A é a área dos eletrodos e os termos ε' e ε'' são a permissividade relativa e o fator de dissipação, já definidos na equação (2.30). Separando as partes real e imaginária na equação (2.43), obtêm-se as relações:

$$\varepsilon' = -\frac{\ell Z''}{\omega\varepsilon_0 A |Z^*|^2} \quad (2.44), \text{ e}$$

$$\varepsilon'' = -\frac{\ell Z'}{\omega\varepsilon_0 A |Z^*|^2} \quad (2.45)$$

Desse modo, medidas de impedância fornecem informação sobre a permissividade dielétrica.

2.3.4 Histerese Ferroelétrica

Uma característica marcante que acompanha a polarização de um material ferroelétrico por um campo elétrico externo é o fenômeno da histerese. Por apresentar polarização espontânea, o ferroelétrico tende a se orientar pelo campo externo aplicado, e, para campos suficientemente altos, se manter orientado quando este é retirado. A curva de histerese pode ser observada no diagrama de polarização vs. campo aplicado, ilustrado na Figura 2.12. Neste gráfico, os momentos de dipolo alinham-se com o campo aplicado à medida que a intensidade deste aumenta. Quando o alinhamento é máximo, o material atinge a máxima polarização, conhecida como polarização de saturação (P_s). Reduzindo-se o campo aplicado a zero, o material preserva um certo grau de polarização, que é conhecido como polarização remanescente (P_r). Invertendo-se o campo, a

polarização se reduz a zero e a seguir é invertida até atingir novamente a saturação. O campo necessário para anular a polarização é conhecido como campo coercitivo, E_c .

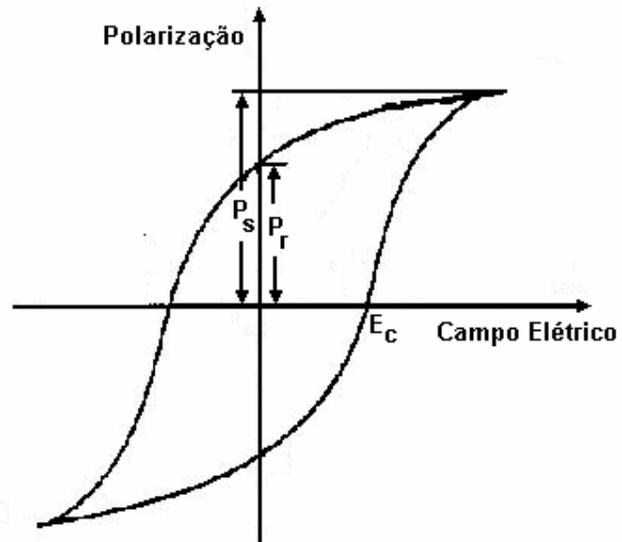


Figura 2.12. Curva de histerese ferroelétrica, polarização versus campo aplicado.

2.4 O TITANATO DE BISMUTO

O $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (Titanato de Bismuto – BIT) é um material ferroelétrico com estrutura cristalina em camadas, e pertence, juntamente com muitos outros ferroelétricos, à família de materiais descoberta por B. Aurivillius em 1949. A estrutura dos materiais de Aurivillius é formada por camadas de óxido de bismuto $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ perpendiculares ao eixo [001], intercaladas por blocos do tipo perovskita, com fórmula $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{-2}$ (Aurivillius, 1949; Irie, 2001), onde A são íons mono-, di- ou tri-valentes, como o Bi^{3+} , Ba^{2+} ou K^{+1} , B são íons tetra-, penta- ou hexavalentes, como o Ti^{4+} , Mo^{6+} ou Ta^{5+} , e m é o número de octaedros de BO_6 no bloco de perovskitas. No caso do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $m = 3$, como ilustra a Figura 2.13.

Alguns dos parâmetros usados no cálculo da estrutura do BIT (Fig. 2.13), são listados na Tabela 2.1. Outros autores, como Alvarez-Fregoso (1997) e Hirata & Yokokawa (1997), também estudaram a estrutura do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, e obtiveram parâmetros semelhantes. A Figura 2.13a representa a estrutura do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ na fase paraelétrica, observada acima de sua temperatura de Curie ($T_C = 670 \text{ }^\circ\text{C}$). Abaixo de T_C , os átomos de Bi dos sítios A da perovskita se deslocam (Fig. 2.13b), com conseqüente distorção dos octaedros TiO_6 , dando origem à ferroeletricidade no material (Hervoches & Lightfoot, 1999).

A estrutura de camadas do BIT proporciona uma anisotropia elétrica, uma vez que a camada de Bi_2O_2 não é ferroelétrica. O eixo de polarização forma um ângulo de $\sim 4.5^\circ$ com o plano cristalográfico **ab** (Barad, 2001), e deste modo a maior componente de polarização espontânea é paralela às camadas de bismuto (Cummings & Cross, 1968). A elevada temperatura de Curie ($T_C = 670 \text{ }^\circ\text{C}$) dá ao

BIT grande aplicabilidade em elementos eletrônicos para operar em altas temperaturas (Pintilie, 1998; Dawley, 2001).

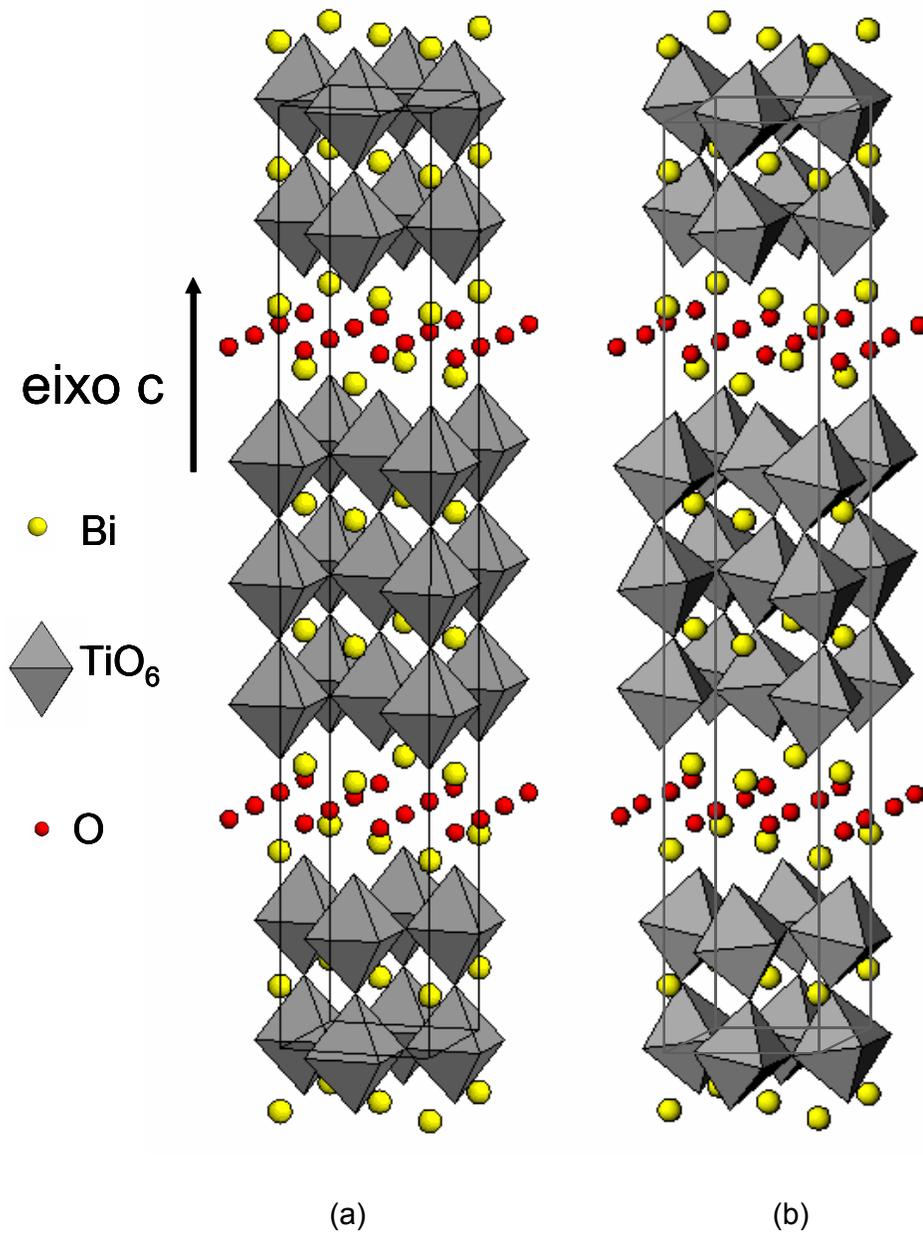


Figura 2.13 – Estrutura cristalina do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, com camadas de óxido de bismuto $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ transversais ao eixo c , intercaladas por blocos do tipo perovskita, com fórmula $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{-2}$. (a) Estrutura ideal, calculada por Aurivillius (1949). As linhas representam os limites da cela unitária. (b) Estrutura distorcida, como observada entre 25°C e 650°C por Hervoches & Lightfoot (1999).

Tabela 2.I: Detalhes de estrutura cristalina do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Referência		T = 25 °C	T = 800 °C
Aurivillius (1949)	simetria	ortorrômbica	
	param. cela		
	a (Å)	5.410	
	b (Å)	5.448	
	c (Å)	32.84	
Hervoches & Lightfoot (1999)	simetria	ortorrômbica	tetragonal
	param. cela		
	a (Å)	5.4444	3.86334
	b (Å)	5.4086	3.86334
	c (Å)	32.8425	33.2942

Como é comum em materiais ferroelétricos, a permissividade dielétrica do BIT apresenta dependência com a temperatura. Devido à anisotropia deste material, ϵ' apresenta também uma dependência com a orientação da amostra cristalina. Estando a maior componente do vetor de polarização espontânea perpendicular ao eixo c, as camadas de bismuto (paraelétricas) dominam as propriedades dielétricas ao longo deste eixo. Portanto, a componente ϵ'_{\perp} é muito menor do que ϵ'_{\parallel} . No BIT, em particular, a permissividade apresenta ainda uma forte dispersão em baixas frequências devida à componente condutiva. Diversos autores relataram valores de permissividade, medidos em mono e policristais. A tabela 2.II apresenta um resumo dos valores publicados e condições experimentais em que foram medidos. Acima de T_C , ϵ' obedece à lei de Curie-Weiss (Masuda et al., 1992). Em policristais, a permissividade dielétrica do BIT assume um valor intermediário entre ϵ'_{\parallel} e ϵ'_{\perp} , e tende a ser menor em cerâmicas

com porosidade acima de 10% (Jovalekic & Stevic, 1992) ou elevado tamanho de grão (Gelfuso, 1994; Villegas et al., 1996).

*Tabela 2.II: Valores de permissividade dielétrica do $Bi_4Ti_3O_{12}$, e condições experimentais em que foram medidos, relatados por diversos pesquisadores. $\epsilon'_{//}$ e ϵ'_{\perp} são as componentes paralela e perpendicular ao plano **ab**. ϵ'_a , ϵ'_b e ϵ'_c são os valores de permissividade relativa medidos ao longo dos eixos **a**, **b** e **c**, respectivamente.*

Tipo de amostra		Temperatura	Freqüência	ϵ'		Referência
monocristal		25 °C	1 kHz	ϵ'_{\perp}	110	Masuda et al., 1992
monocristal		25 °C	1 kHz	ϵ'_a	120	Fouskova & Cross, 1970
				ϵ'_b	205	
				ϵ'_c	140	
		670 °C	100 kHz	ϵ'_b	$2 \cdot 10^4$	
				ϵ'_c	350	
cerâmica	G* = 2 μm	25 °C	1 MHz	180		Villegas et al., 1996
		680 °C		1400		
	G* = 15 μm	25 °C		140		
		680 °C		750		
cerâmica		25 °C	1 kHz	135		Gelfuso; 1994
cerâmica		25 °C	20 kHz	10^{-4}		Jovalekic & Stevic, 1992
cerâmica		25 °C	100 kHz	180		Subbarao, 1960
		670 °C		570		

* tamanho médio de grão do corpo cerâmico sinterizado

Além do pico registrado em torno da temperatura de transição de fase, a permissividade do BIT apresenta outro pico, menos pronunciado, em torno de 500 °C, que diminui de intensidade para altas freqüências. O fenômeno é observado inclusive em medidas com campo aplicado perpendicular ao vetor de polarização espontânea e em cristais com orientação mono-domínio (Fouskova & Cross,

1970; Kim et al., 1996). Hipóteses como movimento de vacâncias de oxigênio (Jiménez et al., 2001), relaxação dipolar de cargas espaciais (Fouskova & Cross, 1970) ou mudanças estruturais (Kim et al., 1996) foram propostas para explicar a anomalia.

Em cerâmicas de BIT, cada grão é uma plaqueta com a face maior paralela ao plano **ab**. Existe um esforço de diversos pesquisadores em produzir cerâmicas texturizadas deste e de outros materiais, que reproduziriam melhor as propriedades do monocristal (Horn et al, 1999; Jones et al., 2002; Kan et al., 2003). No entanto, as cerâmicas produzidas convencionalmente apresentam orientação aleatória de seus grãos.

A condutividade elétrica típica das cerâmicas de BIT com orientação aleatória de grãos é de 10^{-13} S.cm⁻¹ à temperatura ambiente (Shulman et al., 1996), medida em modo dc, e varia de 10^{-4} a 10^{-3} S.cm⁻¹ na região intra-grão, para medidas ac entre 400 e 680 °C (Huanosta et al., 1991). Para o monocristal na mesma faixa de temperaturas, a condutividade dc ficou entre 10^{-7} e 10^{-3} S.cm⁻¹ (Kim et al., 1996). As energias de ativação relatadas na literatura encontram-se listadas na tabela 2.III. As medidas de caracterização elétrica em modo ac possuem a grande vantagem de permitir a separação das contribuições individuais intra e inter-grãos, que ocorrem em faixas de frequências diferentes. Em modo dc as medidas são comparáveis às medidas a baixa frequência (Dyre, 1988), que correspondem à contribuição dos contornos de grão.

O diagrama de impedância de monocristais no plano complexo, em geral, apresenta um único semicírculo, mas este não é o caso para o titanato de bismuto. Os estudos deste material por espectroscopia de impedância existentes na literatura relataram um comportamento peculiar, com dois semicírculos, para

medidas feitas perpendicularmente ao plano **ab**, e um semicírculo único para as medidas paralelas a este plano. Kim et al. (1996) atribuíram o resultado a contribuições separadas dos blocos de perovskitas e das camadas de bismuto. Huanosta et al. (1991) observaram que os cristais eram na realidade finas camadas cristalinas empilhadas, e associaram os semicírculos a contribuições separadas do *bulk* e das regiões de interface entre as camadas cristalinas. Medidas do BIT policristalino, por sua vez, foram relatadas apenas a 570 °C (Huanosta et al., 1991), e os autores não conseguiram identificar o semicírculo correspondente ao contorno de grão, que a esta temperatura era muito menor que o semicírculo do *bulk* cristalino. Deste modo, não existe ainda na literatura um estudo completo da cerâmica de BIT feito por espectroscopia de impedância.

Tabela 2.III: Energias de ativação aparente dos processos condutivos do BIT.

ΔT (°C)	E_a (eV)		modo de medida	Referência
$T < T_C$	intra-grão	0.47	ac	Huanosta et al. (1991)
	contornos	1.68		
$T > T_C$	intra-grão	0.94		
$T < T_C$	intra-grão	0.72	ac	Alvarez-Fregoso (1997)
	contornos	1.68		
$T > T_C$	intra-grão	1.11		
$T < T_C$	1.0		dc	Shulman et al. (1996)
$T > T_C$	0.5			
150 - 680	1.0		dc	Kim et al. (1996)

A obtenção de cerâmicas de BIT com maior resistividade elétrica tem sido o objetivo de vários pesquisadores. Observou-se que cerâmicas com menor tamanho de grão são mais resistivas (Villegas et al., 1996). Este comportamento é interpretado como resultante do fato de que o crescimento dos grãos é mais

acentuado na face paralela ao plano **ab**, que é justamente o plano no qual a condutividade elétrica é maior. O papel dos contornos de grão nestes processos condutivos, no entanto, ainda não foi explorado.

Os mecanismos de condução presentes no BIT ainda são objeto de discussão. No entanto, acredita-se que estes mecanismos estejam relacionados à migração de vacâncias de oxigênio presentes no material (Jiang, 1999; Jiménez et al., 2001), que alguns autores acreditam estar nas camadas de perovskitas (Irie, 2000) e outros nas camadas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ (Villegas et al., 1999; Jiménez et al., 2001, Jovalekic & Stevic, 1992). Também é consenso que em T_C ocorre uma mudança no mecanismo de condução predominante, o que se reflete na mudança da energia de ativação aparente dos processos condutivos. Kim et al. (1996) identificaram, através de medidas de coeficiente de Seebeck em função da temperatura, uma condução do tipo n para temperaturas abaixo de 650 °C, e do tipo p para temperaturas acima de 700 °C. Algumas hipóteses sobre a origem dos portadores positivos são buracos compensando vacâncias de cátions, ou impurezas aceitadoras introduzidas pelos reagentes. Para investigar a relação entre as vacâncias de oxigênio e a condutividade, Shulman et al. (1996) e Nagata et al. (2001) utilizaram, respectivamente, atmosferas oxidantes e redutoras nos tratamentos térmicos de corpos cerâmicos de BIT. Em ambos os casos, observou-se que o aumento da concentração de vacâncias de oxigênio provoca aumento da condutividade elétrica do material.

Devido à orientação característica do vetor de polarização espontânea na estrutura do BIT, medidas de histerese ferroelétrica realizadas em monocristais apresentam valores bastante díspares para as direções paralela e perpendicular ao plano **ab**. Em corpos cerâmicos sinterizados com orientação aleatória de

grãos, registraram-se valores intermediários entre as componentes paralela e perpendicular do monocristal. Os valores de P_r e E_c dependem da temperatura e da frequência de medida, pois estes fatores afetam a permissividade dielétrica e a mobilidade dos portadores de carga do meio. Nagata et al. (2001) observaram também um aumento no valor da polarização remanescente e do campo coercitivo em amostras de BIT tratadas em atmosfera redutora, relacionando o fato ao aumento da condutividade na amostra e sua conseqüente polarização por cargas de fuga. A tabela 2.IV apresenta valores típicos de P_r e E_c para o BIT, bem como as condições experimentais em que foram medidos.

Tabela 2.IV: Valores típicos de polarização remanescente (P_r) e campo coercitivo (E_c) do $Bi_4Ti_3O_{12}$

Tipo de amostra	T(°C)	f (Hz)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	Referência
Monocristal (\perp ao eixo c)	25	60	50	50	Cummins & Cross, 1968
Monocristal (\parallel ao eixo c)	25	50	3.5	7.8	Masuda et al., 1992
cerâmica	225	60	6	30	Subbarao, 1960
cerâmica	25	50	7.14	29	Jovalekic & Stevic, 1992

2.5 RADIOLUMINESCÊNCIA

Os raios X, assim como a radiação γ e as partículas α e β , foram descobertos (em 1895 por Röntgen e em 1896 por Becquerel) devido à sua capacidade de excitar materiais luminescentes com emissão na faixa do visível (Blasse, 1994). O fenômeno de emissão de luz estimulado por este tipo de radiação é chamado radioluminescência (RL), e os materiais que o apresentam são denominados cintiladores. Os primeiros contadores de radiação já empregavam materiais cintiladores, e foram utilizados em uma versão extremamente simplificada, no início deste século, com importância fundamental para o desenvolvimento da física atômica e nuclear (Curran, 1953). Atualmente, são diversas as aplicações para os materiais cintiladores, como por exemplo em detectores para inspeção de bagagem, detectores de raios X em tomografia computadorizada, blocos detectores em tomografia por emissão de pósitrons (PET) e em Física de altas energias (Blasse, 1994; Eijk, 2002; Longo, 2002).

O processo de detecção de radiação por um contador pode ser resumido em quatro etapas principais:

(1) A energia da radiação incidente excita os átomos ou moléculas do cintilador. Este processo de conversão resulta na formação de um grande número de pares elétron-buraco.

(2) Os pares elétron-buraco se recombinam, transferindo a energia para íons luminescentes, que são promovidos a um estado excitado.

(3) Os íons luminescentes retornam ao estado fundamental, com emissão de luz visível, que é transmitida através do material cintilador.

(4) A emissão do cintilador é detectada por uma fotomultiplicadora ou um fotodiodo. Assumindo uma boa adequação entre a banda de emissão do cintilador e a curva de sensibilidade do detector, a luz visível será convertida em sinal elétrico por este último.

Existem 6 tipos de material usados em detectores de radiação: monocristais, cerâmicas, vidros, pós, plásticos e gases inertes (Greskovich & Duclos, 1997). A seleção específica depende da aplicação. As cerâmicas cintiladoras são uma nova classe de materiais, desenvolvida para detecção quantitativa de alta precisão. O processamento cerâmico oferece a vantagem de uniformidade na distribuição de co-dopantes e aditivos, reduzindo a emissão pós-luminescência (*afterglow*). Além disso, composições difíceis de se produzir na forma de monocristais podem ser sintetizadas com relativa simplicidade e redução de custos através do processamento cerâmico. A possibilidade de se produzir cerâmicas com formatos predefinidos também é uma grande vantagem. Cintiladores cerâmicos são projetados para uso em medicina e na indústria, como detectores de raios-X ou cintiladores para tomógrafos (Blasse, 1994; Eijk, 2002).

Algumas propriedades são desejáveis em materiais cintiladores, porém sua importância relativa pode variar dependendo da aplicação. De uma maneira geral, as propriedades avaliadas são: eficiência, tempo de decaimento, *afterglow*, transparência e danos por radiação, que serão discutidas a seguir. Além destes fatores, é importante lembrar que o espectro de emissão deve ser adequado à região de detecção de fotodiodos e/ou fotomultiplicadoras (200-900 nm) (Blasse, 1994). As tabelas 2.Va e 2.Vb apresentam um sumário das propriedades de alguns monocristais e cerâmicas cintiladoras (Knoll, 1989; Blasse, 1994; Greskovich & Duclos, 1997).

Tabela 2.V – Comparação das propriedades cintiladoras de alguns cristais e cerâmicas (Knoll, 1989; Blasse, 1994; Greskovich & Duclos, 1997): (a) Tipo de amostra, transparência, densidade e comprimento de onda da emissão máxima. (b) Tempo de vida da emissão primária, intensidade do afterglow após 100 ms, dano por radiação a uma dose de 450 Röentgens (raios-X) e eficiência de cintilação, em fótons/MeV.

Tabela 2.Va

Material	Tipo de amostra	Transparência	ρ (g/cm ³)	λ (nm)
CsI	Monocristal	Transparente	4.51	315
CsI:TI	Monocristal	Transparente	4.51	550
CdWO ₄	Monocristal	Transparente	7.99	530
CeF ₃	Monocristal	Transparente	6.16	290 e 340
Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂	Monocristal	Transparente	7.13	480
Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ :Cr,Ce	Cerâmica	Transparente	7.09	730
BaHfO ₃ :Ce	Cerâmica	Opaca	8.35	400

Tabela 2.Vb

Material	$\tau_{\text{primário}}$ (ns)	Afterglow (%)	dano por radiação (%)	eficiência (fótons/MeV)
CsI	16	-	-	$2 \cdot 10^3$
CsI:TI	1000	0.3	+13.5	$55 \cdot 10^3$
CdWO ₄	5000	0.02	-2.9	$14 \cdot 10^3$
CeF ₃	30	-	-	$4 \cdot 10^3$
Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂	300	0.005	-	$9 \cdot 10^3$
Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ :Cr,Ce	140000	0.01	-0.3	$17 \cdot 10^3$
BaHfO ₃ :Ce	25	-	-	$6 \cdot 10^3$

2.5.1 Eficiência dos cintiladores

A eficiência é um fator de grande importância em detectores para imagens médicas, para que a dose de raios-X ou a quantidade de radionuclídeos ingeridos pelo paciente sejam mínimas (Eijk, 2002). A eficiência de um cintilador pode ser monitorada por RL e depende de alguns fatores, como:

a) o coeficiente de conversão ($\tilde{\gamma}$) da radiação incidente em energia de formação de pares elétron-buraco, dado pela relação:

$$\tilde{\gamma} = \frac{E}{\beta E_g} \quad (2.46)$$

onde E é a energia absorvida, E_g é a energia do *gap* e β é um fator que depende da estrutura cristalina.

b) a eficiência na transferência de energia para os centros luminescentes durante a recombinação elétron-buraco (S).

c) o rendimento quântico (q) destes centros, dado pela expressão

$$q = \frac{\Gamma}{\Gamma + \tilde{k}} \quad (2.47)$$

onde Γ representa a taxa de decaimento acompanhado de emissão radiativa, e \tilde{k} reúne as taxas de todos os processos de decaimento não-radiativo possíveis.

A expressão para a eficiência é então escrita como:

$$\eta = \tilde{\gamma} S q \quad (2.48)$$

2.5.2 Tempo de decaimento radioluminescente

O tempo de decaimento é um fator determinante da resolução em sistemas de formação de imagem por cintilação. O processo de emissão de um cintilador pode ser dividido em emissão primária e emissão pós-luminescente (*afterglow*).

A intensidade do decaimento primário é dada pela equação:

$$I = I_0 \exp(-t / \tau) \quad (2.49)$$

onde τ é o tempo de vida no estado excitado. Tempos de vida da ordem de nanossegundos são desejáveis para que o detector tenha boa resolução em processos dinâmicos.

2.5.3 Afterglow

O *afterglow* é essencialmente um processo fosforescente, que compete com a cintilação e prejudica sua eficiência e sua resolução. Este processo resulta do armadilhamento de elétrons ou buracos por defeitos da rede, impedindo a imediata recombinação do par elétron-buraco e diminuindo a quantidade de energia transferida para os centros de luminescência. A quantidade de energia armazenada depende da natureza e densidade de armadilhas na estrutura.

A intensidade do *afterglow* e seu tempo de vida dependem da temperatura da amostra, do número de cargas armadilhadas e da profundidade das armadilhas. A resolução e eficiência do dispositivo cintilador serão tanto melhores quanto menores forem a intensidade e o tempo de vida do *afterglow*.

2.5.4 Transparência dos cintiladores

A transparência é um fator crítico para cintiladores, uma vez que o fóton emitido, com energia na região do visível, precisa ser transportado de maneira eficiente para o fotodetector. Em cerâmicas cintiladoras, a transparência é influenciada pela microestrutura desenvolvida durante a sinterização. Poros residuais, tanto nos contornos quanto internos aos grãos, que tenham dimensões próximas ao comprimento de onda de emissão, podem agir como centros espalhadores eficientes. A transparência pode ser avaliada por uma medida direta de transmissão da luz visível no comprimento de onda de cintilação,

2.5.5 Dano por radiação

A estabilidade e a reprodutibilidade da luz emitida por um cintilador são propriedades determinantes do seu tempo de vida útil. Danos por radiação referem-se a variações nestas propriedades após altas doses de radiação, que criam novos defeitos no material. Estes defeitos são geralmente centros de cor, cuja estrutura eletrônica pode gerar bandas de absorção óptica no comprimento de onda de cintilação.

O dano por radiação pode ser identificado através da medida direta da eficiência, pela técnica de RL, ou por medidas de absorção óptica no comprimento de onda de cintilação.

2.6 TERMOLUMINESCÊNCIA

O potencial de aplicação de um material como cintilador e algumas de suas características, como eficiência, afterglow e dano por radiação, podem ser monitorados por meio da técnica de termoluminescência (TL). Esta técnica é complementar à RL, pois permite monitorar os mecanismos que competem com a cintilação.

2.6.1 Conceitos básicos

A termoluminescência (TL) consiste na emissão de luz durante o aquecimento de um sólido que tenha sido previamente excitado (tipicamente por radiação ionizante ou por UV). A amostra sólida deve ser isolante ou semicondutora, uma vez que os metais não exibem o fenômeno (Chen & Kirsh, 1981). A TL é uma técnica auxiliar na caracterização de cintiladores, porque

monitora a fração de pares elétron-buraco armadilhados, os quais dão origem ao *afterglow*.

Os centros de armadilhamento estão associados a impurezas ou defeitos pontuais na rede cristalina. O tempo de permanência, e portanto a probabilidade de escape do elétron do centro de armadilhamento depende da profundidade da armadilha (E) e da temperatura da amostra (T). Ao se aquecer o material, os elétrons adquirem energia suficiente para escapar das armadilhas e se recombinar com os buracos nos centros de recombinação. Se a recombinação elétron-buraco e a transferência de energia para o centro de luminescência ocorrerem durante o aquecimento, e se o decaimento para o estado fundamental for radiativo, o sinal TL será observado. Muitas vezes o centro de recombinação é também o centro de luminescência, de modo que é comum afirmar que a TL provém de recombinações radiativas durante o aquecimento do material.

Os materiais analisados por termoluminescência podem apresentar um ou mais centros de armadilhamento e recombinação, caracterizados, respectivamente pela temperatura e pelo comprimento de onda em que a emissão TL irá ocorrer. Em uma análise completa do processo cinético envolvido, a TL poderá ser representada em função da temperatura (curva de emissão policromática), em função do comprimento de onda (espectro), ou em função de ambos, em um gráfico tridimensional conhecido como curva isométrica. A figura 2.14 ilustra uma curva típica de emissão policromática e um espectro de emissão TL, que serão as representações utilizadas neste trabalho. Na curva policromática (Fig. 2.14a), a área sob a curva está associada à quantidade de recombinações radiativas, e portanto à densidade de centros de armadilhamento no material. A temperatura correspondente a cada pico TL depende da profundidade da

armadilha, mas também é influenciada por outros fatores, como a taxa de aquecimento durante a medida. Os comprimentos de onda para os quais a intensidade TL é máxima (Fig. 2.14b) identificam as energias de emissão dos centros de luminescência.

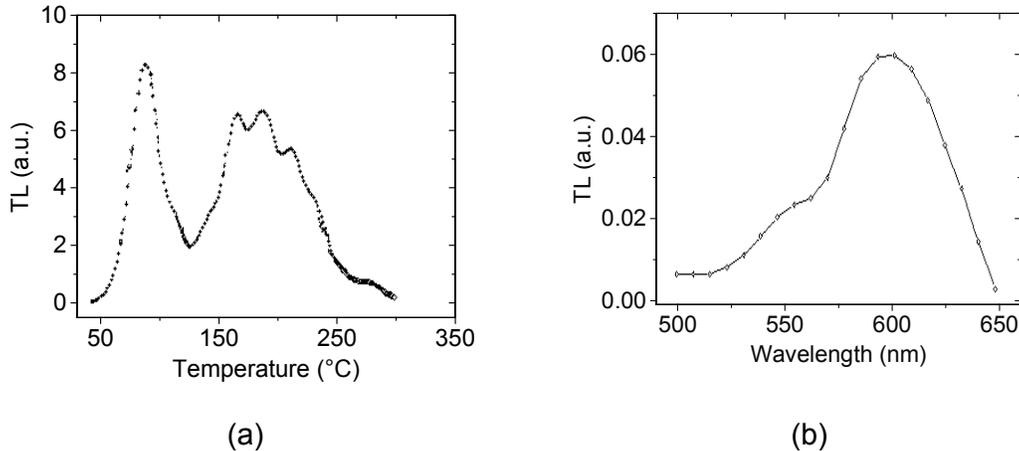


Figura 2.14: Diagramas típicos de termoluminescência do cristal de $\text{CaCO}_3:\text{Mg,Mn,Sr}$: (a) curva de emissão policromática; (b) espectro em $T = 170^\circ\text{C}$. (Macedo et al., 1999).

2.6.2 Modelo geral para a termoluminescência

Para explicar os decaimentos fosforescentes observados nos sólidos, Adirovitch usou um conjunto de três equações diferenciais que governam o tráfego de elétrons entre as armadilhas, a banda de condução e os centros de recombinação (Chen & Kirsh, 1981; Horowitz, 1984).

Adirovitch considerou que na banda proibida a concentração dos centros de armadilhamento é N e que, num determinado instante t , n_a destes N centros estão ocupados por elétrons. Neste mesmo instante t , n_c elétrons por unidade de volume circulam pela banda de condução e m centros de recombinação estão disponíveis para os elétrons da banda de condução, como ilustra a Figura 2.15. A

probabilidade por unidade de tempo (p) de um elétron escapar da armadilha é dada pela relação

$$p = s \exp(-E / kT) \quad (2.50)$$

onde s é uma constante chamada fator de frequência e k é a constante de Boltzmann.

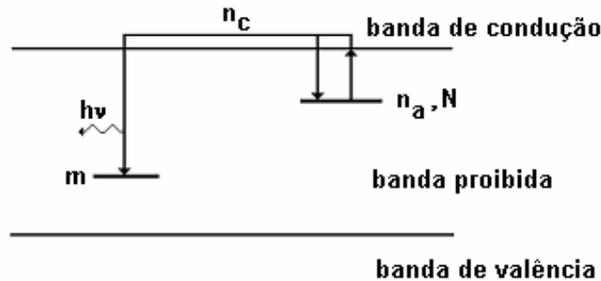


Figura 2.15: Modelo de bandas de energia para sólidos. n_a , m e n_c são as concentrações, num dado instante, de elétrons armadilhados, buracos nos centros de recombinação e elétrons livres na banda de condução, respectivamente. N é a concentração total de armadilhas (Chen & Kirsh, 1981).

Os elétrons na banda de condução podem seguir dois caminhos: ou são rearmadilhados ou se recombinam com os buracos, emitindo luz com intensidade I . Neste último caso, a concentração m de centros de recombinação disponíveis é reduzida. A relação entre a luminescência e a taxa de recombinação é:

$$I = - \frac{dm}{dt} \quad (2.51)$$

Por outro lado, a taxa de recombinações deve ser proporcional à concentração de elétrons livres na banda de condução (n_c), e à concentração de buracos nos centros de recombinação (m).

$$- \frac{dm}{dt} = A_m m n_c \quad (2.52)$$

Onde A_m é uma constante de proporcionalidade associada à probabilidade de recombinação, em unidades de $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. O sinal negativo indica que m decresce durante o processo.

A combinação das equações (2.51) e (2.52) resulta na primeira relação de Adirovitch:

$$I = -\frac{dm}{dt} = A_m m n_c \quad (2.53)$$

A segunda equação do conjunto trata do tráfego de elétrons entre as armadilhas e a banda de condução. Esta equação deve ter dois termos, o primeiro relacionado com o desarmadilhamento dos elétrons e o segundo com a recaptura dos portadores nas armadilhas. O termo que descreve o desarmadilhamento é proporcional à probabilidade de escape do elétron (p) e à concentração de elétrons armadilhados (n_a). Por outro lado, a taxa de rearmadilhamento é proporcional à concentração de elétrons livres (n_c) e à concentração de armadilhas desocupadas ($N-n_a$). A segunda equação é então dada por:

$$-\frac{dn_a}{dt} = sn_a \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) - n_c (N - n_a) A_n \quad (2.54)$$

onde A_n é um outro fator de proporcionalidade, chamado probabilidade de rearmadilhamento.

A terceira equação do conjunto representa a neutralidade de cargas assumida para o processo. Em uma situação bastante simplificada, envolvendo apenas um centro de armadilhamento e um centro de recombinação, cada elétron do centro de armadilhamento ou banda de condução tem um buraco correspondente no centro de recombinação:

$$m = n_a + n_c \quad (2.55)$$

de modo que o balanço de cargas durante o processo como um todo é dado pela expressão:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dn_a}{dt} + \frac{dn_c}{dt} \quad (2.56)$$

Combinando as equações (2.53), (2.54) e (2.56), tem-se a terceira equação do conjunto de Adirovitch:

$$\frac{dn_c}{dt} = sn_a \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) - n_c [mA_m + (N - n_a)A_n] \quad (2.57)$$

Para chegar à expressão da intensidade de emissão TL em função de n_a , m , n_c e T , Adirovitch acrescentou mais duas hipóteses:

$$n_c \ll n_a \quad \left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn_a}{dt} \right| \quad (2.58)$$

que significam dizer que a concentração de portadores na banda de condução é muito menor do que nas armadilhas, e que essa concentração varia muito pouco se comparada com a taxa de desarmadilhamento ou recombinação. Estas aproximações aplicadas às equações (2.55) e (2.56) resultam em:

$$\frac{dm}{dt} \cong \frac{dn_a}{dt} \quad \text{e} \quad m \approx n_a \quad (2.59)$$

Substituindo as equações (2.53) e (2.54) em (2.59), tem-se que:

$$-A_m m n_c = -s n_a \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] + n_c (N - n_a) A_n \quad (2.60),$$

e explicitando n_c na equação (2.60):

$$n_c = \frac{s n_a \exp(-E / kT)}{A_m m + A_n (N - m)} \quad (2.61)$$

Substituindo n_c na equação (2.53), tem-se:

$$I(t) = -\frac{dm}{dt} = A_m m \frac{s n_a \exp(-E/kT)}{A_m m + A_n(N-m)} \quad (2.62)$$

A equação (2.62) expressa a intensidade de luz produzida pela recombinação dos portadores de carga. Na grande maioria dos casos a curva de aquecimento é linear, de forma que: $T(t) = T_0 + qt$ e $q = dT/dt = cte$, e assim pode-se reescrever a equação (2.62) considerando a dependência da intensidade TL e as concentrações n_a , m e n_c como função da temperatura T :

$$I(T) = -q \frac{dm}{dT} = A_m m \frac{s n_a \exp(-E/kT)}{A_m m + A_n(N-m)} \quad (2.63)$$

Os parâmetros cinéticos do processo de emissão TL (energia e fator de frequência) podem ser obtidos da equação (2.63). Existem modelos específicos para a cinética de primeira ou segunda ordem, e também para uma cinética de ordem geral (McKeever, 1985).

O modelo de Randall & Wilkins sugere uma cinética de primeira ordem para o mecanismo termoluminescente, no qual a probabilidade de rearmadilhamento é desprezível e o tempo de vida dos elétrons na banda de condução é pequeno. Conseqüentemente todos os pares elétron-buraco desarmadilhados sofrem recombinação, e o fator A_n na equação (2.63) é anulado. A equação que fornece a intensidade TL em função da temperatura absoluta quando o material é submetido a uma taxa de aquecimento constante é:

$$I(T) = -\frac{dn_a}{dt} = s n_a \exp(-E/kT) \exp\left[-\frac{s}{q} \int_{T_0}^T \exp(-E/kT) dT\right] \quad (2.64)$$

Modelos de segunda ordem para a emissão termoluminescente foram propostos por Garlick & Gibson, em 1948, e também por Curie em 1960. Garlick e Gibson assumiram uma probabilidade de rearmadilhamento muito maior que a de

recombinação ($A_n \gg A_m$), e que portanto os elétrons termicamente estimulados poderiam ser rearmadilhados várias vezes antes da recombinação no centro de luminescência. Curie assumiu probabilidades iguais para recombinação e armadilhamento ($A_n = A_m$). Em ambos os casos, a equação (2.63) resultou na expressão:

$$I(T) = \frac{S}{N} n_a^2 \exp(-E/kT) \left[1 + n_a \int_{T_0}^T \frac{S}{qN} \exp(-E/kT') dT' \right]^{-2} \quad (2.65)$$

O pico de primeira ordem se caracteriza por ser assimétrico, e o pico de segunda ordem por ser simétrico (McKeever, 1985). A forma do pico é um dos métodos empregados para identificar a ordem cinética em situações em que a curva de emissão apresenta picos isolados (Azorin, 1986). Em casos onde não é possível identificar a ordem da cinética, emprega-se o modelo de cinética de ordem geral, dada por um parâmetro b , que substitui os expoentes 2 na equação (2.65).

2.7 O GERMANATO DE BISMUTO

O $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) é um material sintético que vem sendo estudado devido às suas propriedades eletro-ópticas, eletro-mecânicas e luminescentes, as quais lhe proporcionam grande aplicabilidade como cintilador (Dimesso, 1991; Kóvacs, 1994). O BGO foi caracterizado como fluoróforo de raios-X por Weber & Monchamp (1973), mas demonstrou ser também capaz de detectar outros tipos de radiação.

A figura 2.16 apresenta a estrutura cristalina do BGO. Este cristal possui estrutura cúbica do tipo eulitina, pertencendo ao grupo espacial $I\bar{4}3d$. A cela

unitária tem uma dimensão lateral $a_0 = 10.54 \text{ \AA}$ e contém quatro fórmulas unitárias. O Ge^{4+} possui um tetraedro de coordenação regular, com íons de O^{2-} a uma distância de 1.740 \AA . O Bi^{3+} é coordenado por três íons O^{2-} a 2.160 \AA e três íons O^{2-} a 2.605 \AA , em um octaedro bastante deformado (Fig. 2.6b). Cada octaedro compartilha lados com outros octaedros, e vértices com seis tetraedros. Não foram observados planos de clivagem na estrutura do BGO (Smet, 1990; Radaev, 1990).

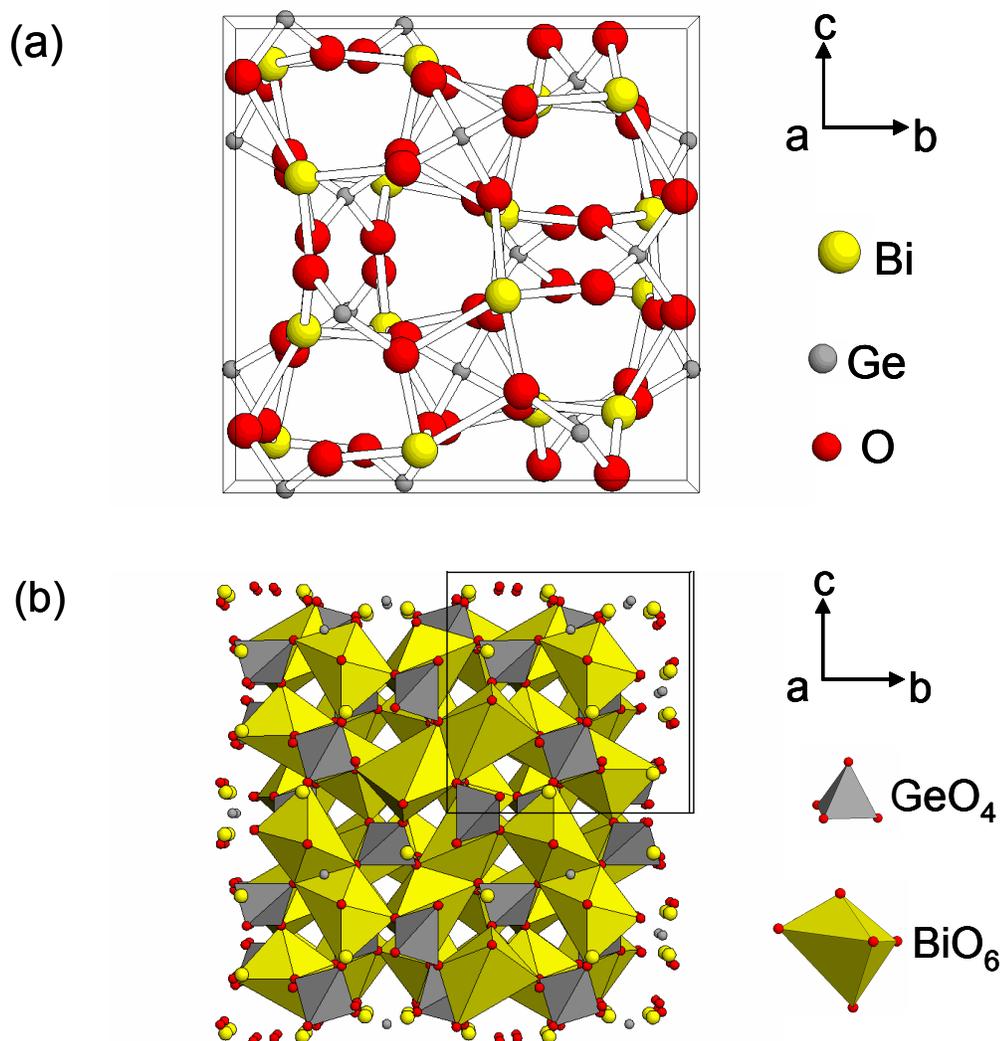


Figura 2.16: (a) Estrutura do BGO, com o plano (100) paralelo à página. A cela unitária cúbica possui dimensão lateral $a_0 = 10.54 \text{ \AA}$ e contém quatro fórmulas $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (Radaev, 1990). (b) Representação dos tetraedros GeO_4 e dos octaedros BiO_6 na estrutura do BGO.

De acordo com o diagrama de fases do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$, cinco compostos estáveis podem cristalizar a partir da fase líquida (Corsmit et al., 1986). As transformações mais importantes do ponto de vista deste trabalho são a cristalização do $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ a $1050\text{ }^\circ\text{C}$, para os óxidos GeO_2 e Bi_2O_3 na proporção de 6:4, e a transformação eutética a $870\text{ }^\circ\text{C}$, na qual são cristalizadas as fases $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. Outra característica importante é que o ponto de fusão da fase $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ($T_f \cong 950\text{ }^\circ\text{C}$) está abaixo do ponto de fusão do $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($T_f = 1050\text{ }^\circ\text{C}$).

O BGO é um exemplo de cintilador inorgânico “puro”, que não requer a presença de um elemento ativador para promover o processo de cintilação. Weber & Monchamp (1973) associaram a fotoluminescência e a radioluminescência à transição do cátion Bi^{3+} , dos níveis $6p6s$ ($^3\text{P}_{0,1,2}$, $^1\text{P}_1$) para o estado fundamental $6s_2$ ($^1\text{S}_0$). De maneira geral, as bandas de excitação no UV e emissão no visível para o BGO são semelhantes às identificadas em outros sistemas onde o Bi^{3+} age como ativador (Blasse & Brill, 1968; Boulon, 1971). No entanto, não há nenhuma referência sobre quais seriam os centros de armadilhamento.

A borda de absorção óptica do cristal (em torno de 250 nm) fica distante de sua banda de emissão (em torno de 480 nm), garantindo assim baixos valores de auto-absorção da luz de cintilação. Como consequência, o cristal permanece transparente para espessuras de alguns centímetros. A eficiência de cintilação é fortemente dependente da pureza do cristal. Variações detectadas na eficiência devem-se principalmente a reagentes com baixo grau de pureza e a regiões de segregação de bismuto na rede cristalina (Barnes et al., 1984).

A emissão TL do monocristal de germanato de bismuto foi estudada por diversos pesquisadores, devido à adequação da técnica para monitorar os processos que afetam a eficiência dos cintiladores. O principal pico de emissão TL do BGO acima da temperatura ambiente foi observado em torno de 115 °C (Sabharwal et al., 1993; Sangeeta & Sabharwal, 1992; Melcher, 1985a,b). Um outro pico, em 65 °C, de baixa intensidade e que decai rapidamente à temperatura ambiente, foi relatado por Melcher (1985b), e por Kovács et al. (1994), em medidas de amostras monocristalinas irradiadas com ultra-violeta (UV), radiação γ e raios-X. Todos os trabalhos relatam também um terceiro pico de emissão, em torno de 140 °C. Sangeeta & Sabharwal (1992), e também Lecoq et al. (1991), associaram este pico a desvios de estequiometria no material. A literatura não contém estudos de termoluminescência em cerâmicas de BGO.

As principais aplicações do BGO são em tomografia por emissão de pósitrons (PET), e como detector de radiação no calorímetro eletromagnético do CERN, em Genebra, com capacidade para medir com grande precisão a energia de elétrons, pósitrons e fótons produzidos em colisões energéticas (Blasse, 1994; Lecoq, 1994; Akhmetshin et al., 2000; Longo, 2002).

Como cintilador, o monocristal de BGO não apresenta alta eficiência ($9 \cdot 10^3$ fótons/MeV), sendo portanto mais indicado para uso em sistemas onde esta característica é dispensável. Seu tempo de decaimento é $\tau = 300$ ns, e sua densidade ($\rho = 7.1$ g/cm³) (Radaev, 1990; Blasse, 1994). A elevada densidade proporciona uma boa absorção dos raios X e baixo dano por radiação, que permitem uma boa reprodutibilidade das medidas. Este material apresenta também baixo *afterglow*, o que permite um sinal com boa resolução em sistemas

dinâmicos de formação de imagem e em Física de alta energia. Os principais problemas do BGO são o seu alto custo de produção e o tamanho limitado dos cristais produzidos. Apesar de o monocristal ser bastante usado como cintilador, não existem na literatura relatos sobre o desempenho das cerâmicas de BGO. Isto ocorre porque, em seu atual estágio de desenvolvimento, o processamento cerâmico deste material ainda não atingiu o pré-requisito da transparência. O desenvolvimento de técnicas de sinterização com o objetivo de alcançar melhores graus de transparência para o BGO é condição essencial para que estas cerâmicas possam ser empregadas em detectores de radiação.

3 Materiais e métodos

Neste capítulo é apresentado o desenvolvimento da metodologia de sinterização a laser: o sistema experimental e os procedimentos de controle empregados para se determinar as condições ótimas de sinterização. São também descritos os equipamentos e procedimentos empregados na caracterização dos pós e pastilhas cerâmicas. Além das quatro técnicas principais, cujos fundamentos teóricos foram apresentados no capítulo 2, empregaram-se diversas técnicas auxiliares para caracterizar as amostras. No presente capítulo, a teoria envolvida nestas técnicas auxiliares é apresentada brevemente, e são descritas também as metodologias de preparação das amostras para cada tipo de medida.

3.1 PRODUÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS

3.1.1 Síntese e Compactação

A síntese dos pós cerâmicos empregados neste estudo foi feita pelo método de reação do estado sólido, envolvendo os procedimentos de moagem e calcinação dos pós precursores. Os reagentes empregados foram Bi_2O_3 (Alfa Aesar) e TiO_2 (Merck) (para o BIT) e Bi_2O_3 e GeO_2 (Alfa Aesar) (para o BGO), com grau de pureza de 99,99%. Estes reagentes foram pesados em uma balança analítica (Mettler-Toledo PR2003) conforme a proporção estequiométrica $2(\text{Bi}_2\text{O}_3):3(\text{TiO}_2)$ e $2(\text{Bi}_2\text{O}_3):3(\text{GeO}_2)$, e submetidos a moagem em moinho de bolas Marconi, modelo MA500. A moagem foi realizada em recipiente plástico contendo os óxidos, cilindros de zircônia e álcool isopropílico na proporção volumétrica aproximada de 10%, 60% e 30%, respectivamente. Em seguida os pós foram secos em estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ e calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ em cadinho de platina-5%Ir em forno de atmosfera aberta. O processo de preparação dos compactos à verde está representado esquematicamente na Figura 3.1.

No caso dos pós precursores do BIT, foram feitas duas moagens seguidas de calcinação, devido à dificuldade de se reduzir o tamanho de partícula do TiO_2 . Em todos os casos, realizou-se uma moagem final de 24 h antes da conformação, fundamental para quebra de aglomerados que se formaram durante o processo de calcinação. Nos testes iniciais deste trabalho, observou-se que a densidade

relativa das cerâmicas sinterizadas melhorou cerca de 2 % após a introdução desta etapa no processamento.

Após a moagem final, os pós foram secos em estufa a 100 °C, misturados em almofariz ao ligante orgânico (solução aquosa de polivinil álcool 0,1 g/ml) e conformados, por prensagem uniaxial a 20 MPa, em corpos cerâmicos cilíndricos de 6 mm de diâmetro por 1-2 mm de espessura. A densidade à verde destas pastilhas foi medida pelo método geométrico.

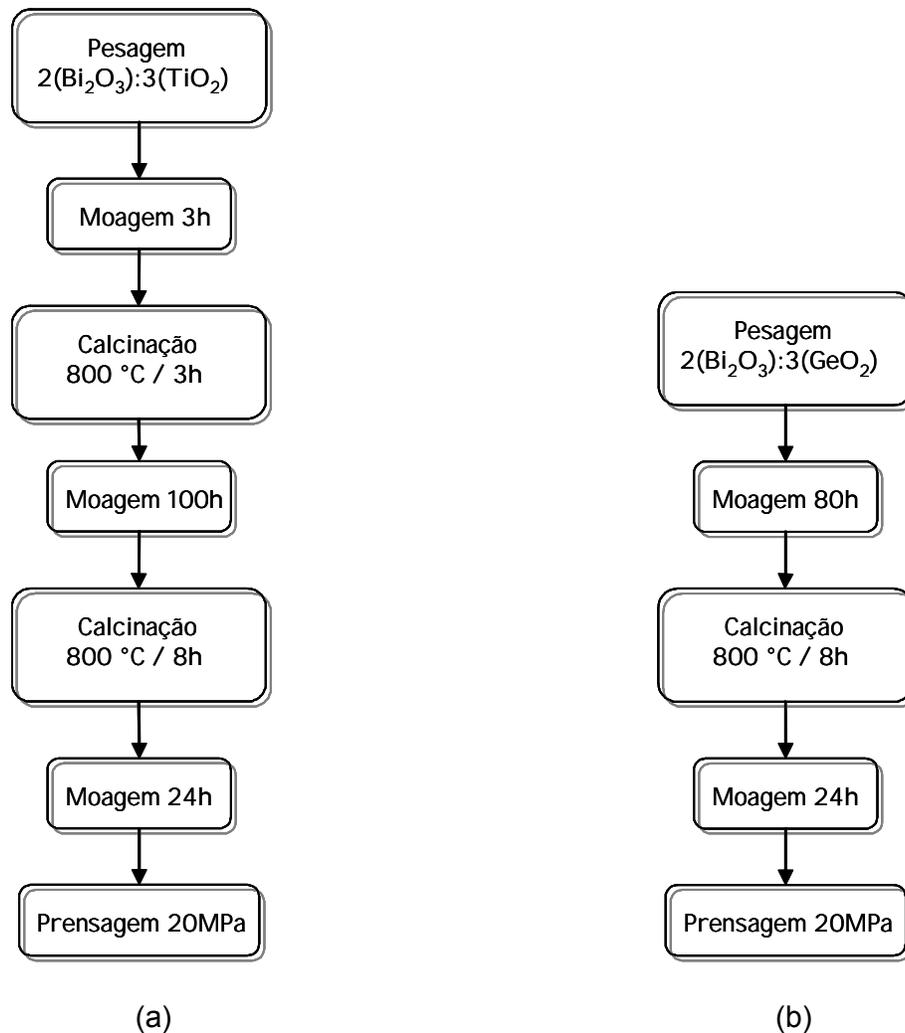


Figura 3.1: Esquema do processo de preparação dos compactos à verde: (a) $Bi_4Ti_3O_{12}$; (b) $Bi_4Ge_3O_{12}$.

3.2 SINTERIZAÇÃO A LASER

3.1.1 Experimentos iniciais

Os experimentos iniciais de sinterização a laser tiveram por objetivo verificar a viabilidade do método e a melhor estratégia a ser empregada. O primeiro equipamento utilizado foi um laser de CO₂ Coherent Medical, modelo 400, que operava em modo contínuo e se apresentou estável para valores de potência entre 1W e 15W. Para medidas de potência, foi empregado um medidor Synrad Wizard 250, que opera no intervalo entre 5 mW a 250 W. Nestes testes preliminares, o diâmetro do feixe, medido de acordo com um procedimento que será descrito no item 3.1.2, foi de (4 ± 1) mm no ponto de incidência sobre a amostra.

Inicialmente, foram testadas duas formas de irradiação: na primeira (que foi chamada de **estratégia A**), foram realizadas várias varreduras com o laser ao longo de uma linha sobre a superfície do corpo cerâmico, e na segunda (**estratégia B**) o feixe foi mantido fixo no ponto central da amostra. A potência necessária para a sinterização, além de depender do material, mostrou também forte dependência com a estratégia de irradiação empregada, uma vez que a incidência contínua provoca um maior aquecimento da superfície do que o processo de varredura. Os detalhes sobre a potência empregada e o tempo de irradiação em cada caso são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Condições experimentais do processo de sinterização a laser durante os experimentos iniciais. Estratégia A: varredura ao longo de uma linha sobre a superfície; estratégia B: feixe fixo sobre a amostra.

Material	Estratégia de Irradiação	Potência nominal do laser de CO ₂	Tempo
BGO	A	Aumento gradual até 12W	5min
	B	5W	3min
BIT	A	12W	0.5min
	B	Aumento gradual até 12W	5min

Os primeiros resultados destes experimentos mostraram a eficiência e a rapidez da sinterização a laser, e os corpos cerâmicos irradiados apresentaram regiões onde a sinterização foi bem sucedida. No entanto, também foram observadas trincas, porosidades e alguns pontos onde o material sofreu fusão. A Figura 3.2 apresenta os resultados de sinterização do corpo cerâmico de BGO, usando a estratégia A (Figuras 3.2a e 3.2b) e a estratégia B (Figuras 3.2c e 3.2d).

A Figura 3.2a apresenta o corpo cerâmico de BGO sobre o qual o feixe laser marcou uma linha. O detalhe microestrutural da região central irradiada é ilustrado na figura 3.2b, onde se observa que houve acentuado crescimento de grãos mas os poros não se fecharam totalmente.

A figura 3.2c ilustra a parte central do corpo cerâmico de BGO sinterizado segundo a estratégia B. Nesta região, a sinterização atingiu seu estágio final, sem porosidade e com grãos de dimensões em torno de 20µm. Na figura 3.2d temos a microestrutura das regiões correspondentes à borda do feixe laser, e que portanto foram irradiadas com menor potência.

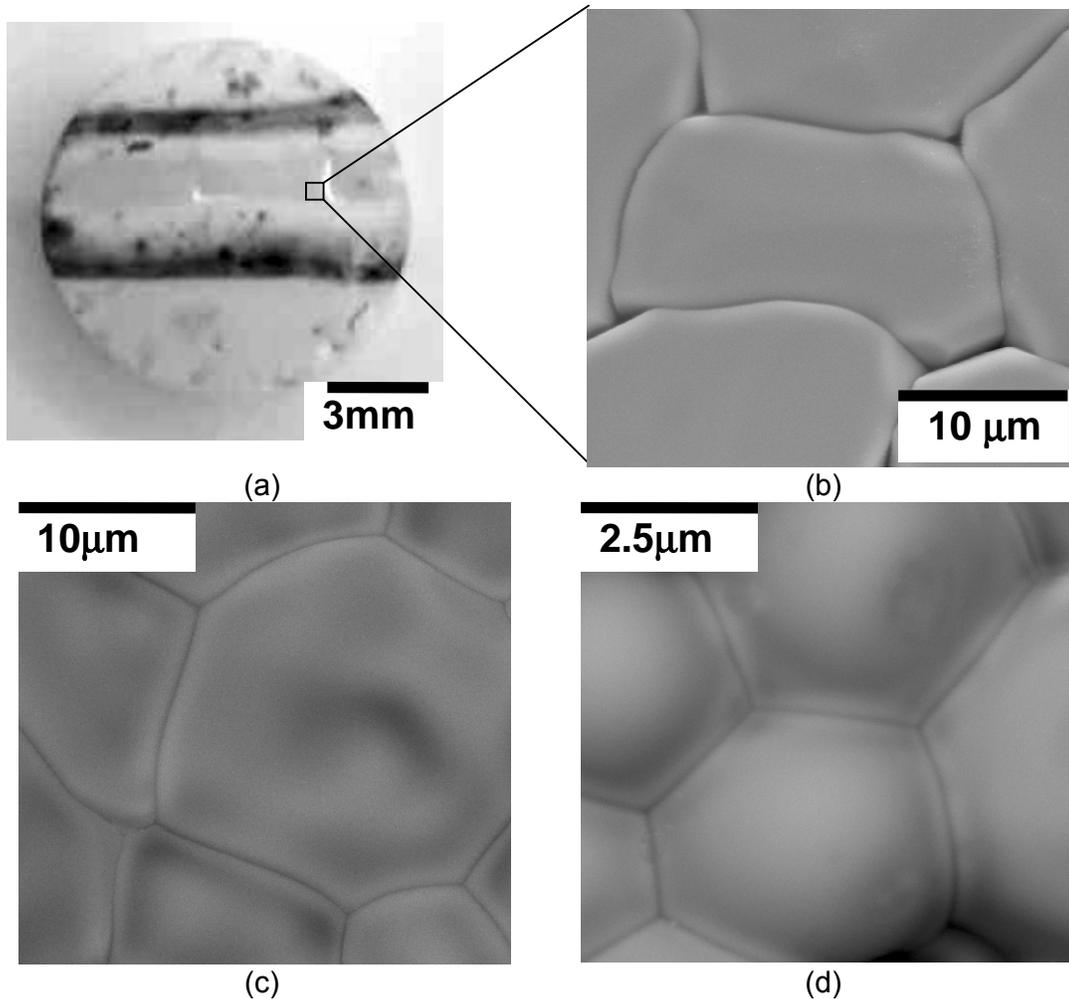


Figura 3.2: Imagens do corpo cerâmico de BGO sinterizado a laser durante os testes preliminares: (a) fotografia do corpo cerâmico processado segundo a estratégia A (feixe em movimento sobre a amostra) (b) micrografia obtida por MEV da região central da linha irradiada, (c) micrografia região central do corpo cerâmico sinterizado segundo a estratégia B (feixe fixo sobre a amostra), (d) periferia da região irradiada segundo a estratégia B.

Na sinterização do BIT, observou-se o maior crescimento dos grãos ao longo do plano **ab**, como é típico deste material (Fig. 3.3). A estratégia A rendeu grãos menores e maior porosidade, indicando que a quantidade de energia transferida para a amostra durante o processo de varredura não foi suficiente para aquecê-la até a temperatura de sinterização (Fig. 3.3a). Já os grãos sinterizados segundo a estratégia B apresentaram maior crescimento e melhor fechamento de poros (figura 3.3b).

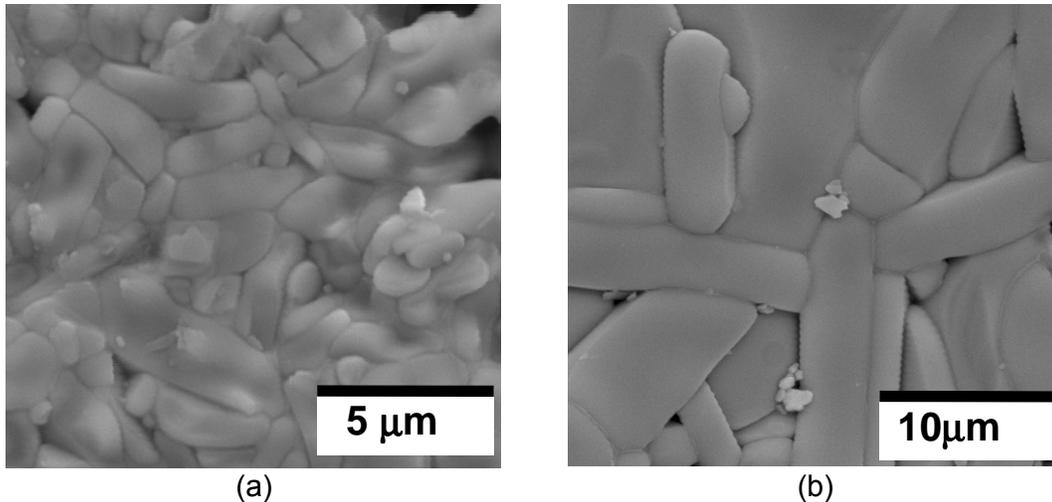


Figura 3.3: Micrografias do corpo cerâmico de BIT sinterizado a laser durante os experimentos iniciais: (a) usando a estratégia A (feixe em movimento sobre a amostra), (b) usando a estratégia B (feixe fixo).

A profundidade de sinterização também foi outro fator examinado. Observou-se que a sinterização ocorria a profundidades maiores quando a estratégia B era empregada, e esta informação foi determinante na escolha do procedimento durante o desenvolvimento posterior do trabalho. Empregando a estratégia A, a sinterização alcançava profundidades de apenas alguns microns. No entanto, a estratégia B resultou em profundidades de sinterização da ordem de 1 mm. A Figura 3.4 apresenta micrografias de fratura das cerâmicas de BIT e BGO sinterizadas a laser segundo a estratégia B. Nestas amostras, a sinterização ocorreu a uma profundidade de até 0.7 mm para o BGO e 1mm para o BIT.

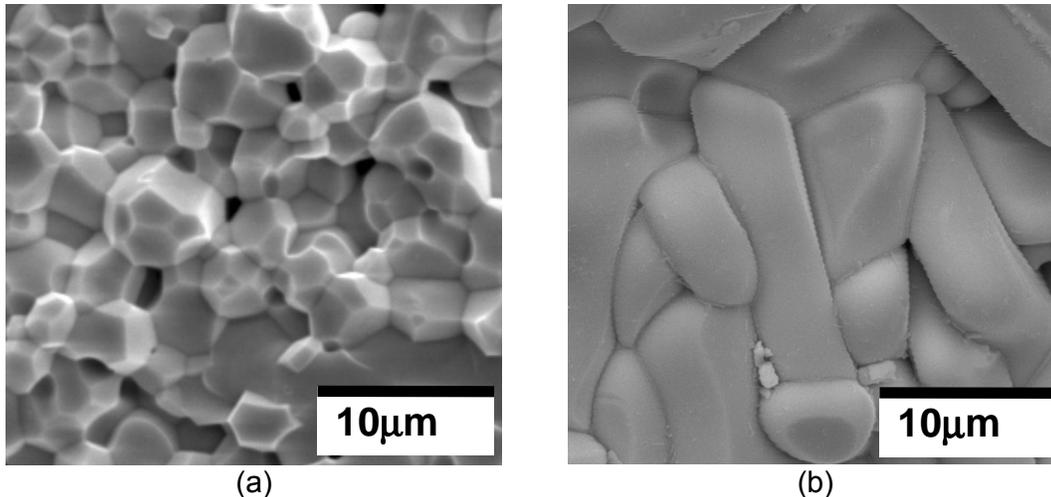


Figura 3.4: Micrografias de fratura das cerâmicas sinterizadas a laser durante os experimentos preliminares, usando a estratégia B (feixe fixo sobre a amostra): (a) BGO – micrografia registrada a uma profundidade de aproximadamente 0.7 mm em relação à superfície da pastilha; (b) BIT – micrografia registrada a uma profundidade de aproximadamente 1 mm em relação à superfície da pastilha.

As principais conclusões que se pôde tirar, de acordo com os resultados dos experimentos preliminares, foram as seguintes:

- i. A sinterização a laser é uma técnica viável para pastilhas cerâmicas, e pode ser realizada em uma escala de tempo muito inferior à da sinterização convencional.
- ii. A estratégia de manter o laser fixo sobre o corpo cerâmico (estratégia B) resulta em maior aquecimento de suas regiões mais profundas, o que a torna mais vantajosa em relação ao procedimento de varrer a amostra com o feixe.
- iii. Usando a estratégia B, é possível sinterizar corpos cerâmicos de 2 mm (BIT) e 1.5 mm (BGO), irradiando a primeira face, virando a pastilha e repetindo o processo para o segundo lado.
- iv. Observou-se uma grande incidência de trincas e de regiões de alta porosidade nas amostras sinterizadas.

v. Observou-se uma grande heterogeneidade na microestrutura dos corpos sinterizados.

vi. Observaram-se regiões fundidas, devidas principalmente à irregularidade do feixe laser.

vii. A limitação de potência do laser (16 W) implicava em limitação no diâmetro do feixe.

Para sanar ou diminuir as dificuldades expressas nos itens iv a vii, efetuamos uma troca da fonte de laser. A nova fonte possuía, além de maior potência nominal, um feixe com distribuição gaussiana de potências. O sistema de sinterização a laser, utilizando este novo equipamento, será descrito em detalhes no item 3.1.2. Uma vez montado o novo sistema, os experimentos seguintes tiveram como objetivo buscar estratégias que eliminassem as falhas microestruturais, e também determinar as melhores condições de potência e tempo de sinterização, como será visto no item 3.1.3.

3.1.2 O sistema de sinterização a laser

Após os experimentos preliminares, passou-se a empregar um laser de CO₂ Synrad 57-1, em modo contínuo, com potência nominal de 100 W. Uma primeira análise da potência real revelou, porém, que o valor máximo da potência no ponto de incidência sobre a amostra estava bem abaixo do valor nominal, e que o aumento de potência não era linear em toda a extensão deste intervalo.

A Figura 3.5 ilustra o comportamento da potência com a voltagem aplicada no gerador de radiofrequência (elemento responsável pela descarga elétrica que desencadeia a emissão do CO₂), que operava no intervalo de 0 a 5 V. Observou-

se que a relação entre a tensão aplicada e a potência do laser é linear somente até o valor $P = 30\text{W}$, e este passou então a ser o valor limite de trabalho.

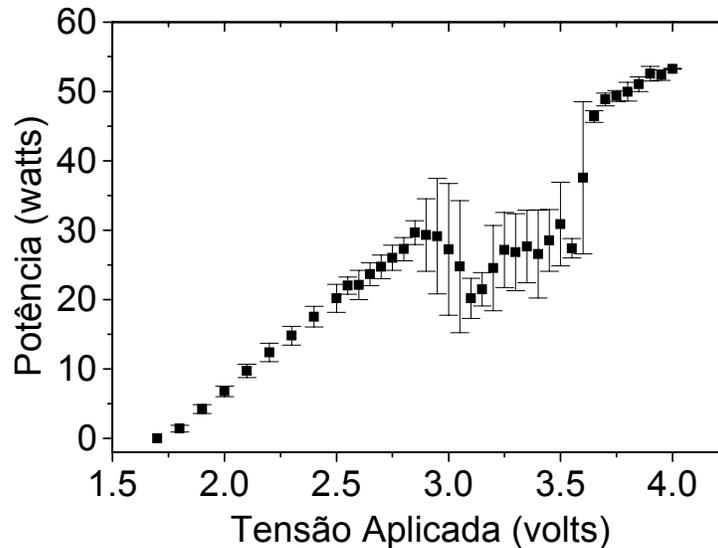


Figura 3.5: Potência do laser em função da tensão aplicada no gerador de radiofrequência.

A figura 3.6 apresenta uma fotografia do arranjo experimental utilizado, onde está esquematizada a trajetória do feixe de luz laser, que sai da fonte, é refletido por uma série de espelhos, é expandido por uma lente bi-convexa de KBr e, finalmente, chega ao corpo cerâmico. Os espelhos empregados tinham cobertura de alumínio, que é um bom refletor para o comprimento de onda do laser de CO_2 . O feixe tinha diâmetro de 3 mm (dado fornecido pelo fabricante), e precisava percorrer um caminho óptico de 2 m para que sua secção transversal se tornasse perfeitamente circular. No sistema montado, a amostra era posicionada além do ponto focal da lente, de modo que o feixe laser era expandido antes de atingir o ponto de incidência. A perda de potência por espalhamento e absorção do conjunto espelhos mais lente foi de 15 % a 25 %, na

faixa de potências empregada. Esta perda, no entanto, não teve nenhuma influência sobre o estudo realizado, pois as medidas de potência que aparecem neste trabalho foram feitas diretamente no ponto de incidência do feixe laser sobre a amostra.

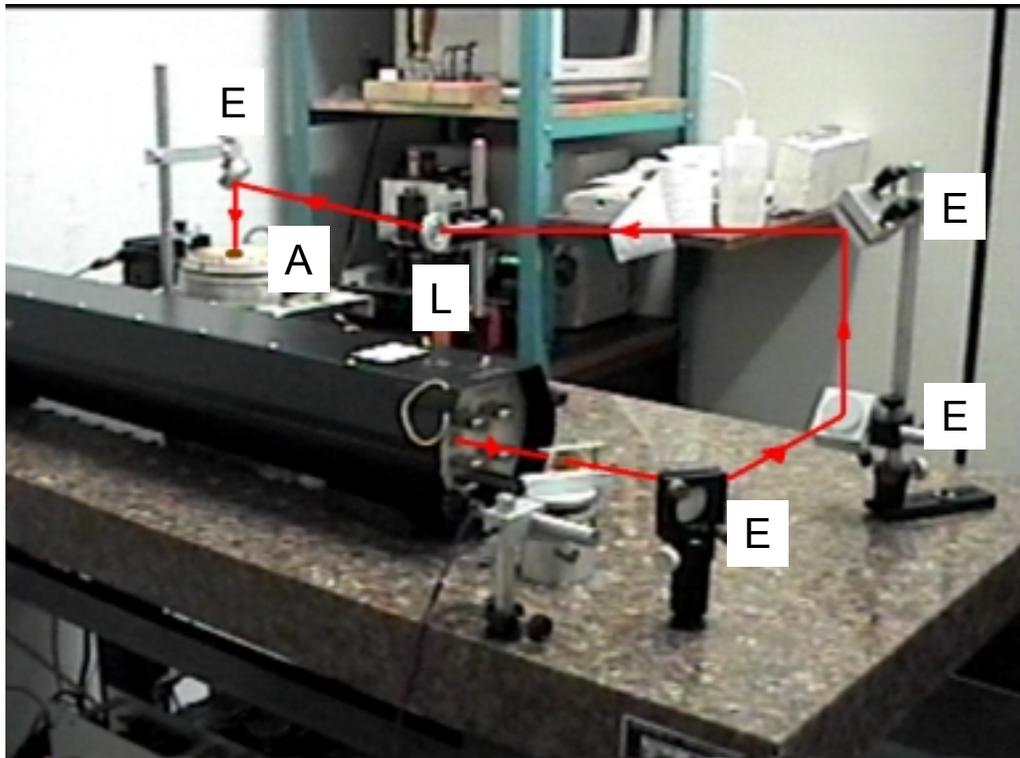


Figura 3.6 – Aparato experimental para sinterização a laser. E – espelho; L – lente; A – amostra.

A determinação do diâmetro do feixe expandido foi realizada por meio de sua incidência diretamente em um papel termosensível, a uma potência de 3 W, por um tempo de 4 s. A imagem óptica do padrão do feixe registrado foi digitalizada, usando o *software* Densitometria (Caraschi, 2000). Este *software* registrava diferenças nos padrões de coloração do papel exposto à radiação laser, atribuindo intensidades entre 0 e 1 a diferentes tons de cinza. Com este procedimento, pôde-se determinar, além do diâmetro do feixe, a distribuição de

energia em seu perfil, que foi ajustada por uma curva gaussiana. A primeira medida de diâmetro de feixe foi feita sem a lente, a fim de calibrar o procedimento de medida. Uma vez que o diâmetro medido concordou com as especificações do fabricante, confirmou-se a confiabilidade do método.

A figura 3.7 apresenta uma fotografia do papel marcado pelo feixe de laser, e o perfil de distribuição de tons de cinza, após digitalização desta imagem.

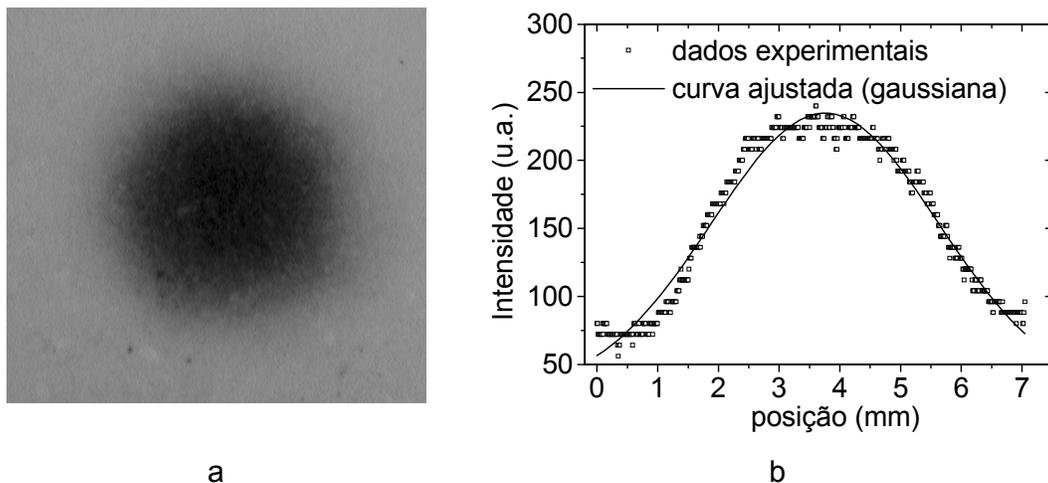


Figura 3.7: (a) Fotografia do papel marcado pelo feixe de laser ; (b) Perfil do feixe, determinado pelo software Densitometria e ajustado à função gaussiana $y = \exp[-(x-x_0)^2/\sigma^2]$, onde $x_0 = 3.8$ mm e $\sigma = 3.7$ mm.

O diâmetro médio do feixe, obtido a partir da largura à meia altura da gaussiana, foi determinado como sendo de (4.0 ± 0.5) mm para a sinterização do BIT e (5.5 ± 0.5) mm durante a sinterização do BGO. É importante ressaltar que a determinação de diâmetro do feixe foi repetida a cada experimento, de modo que o erro experimental apresentado acima corresponde ao desvio padrão da média e não à incerteza do ajuste ilustrado na Figura 3.7b.

3.1.3 Determinação das condições experimentais de sinterização

Uma vez montado o sistema para sinterização, as principais questões a serem respondidas estavam relacionadas às condições ideais de tempo e potência para cada material, e ao problema da grande incidência de trincas nos corpos sinterizados.

Para determinar a potência ideal de sinterização para cada material, determinava-se primeiramente a potência necessária para fundir a amostra. As primeiras tentativas de sinterização empregavam potências em torno de 80 % deste valor, acompanhando-se a evolução microestrutural e a densidade de amostras irradiadas durante 5 minutos. As Figuras 3.8 e 3.9 ilustram esta sistemática, apresentando a microestrutura das cerâmicas irradiadas durante 5 minutos sob alguns valores de potência. Os resultados de tamanho de grão e densidade serão apresentados em maior detalhe no capítulo de resultados. A escolha da potência adequada para cada amostra baseou-se, desta forma, em três fatores:

- i. a potência usada não deveria provocar crescimento exagerado dos grãos. Observou-se que a potência era um fator mais determinante no tamanho de grão do que o tempo de irradiação.
- ii. a densidade máxima deveria ser alcançada no menor tempo possível. Baixos valores de potência por vezes requeriam maior tempo de irradiação, e por vezes o fechamento de poros ocorria apenas superficialmente.
- iii. a homogeneidade microestrutural entre a parte central e a região periférica da superfície irradiada deveria ser a melhor possível. Devido à distribuição gaussiana, a maior homogeneidade implicava sempre no uso de valores mais elevados de potência.

Obedecendo às exigências descritas acima, os valores de potência escolhidos foram 20W para o BGO e 30 W para o BIT.

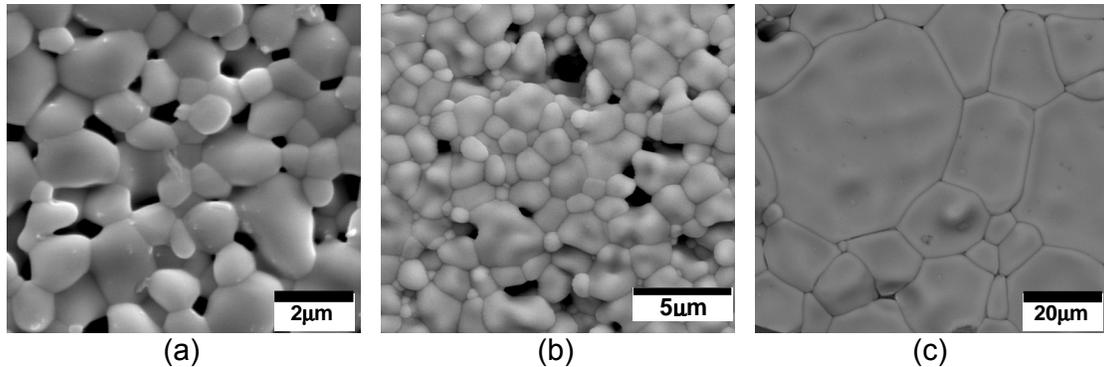


Figura 3.8: Microestrutura da parte central da superfície da pastilha de BGO irradiado durante 5 minutos, com diâmetro do feixe de (5.5 ± 0.5) mm: (a) $P = 12$ W; (b) $P = 20$ W; (c) $P = 30$ W.

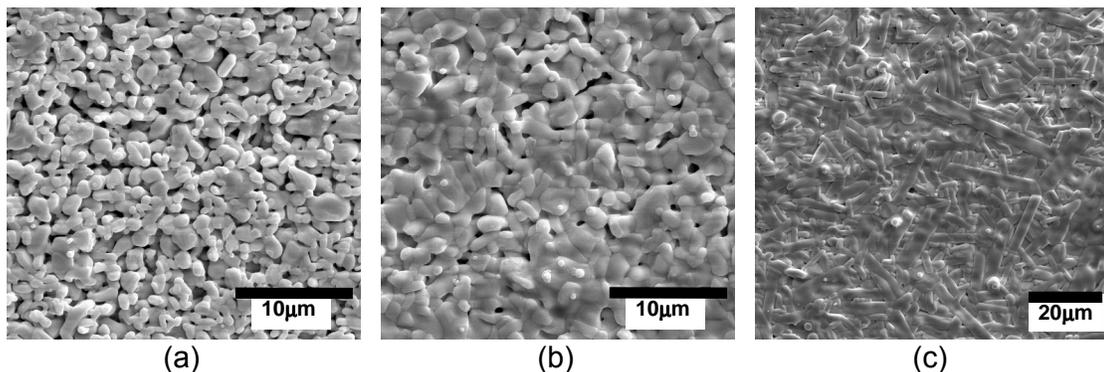


Figura 3.9: Microestrutura da parte central da superfície da pastilha de BIT irradiado durante 5 minutos, com diâmetro do feixe de (4.0 ± 0.5) mm: (a) $P = 10$ W; (b) $P = 14$ W; (c) $P = 22$ W.

A grande incidência de trincas, observadas nos primeiros testes de sinterização a laser, devia-se aos elevados gradientes axial e radial de temperatura, que provocava contração diferenciada em diferentes regiões do corpo cerâmico. Além disso, ao se aplicar instantaneamente a potência máxima do laser, a temperatura variava de 25 °C até cerca de 800 °C em menos de 10 s. A umidade, ligante orgânico e outras impurezas eram então vaporizados e liberados a grande velocidade, provocando o aumento de porosidade. Acreditamos que este conjunto de fatores provocava o rompimento dos pescoços ainda na fase inicial da sinterização, e que, à medida que a sinterização evoluía, a

propagação do dano levava ao surgimento de trincas no material. Segundo o modelo teórico desenvolvido por Maximenko et al. (2001), existe uma condição de tensão máxima para que não haja ruptura dos pescoços na etapa inicial de sinterização. Uma das metas do presente trabalho foi determinar a maior taxa de aquecimento à qual a cerâmica poderia ser submetida sem que a integridade de sua microestrutura fosse comprometida.

Para reduzir o gradiente térmico e controlar a taxa de aquecimento, optou-se por uma combinação de pré-aquecimento e aumento linear da potência do laser, com um patamar em torno de $P = 5 \text{ W}$ para retirada do ligante e outro no valor máximo de potência, para que a etapa final do processo se completasse.

Para ilustrar a importância do pré-aquecimento e da rampa de potência no processo de sinterização a laser, a Figura 3.10 mostra situações em que o BGO é irradiado diretamente (Fig. 3.10a e 3.10b) e sob as condições de pré-aquecimento e aumento linear de potência com taxa de $(2.7 \pm 0.5) \text{ W/min}$ (Fig. 3.10c e 3.10d). Observa-se no segundo caso uma sensível redução das trincas e uma microestrutura mais homogênea e com menor porosidade.

O pré aquecimento das amostras era feito por um aquecedor elétrico, sobre o qual colocou-se uma cerâmica refratária de 1cm de espessura. Sobre esta cerâmica, posicionava-se a amostra a ser irradiada. As taxas de pré-aquecimento foram de $50 \text{ }^\circ\text{C/min}$ até $350 \text{ }^\circ\text{C}$, e a temperatura do aquecedor permaneceu constante durante todo o processo de sinterização.

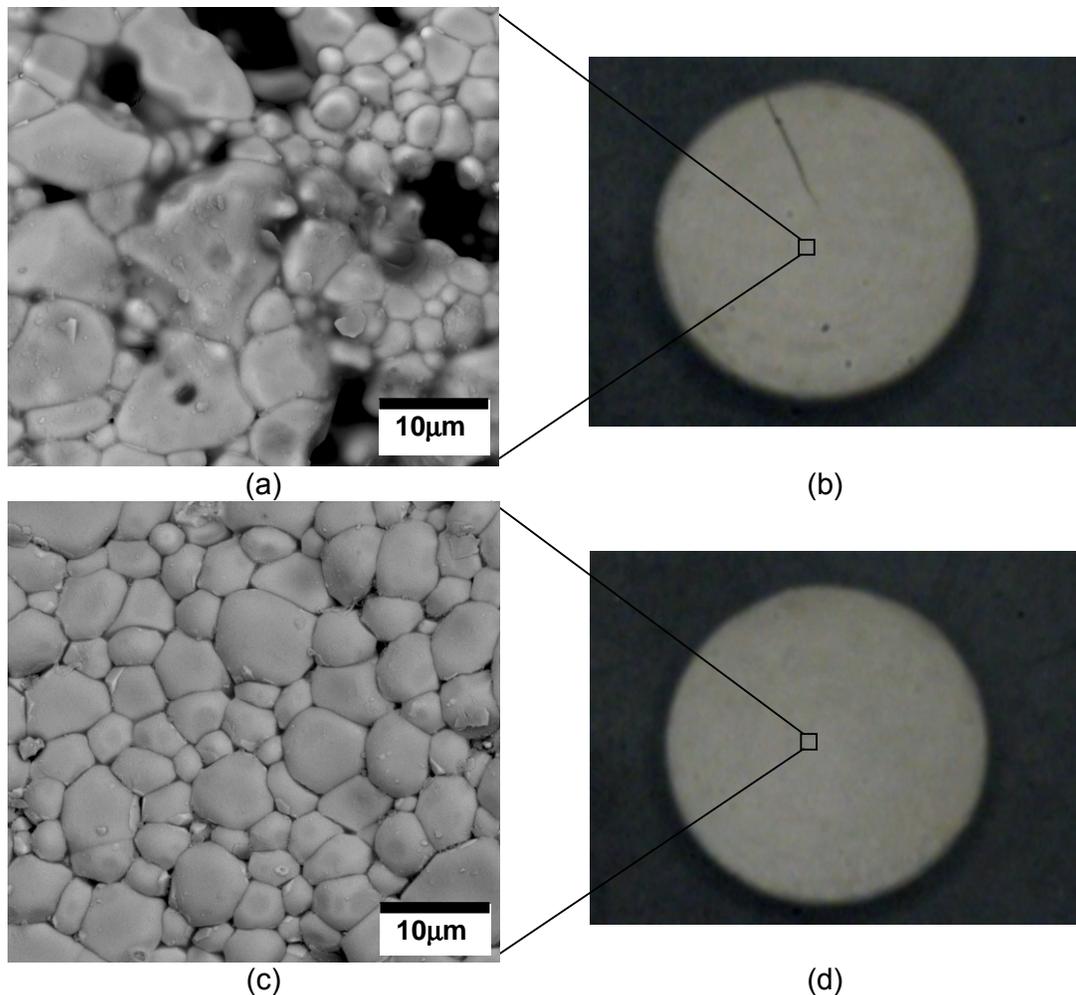


Figura 3.10: Comparação entre cerâmicas de BGO sinterizadas a laser com e sem os procedimentos de pré aquecimento e aumento linear de potência: (a) e (b) 16 watts / 1 min, aplicados sem rampa de potência nem pré aquecimento, (c) e (d) 20 watts / 10 minutos, após pré-aquecimento e programa de potência.

O programa de irradiação a laser consistia no aumento linear da potência, com dois patamares, como ilustra a figura 3.11. O patamar em $P = 5 \text{ W}$ tem o mesmo objetivo do patamar, em torno de $400 \text{ }^\circ\text{C}$, normalmente empregado na sinterização convencional: eliminar suavemente o ligante orgânico. Durante a rampa de potência de 2.7 W/min , a taxa de aquecimento ficou em torno de 43°C/min . A escolha desta taxa baseou-se em diversos testes para verificar a maior taxa que poderia ser adotada sem causar dano à microestrutura.

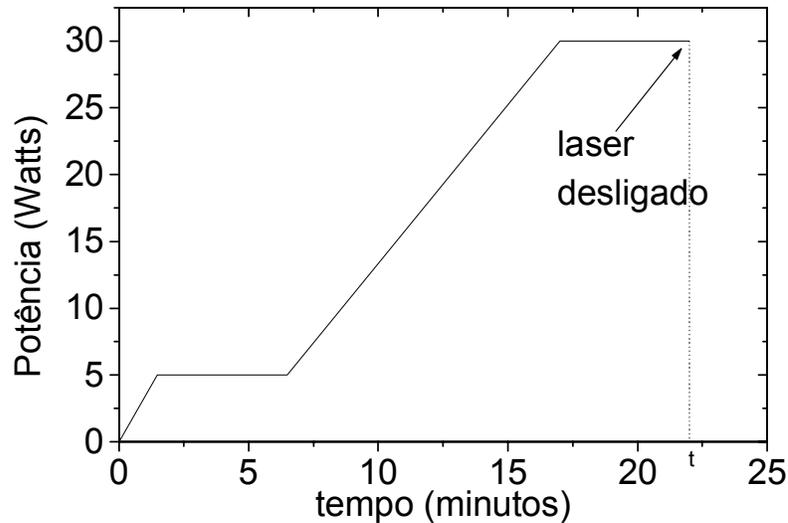


Figura 3.11: Programa de aumento linear de potência e dos patamares empregados na sinterização a laser do BIT. Para o BGO, o segundo patamar ocorria a 20 W e durava 30 minutos.

O tempo de patamar em $P = 5 \text{ W}$ era de 5 minutos para ambos os materiais. O tempo de irradiação à potência máxima foi de 5 minutos para o BIT e 30 minutos para o BGO. Estes tempos foram escolhidos com base nos dados de densidade, que serão apresentados em detalhe no capítulo de resultados.

O tempo total gasto na sinterização a laser era de 50 minutos para o BIT e 90 minutos para o BGO. Este tempo é curto se comparado ao tempo total de sinterização em forno elétrico (360 min para o BIT e 820 min para o BGO), incluindo rampas, patamares e 2 horas de resfriamento. No entanto, é preciso lembrar que o laser sinteriza apenas uma cerâmica de cada vez, o que coloca o processo em pé de igualdade com a sinterização convencional no que concerne à rapidez de processamento. O presente trabalho irá mostrar, no entanto, que a sinterização a laser produz cerâmicas com características próprias, e a avaliação de suas propriedades físicas é que vai determinar as vantagens e desvantagens do método.

O processo completo de sinterização a laser, incluindo os procedimentos de pré-aquecimento e programa de irradiação, está esquematizado na Figura 3.12. Após irradiar a primeira face, a pastilha era virada e a irradiação era repetida na outra face. Ao fim de cada irradiação, a potência do laser era desligada. Após irradiar a 2a. face, desligava-se a potência e o sistema de pré-aquecimento. O resfriamento desde a temperatura de sinterização até 350°C ocorria em alguns segundos e o resfriamento de 350°C até a temperatura ambiente levava cerca de 10 minutos.

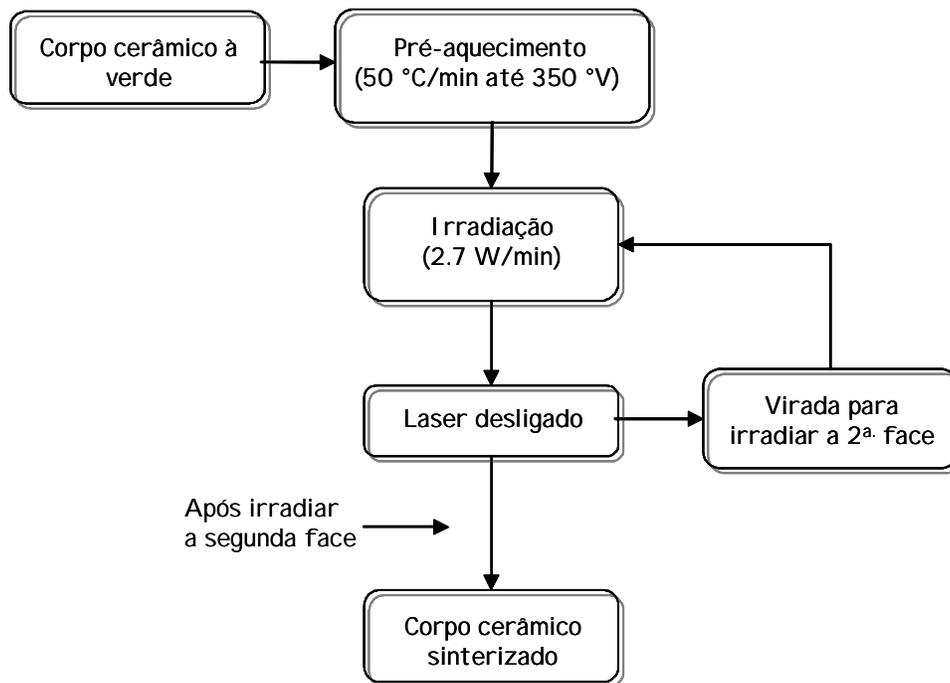


Figura 3.12: Esquema do processo de sinterização a laser.

Medidas de temperatura foram realizadas na superfície do corpo cerâmico durante o programa de irradiação, utilizando-se um termopar tipo S (Pt - Pt 10% Rh). O diâmetro do fio do termopar era de 0.1 mm, e ele era suportado por uma cânula de alumina com diâmetro de 2mm. O termopar ficava em contato direto

com a face da cerâmica que estava sendo irradiada, e monitorava quatro pontos: o centro e borda da primeira e da segunda face do corpo cerâmico. A Figura 3.13 ilustra o posicionamento do termopar sobre a face da cerâmica irradiada. Como apenas um termopar foi utilizado para acompanhar o aquecimento de todos os pontos, a medida foi repetida várias vezes, alternando-se a posição do termopar. As medidas foram repetidas pelo menos 5 vezes para cada um dos quatro pontos monitorados.

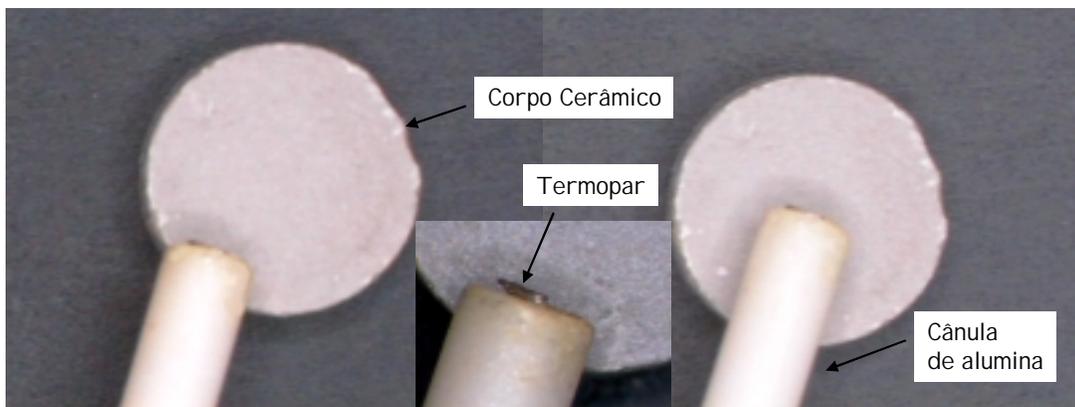


Figura 3.13: Posicionamento do termopar sobre a superfície da pastilha cerâmica durante a medida de temperatura.

3.3 AMOSTRAS DE REFERÊNCIA

Cerâmicas de BIT e BGO foram sinterizadas em forno elétrico e usadas como referência. As condições de sinterização, determinadas por estudo dilatométrico, foram 1050 °C / 2h para o BIT, e 840 °C / 10h para o BGO, com taxa de aquecimento de 10 °C / min e patamar de 20 minutos a 450 °C para remoção do ligante orgânico.

Para o estudo da cinética de sinterização, lotes de aproximadamente 50 pastilhas foram postos a sinterizar, retirando-se 3 pastilhas a intervalos regulares, e observando-se sua microestrutura por MEV.

Empregou-se também como referência uma amostra monocristalina BGO, produzida pela técnica de Czochralski. O cristal foi crescido a partir de composição estequiométrica dos reagentes, em um cadinho de platina cilíndrico com volume de 50 cm^3 , em atmosfera aberta e sob temperatura de $1120 \text{ }^\circ\text{C}$, medida na parte inferior do cadinho. As velocidades de puxamento e rotação foram, respectivamente, 0.2 mm/h e 14 rpm . Os cristais obtidos apresentaram boa transparência e ausência de inclusões, e foram testados quanto à sua pureza e qualidade cristalográfica por técnicas de difração de raios X.

Deste ponto em diante, será usada a nomenclatura BIT-F e BIT-L, para denominar, respectivamente, as cerâmicas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sinterizadas em forno elétrico e a laser. Para o $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ serão utilizadas as abreviações BGO-M (monocristal), BGO-F e BGO-L (cerâmicas sinterizadas em forno e a laser, respectivamente).

3.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.4.1 Técnica de Sedimentação

A técnica de sedimentação foi empregada na determinação do tamanho de partículas dos pós submetidos a moagem. Através da moagem pode-se conseguir uma redução considerável no tamanho das partículas, o que proporciona um aumento em sua reatividade. Existe, no entanto, um limite para esta redução, após o qual a continuação do processo irá apenas introduzir impurezas na amostra. Para determinar este limite para cada material, foram realizadas medidas do tamanho médio das partículas em amostras coletadas ao longo do período de moagem.

A análise do tamanho de partícula por sedimentação está baseada na medida da velocidade limite (v) da partícula que cai sob a ação da gravidade em um fluido sem turbulência. Supondo partículas esféricas, este diâmetro é calculado pela Lei de Stokes para a força de atrito do fluido sobre o corpo esférico em queda:

$$F_S = -K\eta v \quad (3.1)$$

onde $K = 3\pi D$ é um fator de forma e η é a viscosidade do fluido. Assim, tem-se:

$$D^2 = \frac{18\eta v}{(\rho - \rho_0)g} \quad (3.1)$$

onde D é o diâmetro da partícula esférica e, ρ é a densidade do material, ρ_0 é a densidade do fluido utilizado e g é a aceleração da gravidade. Para partículas não-esféricas, o diâmetro de Stokes é o diâmetro da esfera de mesmo material que tenha a mesma velocidade de sedimentação sob as mesmas condições.

O equipamento utilizado foi um Sedigraph 5100 da Micromeritics, que fornece a curva de massa acumulada em função do diâmetro e o histograma de distribuição de tamanho de partícula. Na medida, a célula de sedimentação, contendo a amostra dispersa em água, sofre um deslocamento vertical contínuo em relação a um feixe de raios-X. A concentração das partículas em suspensão, como função do tempo e altura de sedimentação, é determinada pelo espalhamento deste feixe.

3.4.2 Análise Térmica Diferencial

Na análise térmica diferencial (DTA), a temperatura da amostra é comparada com a de uma referência inerte durante um programa de variação de

temperatura a taxa constante. Diferenças entre as temperaturas da amostra e da referência ocorrerão sempre que a amostra passar por algum processo endotérmico ou exotérmico.

A curva de DTA registra a diferença entre as temperaturas da amostra e da referência em função da temperatura da fonte de calor. As reações endotérmicas e exotérmicas correspondem, respectivamente, a vales e picos nesta curva. Transições de fase, desidratação e reações de redução produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação, e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos (Hatakeyama & Quinn, 1999).

A análise térmica diferencial (DTA) foi feita para os óxidos precursores e também para os pós reagidos de BIT e BGO. O objetivo desta análise foi determinar a temperatura ótima para calcinação e verificar as fases formadas, caracterizadas pelo ponto de fusão do material reagido. No ensaio de análise térmica diferencial foi utilizado o Differential Scanning Calorimeter da TA Instruments. A análise foi feita em atmosfera de N_2 , a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$, nos intervalos de temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ a $1280\text{ }^\circ\text{C}$ para o BIT, e de $300\text{ }^\circ\text{C}$ a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ para o BGO.

3.4.3 Método de Arquimedes para determinação de densidade

Este método baseia-se na Lei de Arquimedes, segundo a qual o volume de um sólido pode ser obtido medindo-se o empuxo sofrido por ele quando mergulhado em um líquido de densidade conhecida, normalmente água.

Para materiais porosos, o volume considerado é o volume total do sólido somado ao volume de todas as porosidades contidas no material. As medidas de

densidade foram realizadas de acordo com a norma da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). Inicialmente, media-se a massa seca. Em seguida o corpo cerâmico era imerso em água destilada a 100°C, mantido neste meio por 2 horas, e depois colocado em água à temperatura ambiente por mais 24 horas. Antes de medir o volume, o excesso de água era retirado da amostra com um papel absorvente umedecido.

O processo de medida de volume, consistia em colocar sobre a balança um béquer contendo água destilada e um suporte ao qual era acoplada uma pequena cesta de latão, que ficava suspensa e imersa na água. Após tarar a balança, colocava-se a amostra na cesta, de modo que ela era pesada em imersão. Neste arranjo, o valor da massa medida em imersão era o próprio volume do corpo, e a densidade era determinada diretamente pela relação massa seca / volume.

3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada na observação da evolução microestrutural das cerâmicas durante o processo de sinterização, e também na verificação do tamanho de partícula dos pós calcinados, nos casos em que estes se apresentavam aglomerados e a medida em sedígrafo não era possível.

O microscópio eletrônico de varredura pode, basicamente, ser descrito como formado pelos seguintes sistemas:

- 1) sistema de iluminação;
- 2) sistema de detecção e registro;

Entre o primeiro e o segundo sistema localiza-se a unidade do objeto. As lentes são eletromagnéticas, de forma a prover um campo magnético uniforme e de simetria axial, que focaliza o feixe eletrônico. O sistema de iluminação é composto por um canhão que produz e acelera os elétrons por emissão termo-iônica, lentes condensadoras e lente objetiva, que coletam e dirigem os elétrons para iluminar a amostra. O interior do microscópio é mantido em vácuo da ordem de 10^{-5} torr, a fim de se evitar desvios no feixe eletrônico.

Diversas interações ocorrem entre o feixe eletrônico e a amostra (Lawes, 1987), cada uma sendo portadora de informações específicas. O microscópio eletrônico de varredura é equipado com um detector para cada tipo de sinal. Neste trabalho, empregamos a detecção dos elétrons secundários e retro-espalhados no estudo de imagens.

A preparação das cerâmicas para observação no MEV envolveu a sua limpeza em ultra-som, fixação em pedestal metálico e seu recobrimento com ouro em uma câmara de sputtering. Em alguns casos as amostras sinterizadas em forno foram polidas com lixa d'água 2000 e pó de alumina de 10 μm e 1 μm , e em seguida submetidas a ataque térmico por 15 minutos a uma temperatura 30 °C abaixo da temperatura de sinterização. As cerâmicas sinterizadas a laser não passaram por este processo, para evitar eventuais alterações em sua microestrutura. Os pós para observação em MEV foram dispersos em álcool isopropílico por ultra-som de banho, e em seguida gotejados no porta-amostra e recobertos com ouro.

Na estatística do tamanho de partícula dos pós calcinados, e também na análise do tamanho de grão dos corpos cerâmicos sinterizados, utilizavam-se 3 amostras para cada conjunto de condições experimentais. De cada amostra,

foram registradas pelo menos 3 micrografias. A partir dos valores medidos, foram calculados o valor médio e o desvio padrão da média.

As medidas de tamanho de grão do BGO foram feitas de acordo com a norma da ASTM (American Society for Testing and Materials). O tamanho médio de grãos das cerâmicas foi determinado pelo método de interceptos lineares. O tamanho médio de grãos foi determinado pela expressão :

$$G = 1,56\bar{L} \quad (4.1)$$

onde G é o tamanho médio de grãos e \bar{L} é a distância média entre os interceptos, em uma série de linhas aleatórias traçadas sobre a micrografia (Senda and Bradt, 1990).

Em cada micrografia foram traçadas cerca de 5 linhas aleatórias, medindo-se entre 50 e 100 interceptos em cada imagem.

Para o BIT, que possui crescimento de grão anisotrópico, os grãos foram medidos na direção de seu maior crescimento.

3.4.5 Difratomia de raios-X

A análise da fase obtida dos pós calcinados empregou a técnica de difração de raios-X. Esta técnica baseia-se na interferência dos raios-X incidentes sobre uma amostra. Em materiais cristalinos, cada plano cristalográfico hkl se comporta como um espelho semi-transparente, refletindo parte dos raios e transmitindo a outra parte. A interferência construtiva entre os raios refletidos dá origem aos picos no padrão de difração. A condição para interferência construtiva é dada pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen } \theta \quad (3.2)$$

O sistema de medidas é constituído basicamente por uma fonte monocromática de raios-X, incidindo na amostra a ser estudada, e um detector para coletar os raios difratados. No método do pó, as partículas devem ter diâmetro inferior a 20 µm para garantir boa resolução do difratograma.

Os difratogramas dos pós calcinados de BIT e BGO, e também das cerâmicas sinterizadas, foram obtidos no modo *step-scan* em um difratômetro Rigaku Rotaflex RU-200B, com radiação $K\alpha$ do Cu, em um intervalo de varredura 2θ entre 10° e 80° , passo de 0.02° e tempo de aquisição de 3 s por passo.

A análise qualitativa da fase estudada utilizou o banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA). O estudo quantitativo de sistemas com mais de uma fase presente, bem como o refinamento dos parâmetros de cela unitária, posições atômicas e estequiometria, foram feitos pelo método de Rietveld, através do *software* Powdercell (Kraus et al., 1999).

3.4.6 Dilatometria a taxa constante de aquecimento

Os ensaios dilatométricos tiveram por objetivo a otimização dos ciclos térmicos de sinterização do BIT e BGO sinterizados em forno elétrico. Os resultados obtidos foram também utilizados no cálculo de densidade durante a sinterização.

A dilatometria determina a retração linear ($Y = \Delta L/L_0$) do corpo de prova, quando submetido a um programa controlado de temperatura. O sistema de medidas é formado basicamente por um forno tubular por onde passa um fluxo de gás, contendo um porta-amostras e uma ponta de prova sensível a variações da

ordem de centésimos de microns nas dimensões lineares da amostra. A ponta de prova, que neste caso era de Al_2O_3 (mesmo material de revestimento do forno), é interfaciada a uma unidade de controle e gerenciamento dos dados.

Os corpos de prova empregados eram cilíndricos, com dimensões de 6 mm de diâmetro por 8-10 mm de altura, conformados por prensagem uniaxial a 20 MPa. A densidade à verde destas amostras foi determinada pelo método geométrico, ficando entre 50 % e 60 % da densidade teórica. Os ensaios de dilatométrica (dilatômetro NETZSCH – 402 PC) foram feitos em atmosfera de ar sintético, sob taxas de 5 °C/min e 10 °C/min, em intervalos de temperatura de 25 °C a 950 °C para o BGO e 25 °C a 1100 °C para o BIT. Os limites superiores de temperatura foram escolhidos de modo a não atingir o ponto de fusão do material, determinado anteriormente por DTA. A determinação da densidade a

partir da retração linear utilizou a equação $\rho = \frac{\rho_0}{\left(1 - \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3}$ (equação 2.7).

3.4.7 Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância foi a principal técnica de caracterização das cerâmicas de BIT. O objetivo da análise foi estudar os processos condutivos das regiões intra e inter-grão, analisar a permissividade relativa e a perda dielétrica das amostras, comparando as propriedades das cerâmicas sinterizadas a laser e a amostra de referência.

Para medidas de impedância, os discos cerâmicos sinterizados foram polidos com lixa d'água 2000 e pó de alumina 10 μm e 1 μm , e em seguida limpos

por ultra-som em banho de acetona. Após a limpeza, as amostras foram secas a 100 °C e receberam eletrodo de pasta de platina em suas faces paralelas. Após a aplicação do eletrodo, as cerâmicas foram tratadas termicamente a 700 °C, para eliminar eventuais tensões internas originadas no polimento, e também para eliminar o solvente e cristalizar o eletrodo.

Durante as medidas, os corpos cerâmicos foram submetidos a uma tensão alternada $V(t) = V_0 e^{i\omega t}$ com amplitude de 500 mV, fornecendo como resposta a corrente $I(t) = I_0 e^{i(\omega t + \phi)}$, onde ϕ é o ângulo de fase entre a tensão e a corrente. Testes preliminares mostraram que o material obedece a uma relação linear entre tensão e corrente, para valores de $V(t)$ entre 0.1 V e 1.5 V.

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas entre 25 °C e 750 °C, na faixa de freqüências entre 100 Hz e 10 MHz, à temperatura constante para evitar processos de condução induzidos por gradientes de temperatura. O sistema consistia basicamente em um forno com um porta-amostras conectado ao analisador de impedância Solartron 1260, que controlava a medida e enviava os dados ao microcomputador.

Para o ajuste dos dados experimentais utilizou-se o *software* Zview (Jonhson , 2000), com o qual se determinavam a resistência R e a capacitância C pelo método dos mínimos quadrados, usando modelos de circuitos equivalentes.

3.4.8 Histerese Ferroelétrica

As propriedades ferroelétricas das cerâmicas de BIT sinterizadas a laser e em forno elétrico foram caracterizadas através do levantamento das curvas de histerese ferroelétrica (medidas realizadas no GCFerr – UFSCar). Esta técnica permite determinar as polarizações de saturação (P_s) e remanescente (P_r) bem

como o campo coercitivo dos materiais ferroelétricos. Além da caracterização das propriedades ferroelétricas de cada cerâmica, buscamos ainda evidenciar possíveis diferenças resultantes do método de sinterização empregado sobre estas propriedades.

O sistema de medida empregado baseia-se no circuito elétrico do tipo Sawyer-Tower (Lente, 2001), ilustrado na Figura 3.14. Neste sistema foram utilizados um osciloscópio HP 54645A, um gerador de sinais HP 33120A, uma fonte amplificadora TREK 610D e um microcomputador IBM-PC. Neste circuito dois capacitores C e C_A (este último é a própria amostra) são ligados em série. Em paralelo com este ramo capacitivo, estão acoplados dois resistores em série, R e r . As seguintes condições são impostas:

$$C \gg C_A \quad \text{e} \quad R \gg r \quad (3.3)$$

Estas condições fazem com que praticamente toda a tensão elétrica aplicada ao sistema esteja sobre a amostra (C_A), que é a mesma sobre o resistor R . Desta forma, apenas uma baixa tensão é medida pelo osciloscópio em C e r . A tensão medida nos terminais de C para se obter a carga \tilde{Q} , que é a mesma para os dois capacitores, permite determinar o valor da polarização (P) do material através da relação:

$$P = \tilde{Q} / A \quad (3.4)$$

onde A é a área dos eletrodos. O campo elétrico aplicado na amostra (E) é obtido a partir da medida da tensão nos terminais do resistor r (V_r), através da expressão:

$$E = \frac{V_r \cdot \frac{R}{r}}{d} \quad (3.5)$$

onde d é a espessura da amostra.

Neste trabalho, as caracterizações ferroelétricas foram realizadas aplicando-se um campo elétrico triangular com frequência de 10 Hz à temperatura ambiente. As amostras foram imersas em óleo de silicone para evitar a formação de arcos voltaicos. Em todas as medidas, a temperatura da amostra e do banho de óleo foi monitorada com um auxílio de termopares, como mostra a figura 3.8.

A preparação das amostras para caracterização ferroelétrica foi semelhante à descrita para as medidas de impedância. Após o polimento, as amostras foram limpas em acetona e submetidas a tratamento térmico a 700 °C por 30 minutos para a retirada de possíveis tensões mecânicas geradas durante o polimento. Em seguida eletrodos de prata foram pintados em ambas faces e tratados a 300 °C por 30 minutos para a cristalização dos mesmos.

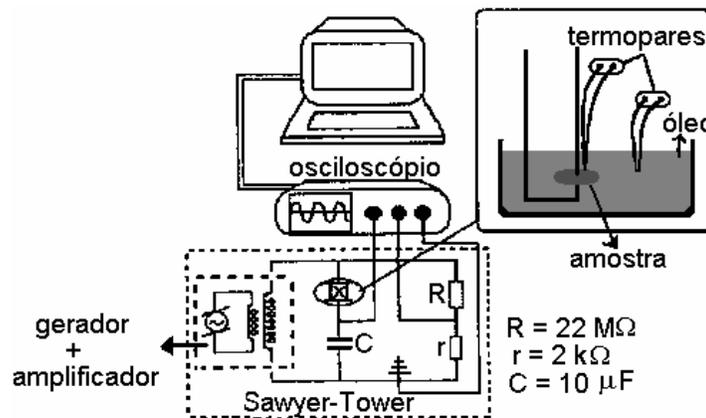


Figura 3.14: Sistema para a caracterização ferroelétrica (Lente, 2001).

3.4.9 Termoluminescência

Medidas de Termoluminescência (TL) foram realizadas em cerâmicas de BGO sinterizadas a laser e em forno elétrico, e também em amostras monocristalinas, com o objetivo de caracterizar a natureza e a densidade dos

centros de armadilhamento, a natureza dos centros de luminescência e o dano por radiação de cada cintilador.

As dimensões aproximadas das amostras eram de 4 X 4 X 1 mm para os monocristais, e 6 mm de diâmetro por 0.5 mm de espessura para as cerâmicas. Antes das medidas, as amostras foram polidas, limpas, resfriadas até 5 °C e mantidas a esta temperatura enquanto eram irradiadas com raios β ou ultravioleta (UV). A irradiação com raios β empregou uma fonte de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ com taxa de dose de 0,45 Gy/min (1 Gy = 1 J/kg = 100 rad), em um tempo de irradiação de 48 horas, até uma dose total de 1300 Gy. A irradiação com UV era feita por uma lâmpada de Hg durante 5 minutos. A leitura TL era executada imediatamente após as irradiações, em um intervalo de temperaturas de 20 °C a 250 °C e taxa de aquecimento de 1 °C/s.

O sistema de medidas era composto basicamente por um forno de aquecimento controlado onde se posicionava a amostra, acoplado a uma fotomultiplicadora (Hamamatsu R928, com intervalo espectral de 200-900nm), para detecção da luz emitida durante o aquecimento. Para registro dos espectros de emissão, um monocromador era posicionado entre o porta-amostras e a fotomultiplicadora.

3.4.10 Transmissão Óptica

Medidas de transmissão óptica foram realizadas em cerâmicas de BGO sinterizadas a laser e em forno elétrico, e também em amostras monocristalinas, com o objetivo de identificar centros de cor e quantificar o grau de transparência das cerâmicas produzidas.

O sistema de medidas era basicamente uma fonte de luz, um monocromador e um detector. Entre estes dois elementos, posiciona-se a amostra. A grandeza medida neste trabalho foi a absorvância (A), que se relaciona com a transmitância (T) através da expressão:

$$A = \log(1/T) \quad \Rightarrow \quad T = 10^{(-A)} \quad (3.7)$$

As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, no intervalo de 200 nm a 800 nm, em um espectrofotômetro de feixe único CG UV-VIS 8000, em passos de 5 nm. Todas as amostras medidas tinham espessura de (0.50 ± 0.05) mm e foram polidas com lixa d'água 2000 e em seguida com pó de alumina 10 μm e 1 μm .

3.4.11 Radioluminescência

As medidas de radioluminescências (RL) tiveram por objetivo determinar a eficiência dos cintiladores produzidos, seu espectro de emissão, e o dano por radiação. As cerâmicas sinterizadas a laser foram comparadas à referência monocristalina e à cerâmica convencional.

Nas medidas de RL, a irradiação era feita simultaneamente com a medida, por uma fonte de raios- β de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, com uma taxa de dose de 0,45 Gy/min. No entanto após atravessar a janela da câmara de medidas, essa dose era reduzida para aproximadamente 0.2 Gy/min. O sistema de medidas era constituído por um criostato de hélio líquido (Janis 22C/350C), cuja temperatura era mantida constante durante as medidas (controlador Lakeshore 340), e uma fotomultiplicadora (Hamamatsu R928). As amostras foram acondicionadas na câmara do criostato ($P = 6 \times 10^{-5}$ mbar) enquanto eram irradiadas e sua luminescência era registrada pela fotomultiplicadora. Para medidas de espectro,

um monocromador (o mesmo usado nas medidas TL) era acoplado entre a amostra e a fotomultiplicadora. As medidas foram feitas durante o resfriamento, entre 400 K e 10 K, em passos de 10 K. Todas as amostras medidas tinham espessura de (0.50 ± 0.05) mm e foram polidas com lixa d'água 2000 e em seguida com pó de alumina $10 \mu\text{m}$ e $1 \mu\text{m}$.

4 Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados das caracterizações que acompanharam o processamento cerâmico: evolução do tamanho de partícula, análise térmica e controle das fases presentes por DRX, cujos difratogramas foram refinados pelo método de Rietveld. Também são apresentados os resultados ligados ao controle do processo de sinterização: a avaliação da temperatura e das taxas de aquecimento, os valores de densidade a avaliação da homogeneidade da microestrutura e da evolução do tamanho médio de grão com o tempo e a temperatura. Estes resultados foram usados na determinação dos parâmetros cinéticos da sinterização a laser. Por fim, os resultados da caracterização elétrica, dielétrica e ferroelétrica das cerâmicas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, e avaliação do potencial das cerâmicas de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ para uso como cintiladores são apresentados e discutidos, evidenciando-se o efeito da sinterização a laser nas propriedades físicas destes materiais.

4.1 TAMANHO DE PARTÍCULA E FASES PRESENTES

4.1.1 Tamanho de Partícula

Os reagentes empregados na síntese do $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) e do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) apresentaram tamanho inicial em torno de $13\ \mu\text{m}$ e $17\ \mu\text{m}$, respectivamente (Figura 4.1), em uma distribuição bastante larga. No caso do BGO, este tamanho foi reduzido para valores de $(1.7\pm 1.0)\ \mu\text{m}$ após 80 horas de moagem. Para o BIT, este valor atingiu $(1.2\pm 1.0)\ \mu\text{m}$ após 100 horas de moagem. Não verificamos contaminação química em nossas amostras, apesar do elevado tempo de moagem.

A figura 4.2 apresenta diagramas de distribuição de tamanhos de partícula dos pós precursores do BIT e BGO para vários tempos de moagem. Estes diagramas dão uma visão bastante clara de como o tamanho de grão e a largura da distribuição diminuem com o tempo de moagem.

O pós remoídos após a calcinação apresentaram forte tendência a formar aglomerados durante as medidas de sedigrafia. Deste modo, o tamanho de partícula destes pós foi determinado por MEV. Cinco imagens foram analisadas para cada material. Para ambos, foram observadas duas distribuições de tamanho, uma em $0.2\ \mu\text{m}$ e outra em $1\ \mu\text{m}$.

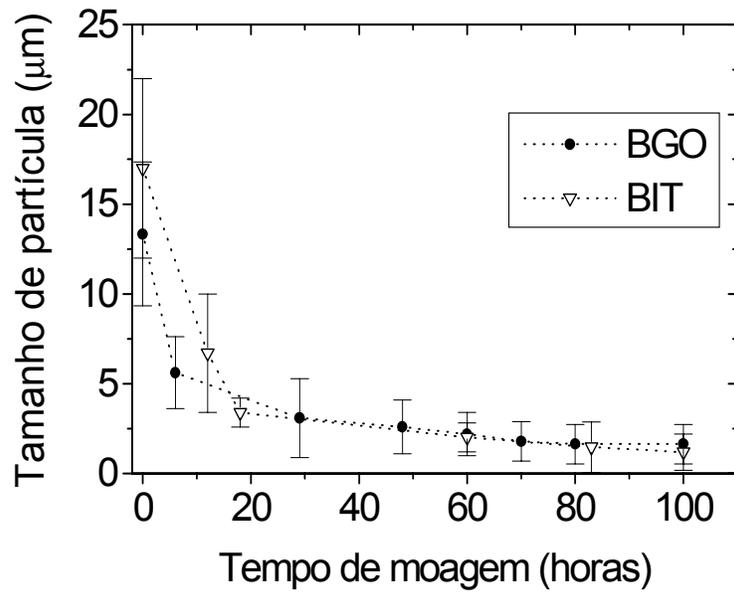


Figura 4.1: Tamanho de partícula em função do tempo de moagem dos pós precursores dos materiais cerâmicos $Bi_4Ti_3O_{12}$ e $Bi_4Ge_3O_{12}$.

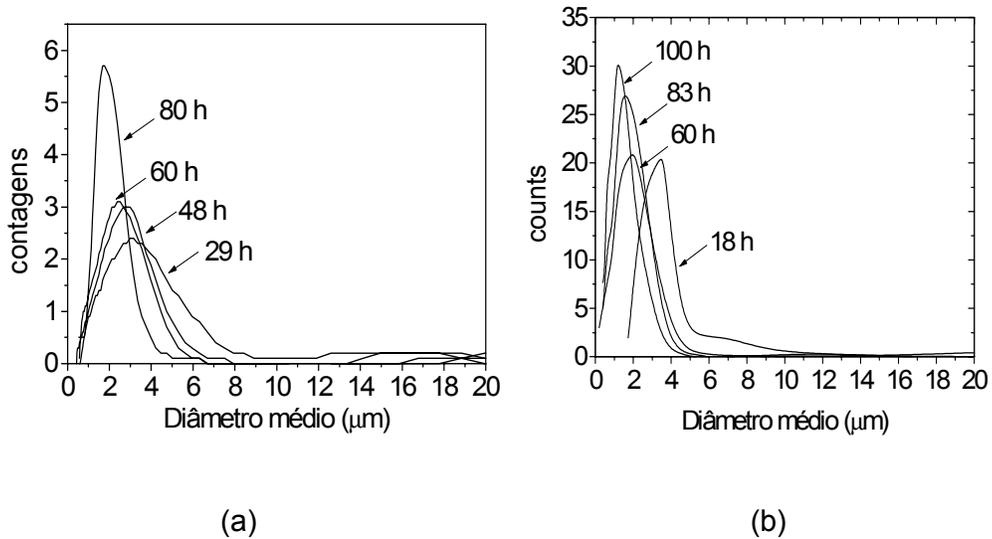


Figura 4.2: Diagramas de distribuição do tamanho de partícula, obtido por sedigrafia, dos pós precursores antes da calcinação: (a) $Bi_4Ge_3O_{12}$; (b) $Bi_4Ti_3O_{12}$.

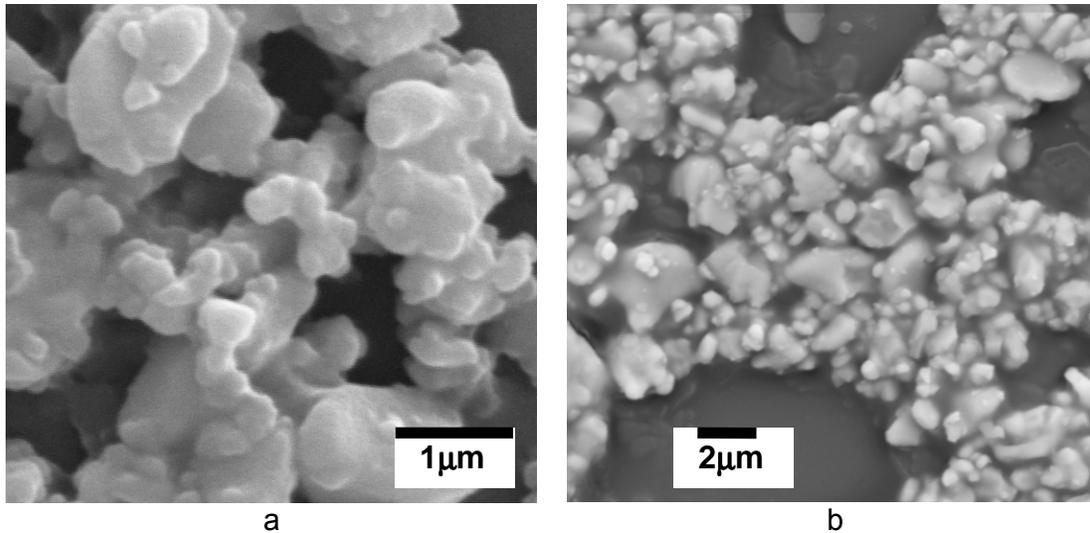


Figura 4.3: Imagens de MEV dos pós calcinados e re-móidos por 24 h: (a) $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$; (b) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

4.1.2 Análise Térmica Diferencial

A Figura 4.4 apresenta as curvas de DTA dos pós precursores (curva I) e do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ calcinado (curva II). Para os pós precursores, uma banda exotérmica larga foi observada entre 800 °C e 1000 °C, correspondendo à formação da fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Esta banda larga não é observada na curva de DTA do material reagido. O pico endotérmico bem definido, a partir de 1200 °C na curva I e 1190 °C na curva II, corresponde à fusão do material (1200 °C).

As curvas de DTA dos pós precursores e pó reagido de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ são apresentadas na figura 4.5(a). Uma banda exotérmica bastante larga foi registrada a partir de 750 °C para os pós precursores. Além disso, os dois picos endotérmicos em 875 °C e 1045 °C (temperaturas definidas pelo *onset* dos picos) estão presentes tanto na curva dos pós precursores quanto na dos pós reagidos. O primeiro está relacionado ao ponto eutético no qual coexistem as fases sólidas $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ e a fase líquida. O segundo está relacionado à fusão da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (Smet, 1990). Os mesmos picos foram observados para as

cerâmicas sinterizadas em forno elétrico e a laser, mas a curva de DTA do monocrystal (Figura 4.5(b)) apresentou apenas o pico de fusão do $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Uma inspeção da imagem de MEV do BGO sinterizado (Figura 4.6) mostra que uma pequena quantidade de fase líquida formou-se nos contornos de grão durante o processo de sinterização. Esta fusão pode ter ocorrido no ponto eutético a 870°C , no qual coexistem as fases $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. A presença da fase $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ também foi detectada pelas técnicas de DRX e absorção óptica, como será visto no próximo tópico.

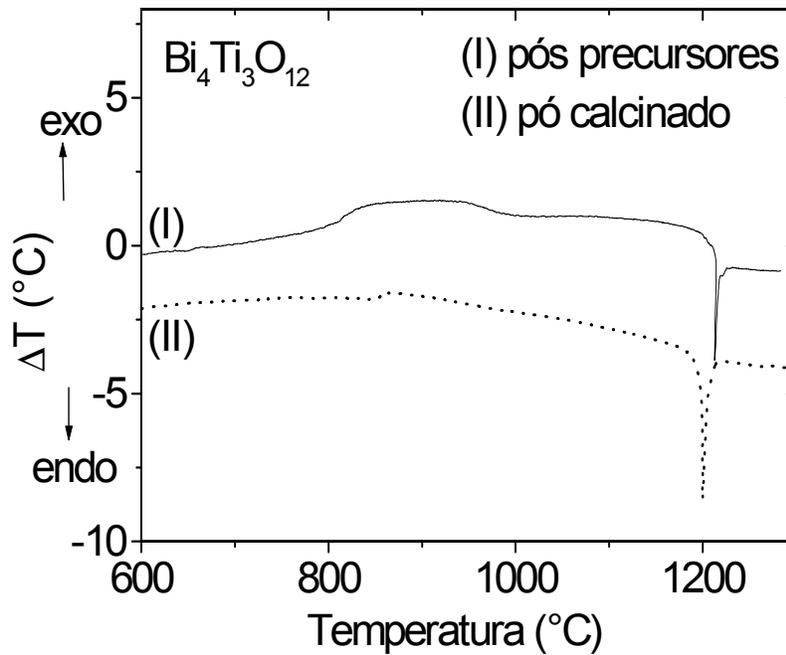
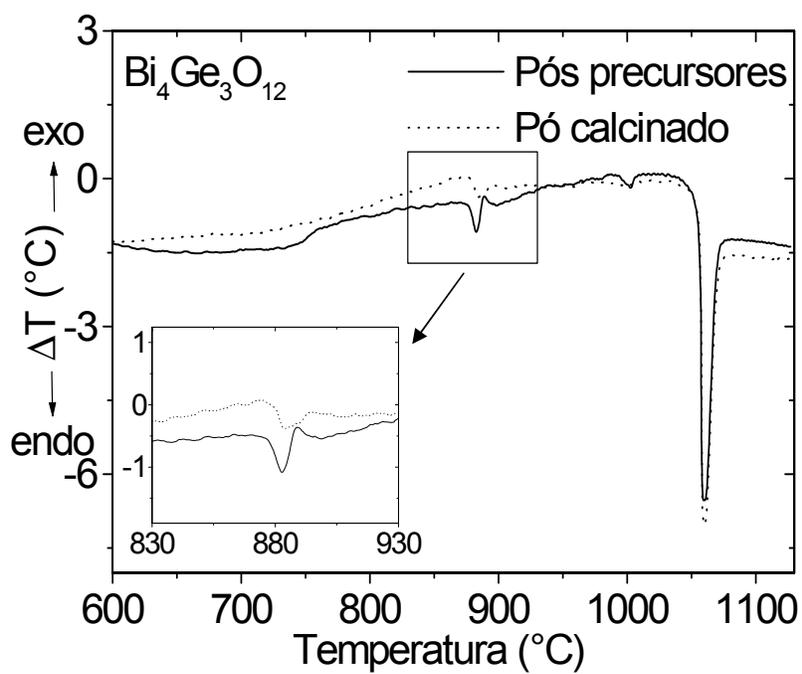
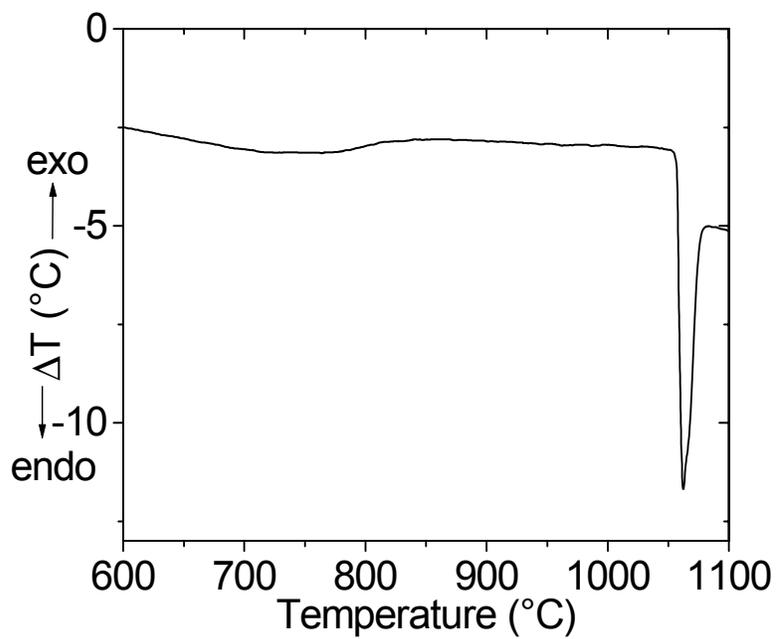


Figura 4.4: Análise térmica diferencial do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - pós precursores e material reagido



(a)



(b)

Figura 4.5: Análise térmica diferencial do $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: (a) pós precursores e material reagido; (b) monocrystal

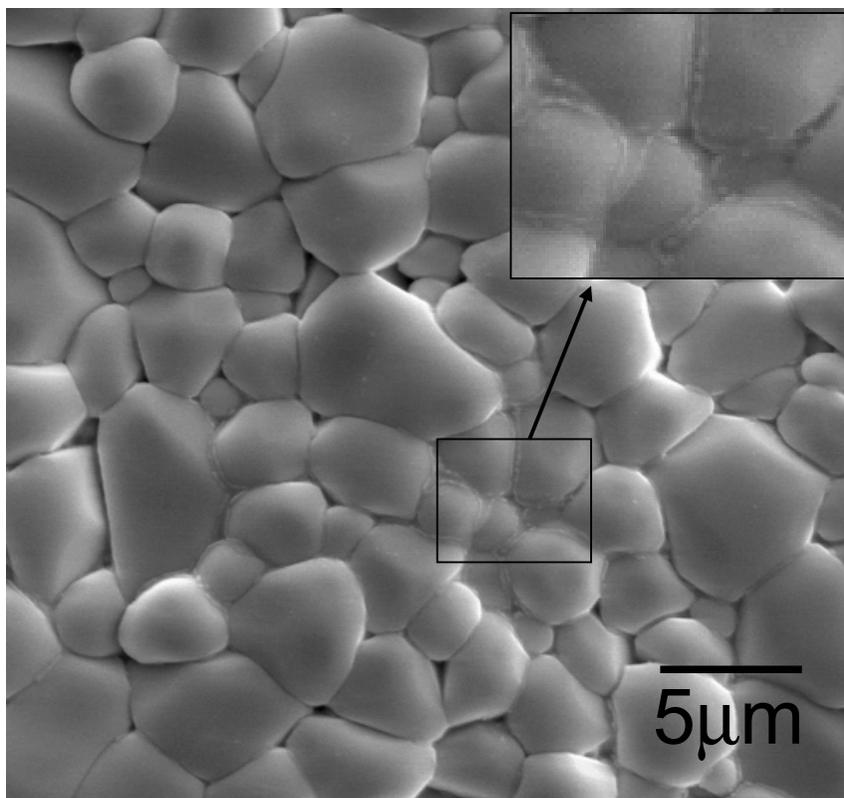


Figura 4.6: Micrografia da cerâmica de BGO sinterizado a laser. No detalhe, observa-se a presença de uma segunda fase na região dos contornos de grão (possivelmente $Bi_{12}GeO_{20}$ que se funde durante a sinterização).

4.1.3 Caracterização por difratometria de Raios-X

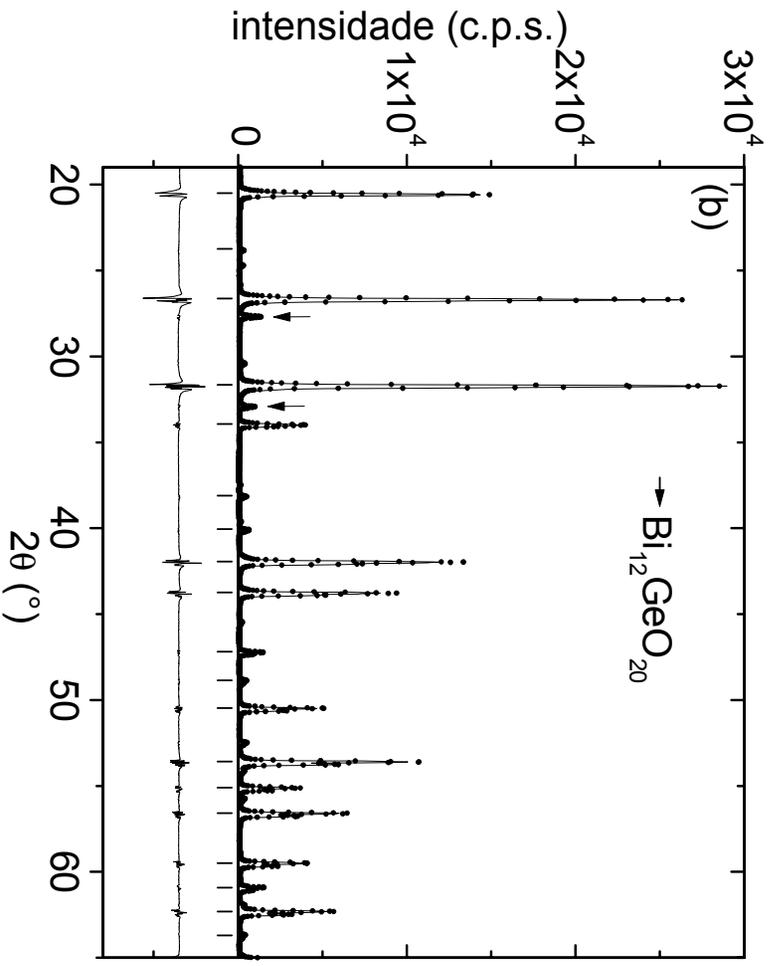
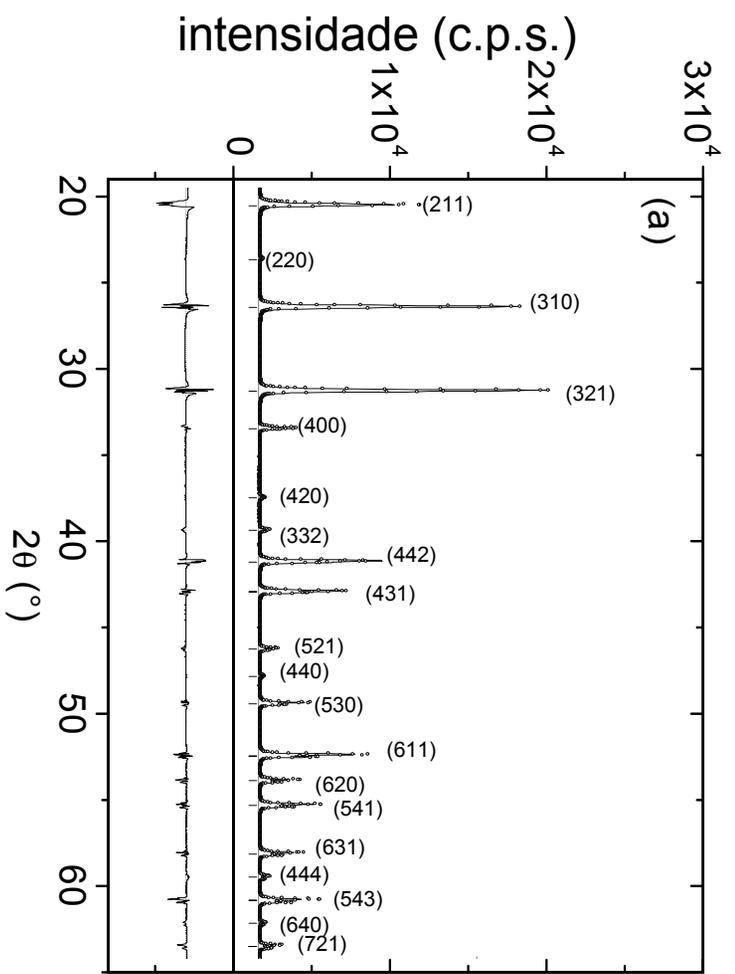
A Figura 4.7 apresenta os padrões de difração do monocristal, pó calcinado e das cerâmicas de BGO sinterizadas a laser e em forno elétrico. Além da fase predominante $Bi_4Ge_3O_{12}$, detectou-se também a presença de $(2\pm 1)\%$ da fase $Bi_{12}GeO_{20}$ no pó calcinado e cerâmicas sinterizadas, confirmando os resultados obtidos por DTA. No monocristal, apenas a fase $Bi_4Ge_3O_{12}$ foi detectada.

Os parâmetros de cela, posições atômicas, proporção de fase espúria e fatores de qualidade R_p e R_w/R_{exp} , obtidos pelo refinamento dos difratogramas, são

apresentados na tabela 4.I. Os parâmetros de cela determinados estão em boa concordância com a literatura (Radaev, 1990).

Nos difratogramas do pó calcinado e cerâmica de BIT sinterizada em forno elétrico, apenas a fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ foi detectada, como ilustra a Figura 4.8. O refinamento confirmou a estrutura ortorrômbica e o grupo espacial B2cb à temperatura ambiente, já relatados anteriormente (Hirata and Yokokawa, 1997; Hervoche and Lightfoot, 1999). Da mesma forma, os parâmetros de cela estão em boa concordância com a literatura (ver Tabela 4.II).

A cerâmica de BIT sinterizada a laser apresentou uma considerável proporção da fase $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ coexistindo com a fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (Fig. 4.9). A fase $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ é instável e já foi identificada como intermediária na formação do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (Jiang et al., 1999). Neste caso, ela provavelmente foi congelada durante o resfriamento, que ocorre a taxas bastante elevadas na sinterização a laser. De acordo com o diagrama de fases do BIT (Ceramics Handbook, 1971), a fase $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pode ser revertida para $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ a 700 °C. De fato, amostras sinterizadas a laser e submetidas a tratamento térmico a 700 °C por alguns minutos, seguido de resfriamento lento, apresentaram a fase única $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Neste trabalho todas as amostras eram submetidas a tratamento térmico a 700 °C para cristalização do eletrodo antes das medidas elétricas, de modo que a fase $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ já não estava presente nas amostras caracterizadas.



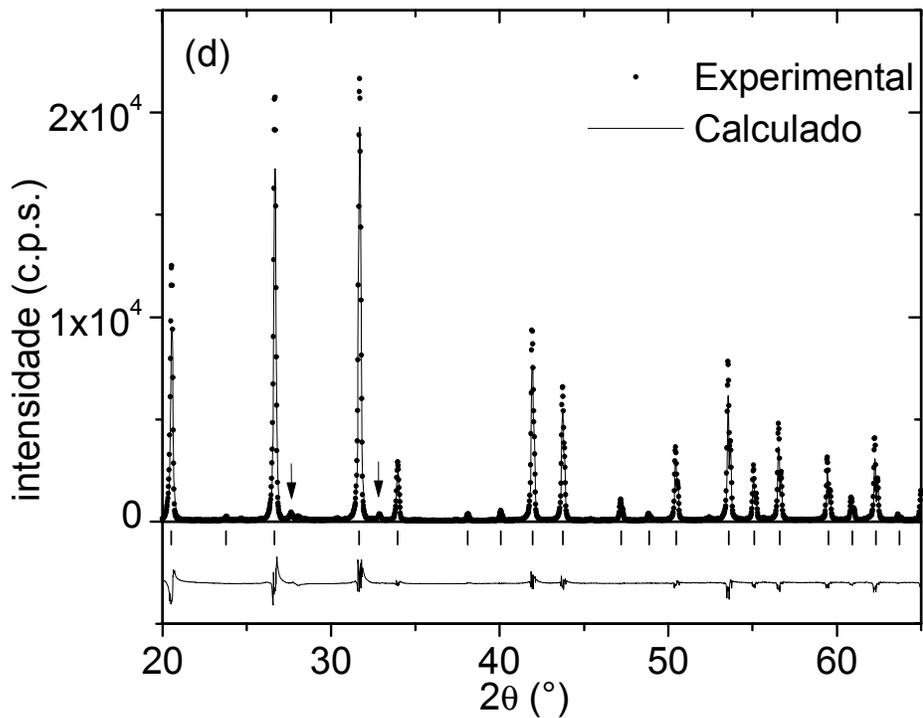
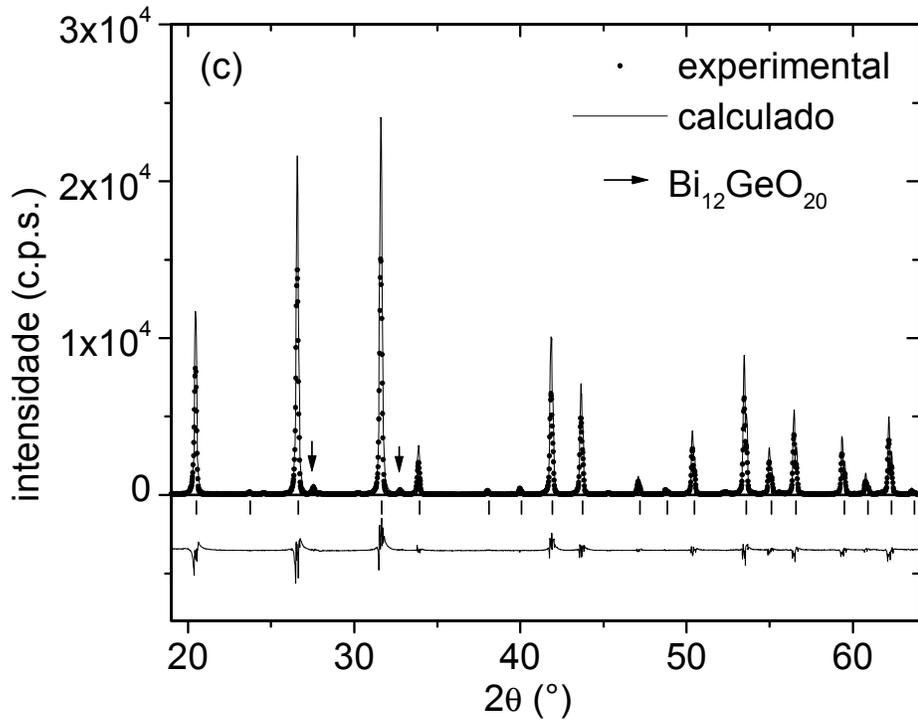
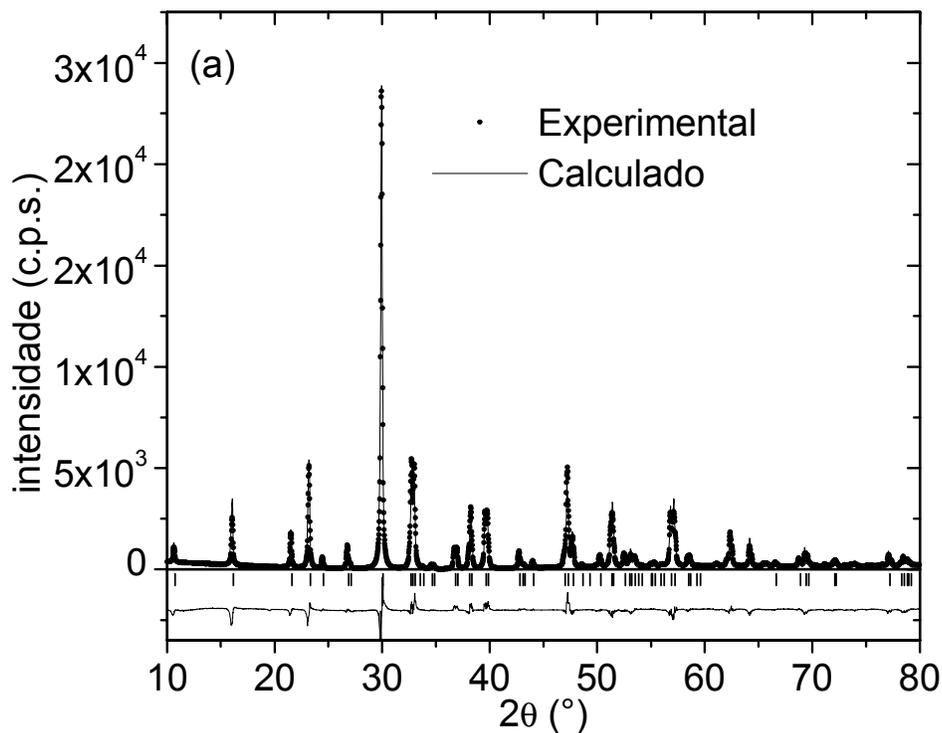


Figura 4.7 -Difratogramas do BGO: (a) monocristal, (b) pó calcinado, (c) cerâmica sinterizada no forno, (d) cerâmica sinterizada a laser. Os pontos experimentais foram tomados à temperatura ambiente, e ajustados pelo software Powdercell. As setas indicam as reflexões principais da fase Bi₁₂GeO₂₀.

Tabela 4.1 – Detalhes do refinamento dos padrões de DRX das amostras de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. A nomenclatura BGO-F e BGO-L foi usada para as cerâmicas sinterizadas em forno elétrico e a laser, respectivamente.

$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ – Estrutura cúbica – grupo espacial $\bar{I}43d$					
	% vol $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	a (Å) $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	% vol $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	a (Å) $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	R_{wp} / R_{exp}
pó calcinado	97.4	10.5111	2.6	10.1407	5.29
BGO-F	97.8	10.513	2.2	10.151	7.56
BGO-L	98.7	10.517	1.3	10.151	5.78
monocristal	100	10.511	0	-	2.6
Referência (Radaev, 1990)	100	10.540	-	-	-



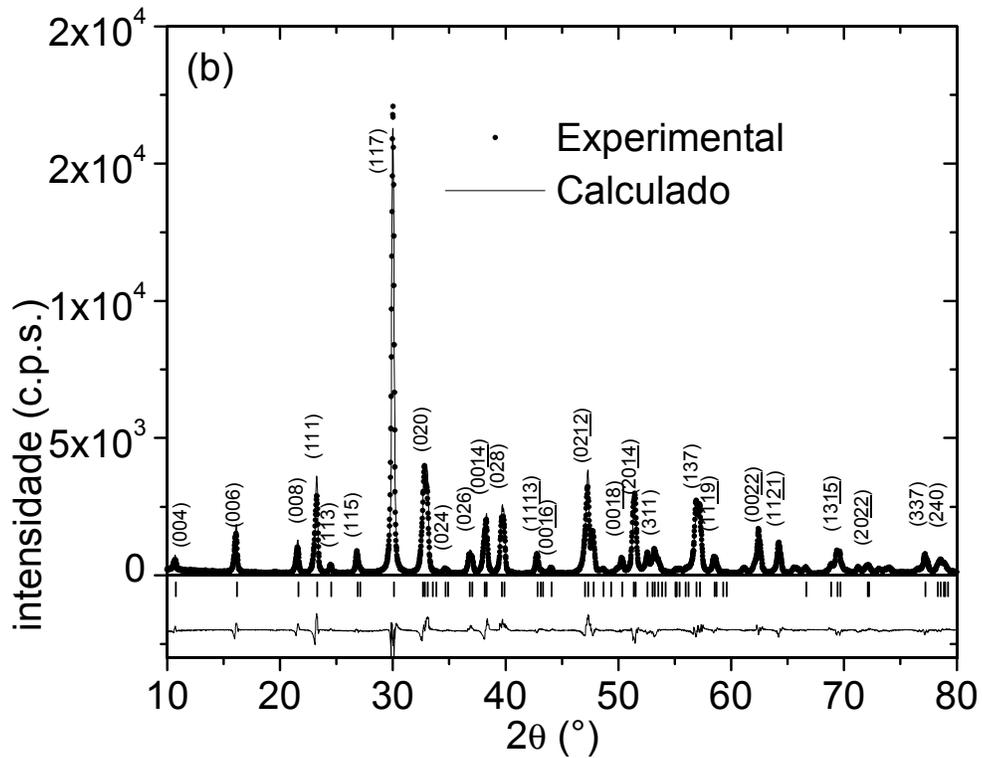


Figura 4.8 - Difratomogramas do BIT, ajustados pelo software Powdercell: (a) pó calcinado, (b) cerâmica sinterizada em forno elétrico.

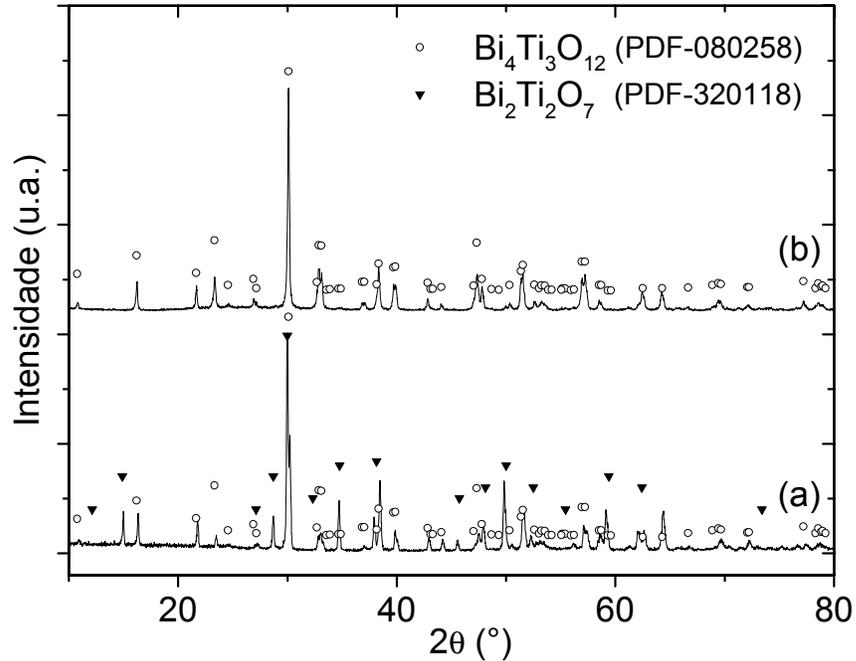


Figura 4.9 – Padrão de difração da cerâmica de BIT sinterizada a laser, indexadas pelas fichas do banco de dados cristalográficos JCPDS-ICDD: (a) sem tratamento térmico; (b) após tratamento térmico a 700 °C, seguido de resfriamento lento.

Tabela 4.II – Detalhes do refinamento dos padrões de DRX das amostras de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - Estrutura ortorrômbica – grupo espacial B2cb				
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	R_{wp} / R_{exp}
calcinado	5.407	5.448	32.818	5.26
sinterizado (BIT-F)	5.407	5.447	32.807	3.91
Referência <i>Hervoches & Lightfoot (1999)</i>	5.409	5.444	32.843	

4.2 SINTERIZAÇÃO

4.2.1 Temperatura durante a sinterização a laser

A figura 4.10 apresenta os valores de temperatura das cerâmicas de BIT em função do tempo, medidas com o termopar durante a sinterização. A potência do laser também é apresentada no mesmo gráfico, de modo a se ter uma relação potência-tempo-temperatura a partir destes dados. As duas curvas de temperatura correspondem aos dados tomados com o termopar posicionado no centro e na periferia da superfície da pastilha irradiada. Para uma taxa de aumento de potência de 2.7 W/min, verificou-se que a taxa de aquecimento atinge valores de até 58 °C/min. Estes valores de temperatura valem para os dois materiais, e foram medidos com diâmetros de feixe do laser de (4.0 ± 0.5) mm para o BIT e (5.5 ± 0.5) mm para o BGO.

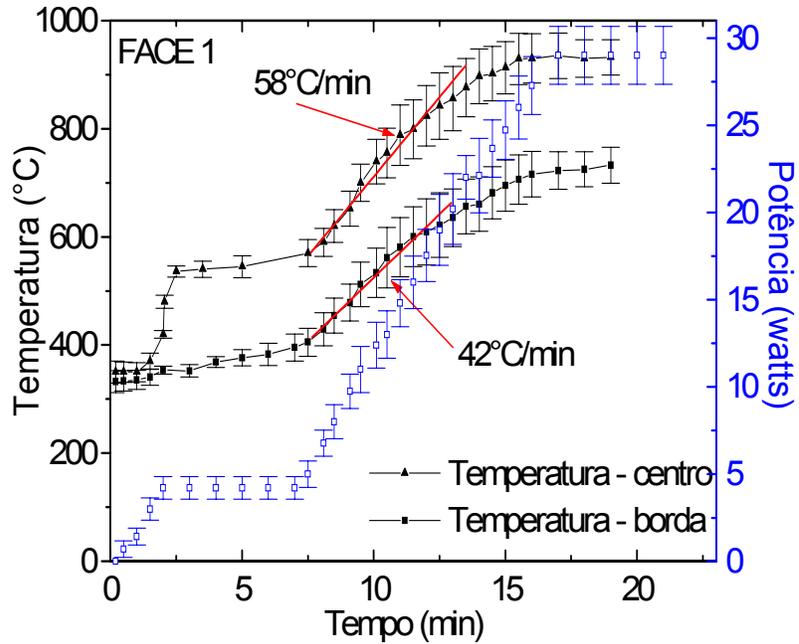
Durante o aquecimento a laser, existia uma distribuição de temperaturas no corpo irradiado, decorrente da atenuação da onda eletromagnética incidente no material, e da distribuição gaussiana de intensidades do feixe. Uma vez que não era possível fazer uma análise cinética pontual do processo de sinterização, este

estudo considerou valores médios. Desta forma, a temperatura assumida para a cerâmica é um valor médio, obtido a partir de medidas nos diferentes pontos da superfície irradiada.

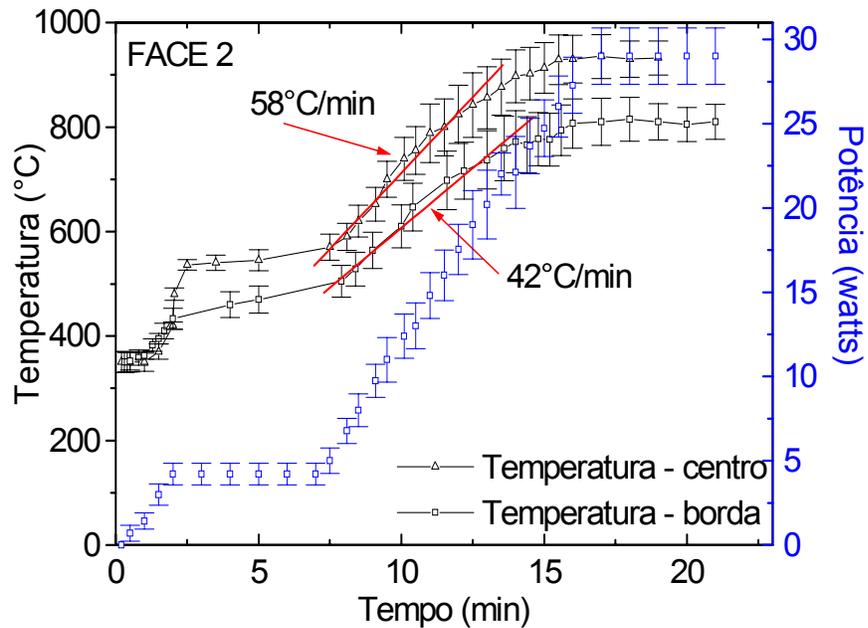
Comparando-se os gráficos 4.10a e 4.10b, observa-se que o gradiente radial de temperatura tende a ser maior na primeira face irradiada, o que pode ser explicado pelo fato de que a condutividade térmica efetiva da cerâmica à verde é menor do que a do corpo sinterizado (Kandis & Bergman, 2000). Tendo os corpos cerâmicos uma espessura de 1.5 mm a 2 mm, a face não irradiada sempre recebia calor, por condução, da face irradiada. Deste modo, quando a cerâmica era virada para que a segunda face fosse irradiada, esta já se encontrava parcialmente sinterizada, e portanto com porosidade reduzida e maior condutividade térmica do que em seu estado à verde.

A temperatura das amostras durante a sinterização é um parâmetro essencial, não somente para o estabelecimento das condições ideais para o processamento dos corpos cerâmicos mas também no estudo das características que diferenciam a sinterização a laser e a convencional, como sua energia de ativação para transporte de massa e mecanismos dominantes em cada estágio da sinterização. Na medida de temperatura utilizando o termopar em contato com a amostra, existem algumas fontes de erro experimental, como imprecisão no seu posicionamento, drenagem de calor pelo próprio termopar, e o fato de que para estar em contato com a amostra o termopar era posicionado entre o feixe laser e o corpo cerâmico, causando uma inevitável região de “sombra” na mesma. No entanto, trabalhando com a temperatura média pudemos fazer uma avaliação mais realista do processo de sinterização. A Figura 4.10c ilustra os valores de

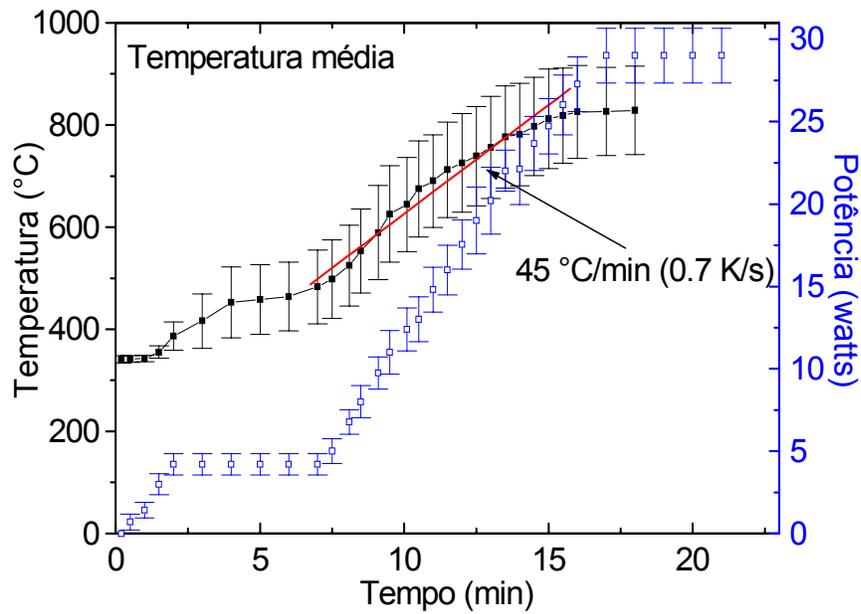
temperatura média. O erro relativo máximo (razão entre o desvio padrão e o valor médio) ficou em 15 %.



(4.10a)



(4.10b)



(c)

Figura 4.10: Temperatura nas cerâmicas e potência empregada durante o programa de irradiação. Para medir a temperatura, um termopar tipo S era posicionado alternadamente no centro e na periferia da superfície irradiada. (a) primeira face irradiada; (b) segunda face irradiada; (c) valor médio das temperaturas medidas na primeira face irradiada.

4.2.2 Densidade e microestrutura

4.2.2.1 Sinterização em forno elétrico

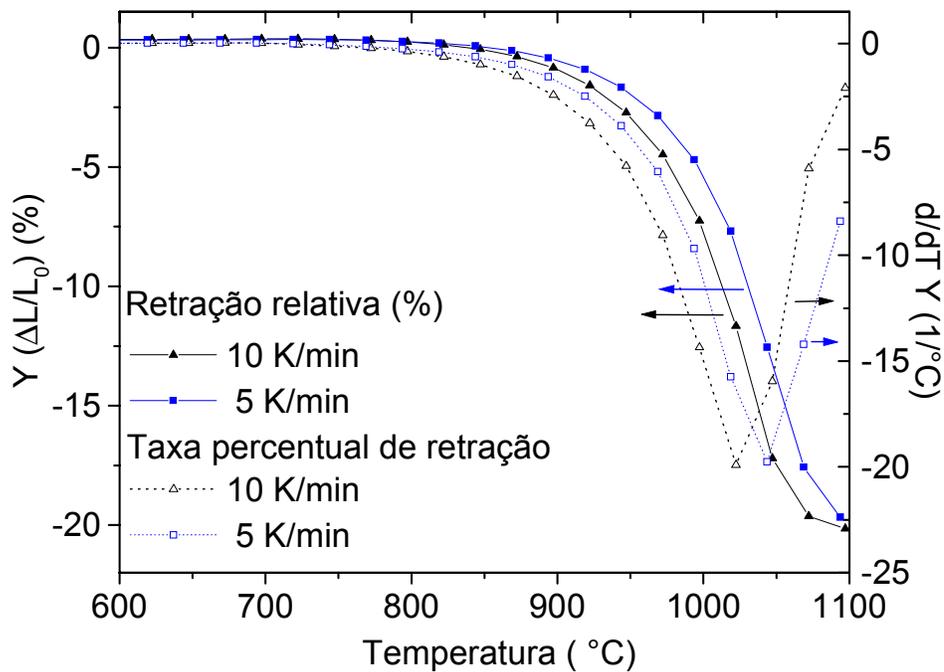
As condições ideais para sinterização das amostras de referência foram obtidas a partir de ensaios dilatométricos. Medidas sob taxa de aquecimento constante, combinadas com medidas isotérmicas, permitiram a determinação da temperatura de máxima taxa de retração linear e do perfil da densidade com o tempo de sinterização a esta temperatura.

A Figura 4.11 apresenta a retração linear ($Y = \Delta L/L_0$) e sua derivada em relação à temperatura (dY/dT), como função do tempo e temperatura de

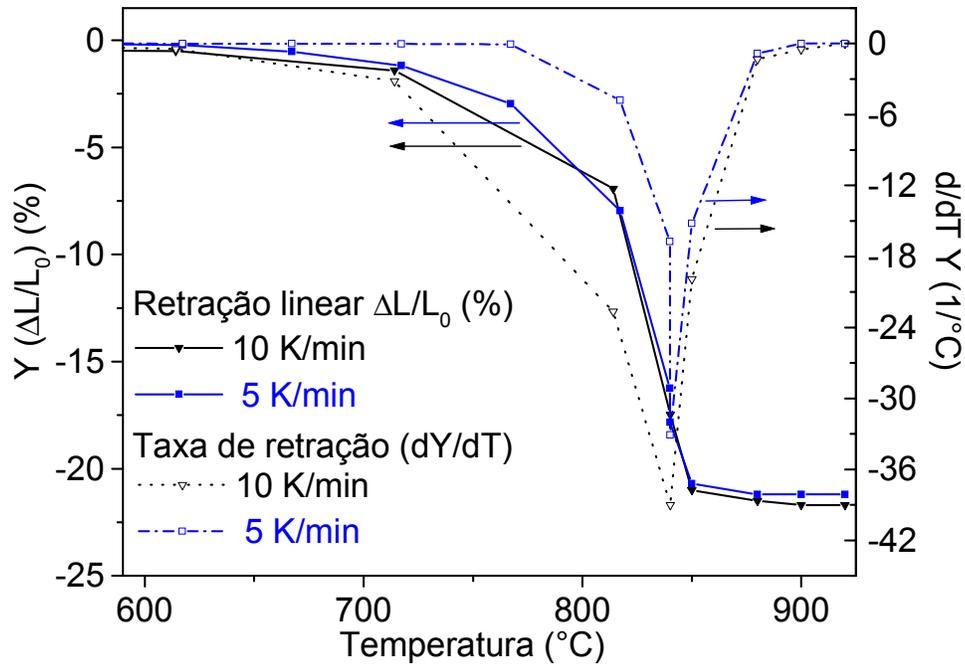
sinterização em forno elétrico. Para cada material, realizaram-se ensaios sob taxas de aquecimento de 5 °C/min e 10 °C/min.

No caso do BIT (Fig. 4.11a), a derivada da retração linear atingiu o máximo (em módulo) a uma temperatura menor quando se usou uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Por outro lado, a retração final e a temperatura de início da densificação não se alteraram significativamente devido à variação da taxa de aquecimento. No caso do BGO (Fig. 4.11b), a retração linear e sua derivada foram menos sensíveis às variações na taxa de aquecimento.

O ponto de inflexão na curva de retração linear, que corresponde à taxa máxima de retração, foi usado como indicativo da temperatura a ser empregada no processo de sinterização destes materiais. Para o BGO utilizamos 840 °C, e para o BIT a temperatura empregada foi de 1050 °C.



(a)

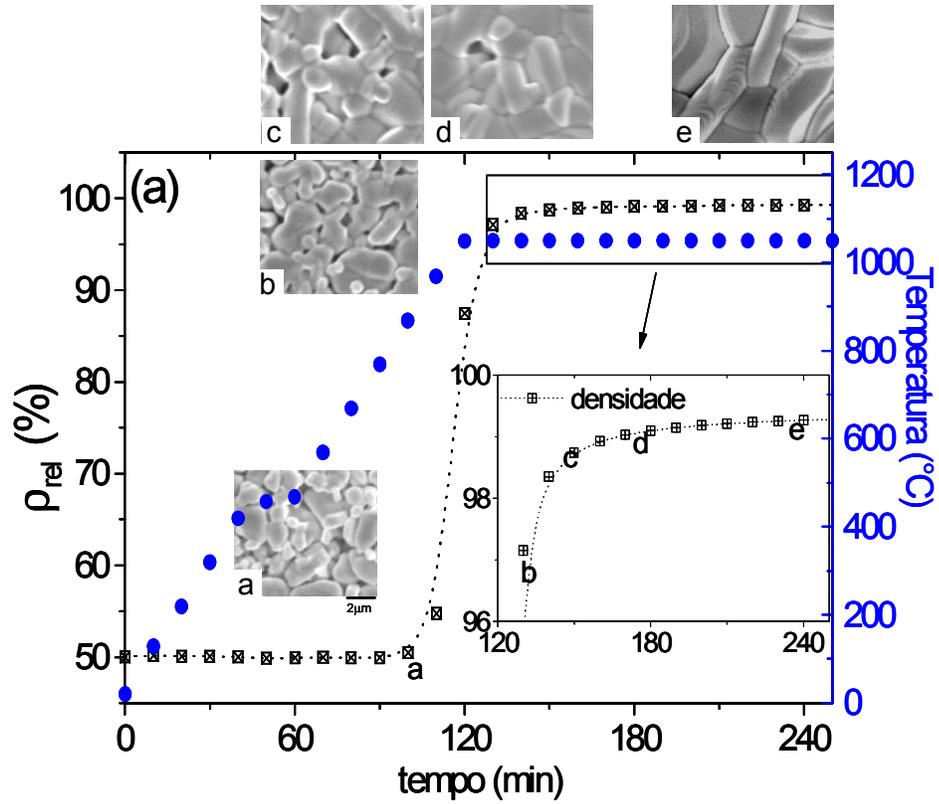


(b)

Figura 4.11: Retração linear e sua derivada, em função do tempo e temperatura de sinterização em forno elétrico: (a) BIT; (b) BGO. Os ensaios foram realizados em dilatômetro, em atmosfera de ar sintético.

A evolução da densidade com o tempo de sinterização em forno também foi determinada por uma medida em dilatômetro, com um estágio de aquecimento à taxa constante seguido de patamar à temperatura escolhida para a sinterização. A partir dos resultados deste ensaio, escolheu-se o tempo de patamar de sinterização. Na Figura 4.12a observa-se que a densidade do corpo cerâmico de BIT varia rapidamente de 50 % para 90 % entre 870 °C e 1050 °C, e após 2 h nesta temperatura atinge a densidade final de 99.3 %. O BGO tem sua maior densificação entre 700 °C e 840 °C (Fig. 4.12b), intervalo no qual sua densidade variou de 56 % para 90%, mas exigiu um patamar mais prolongado, registrando densidade relativa de 98.4 % após 10 horas de patamar.

A microestrutura das cerâmicas durante a sinterização convencional também é apresentada na Figura 4.12. Nestas imagens fica evidente que o processo de sinterização do BGO ocorre mais lentamente do que o do BIT.



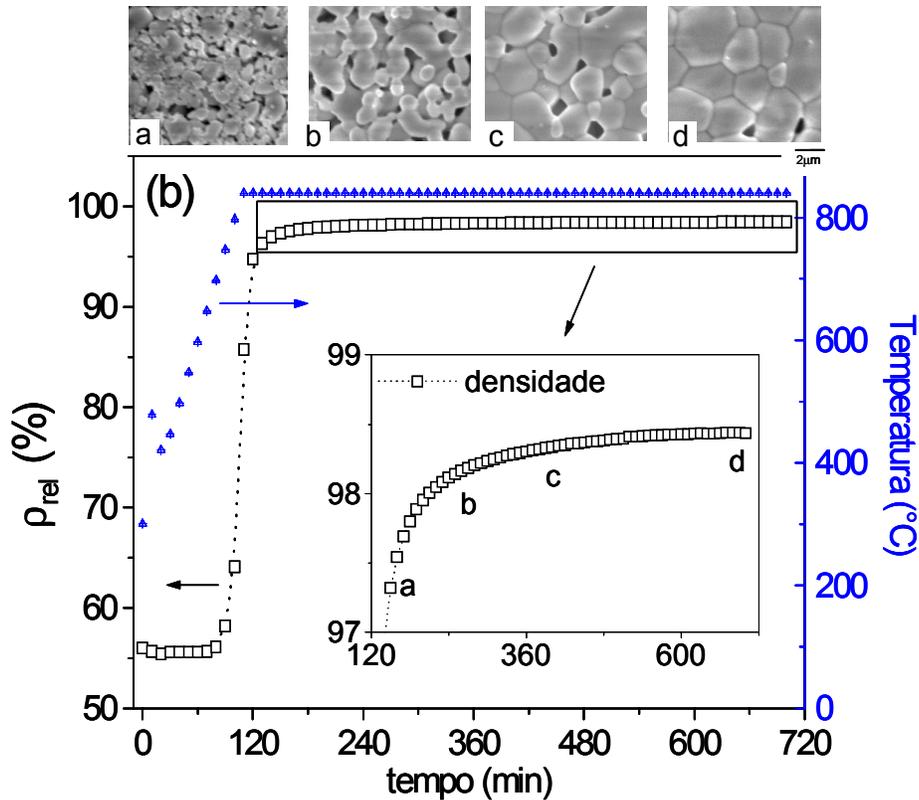


Figura 4.12: Densidade relativa e temperatura das cerâmicas sinterizadas em forno elétrico, em função do tempo, obtida a partir de análise dilatométrica, em atmosfera de ar sintético: (a) BIT – patamar em 1050 °C; (b) BGO – patamar em 840 °C. A taxa inicial, de aquecimento, foi de 10 °C/min.

A partir dos resultados dos ensaios dilatométricos e da análise da microestrutura, estabeleceram-se as condições de sinterização das amostras de referência em 1050 °C / 2h para o BIT e 840 °C / 10 h para o BGO, com taxa de aquecimento de 10 °C/min em ambos os casos. Após a sinterização, a densidade era novamente medida, agora pelo método de Arquimedes. Os valores obtidos são apresentados na tabela 4.III. Pode-se verificar que houve boa concordância destes resultados com aqueles determinados a partir da retração linear. Nenhuma variação estequiométrica foi verificada durante a sinterização, de acordo com os resultados de DRX já apresentados.

Tabela 4.III – Valores de densidade das cerâmicas sinterizadas em forno elétrico, determinada pelo método de Arquimedes e por ensaios dilatométricos.

	BIT	BGO
$\rho_{teórica}$	8.040 g/cm ³ *	7.1 g/cm ³ **
$\rho_{relativa}$ (Arquimedes)	99±1 %	98±1 %
$\rho_{relativa}$ (dilatometria)	99 %	98 %

* Hervoches & Lightfoot (1999), ** Radaev (1990)

4.2.2.2 Sinterização a laser

O estudo da densidade dos corpos cerâmicos sinterizados a laser foi feito de maneira similar aos ensaios dilatométricos das amostras de referência. Após a medida da densidade à verde pelo método geométrico, as pastilhas cerâmicas eram irradiadas até uma determinada potência. Em seguida, suas dimensões eram novamente registradas, e sua densidade era medida pelo método de Arquimedes. Pelo menos 3 amostras foram medidas para cada valor de potência. A Figura 4.13 apresenta os valores médios de retração linear e sua derivada em função da potência de irradiação. Os gráficos contêm ainda os valores de temperatura média da superfície da pastilha.

Uma das características marcantes que diferenciam da sinterização a laser é que o início da densificação e a máxima taxa de retração ocorrem a temperaturas muito menores. O início da retração das cerâmicas de BIT sinterizadas a laser ocorre 220 °C abaixo do observado na sinterização convencional, e para o BGO, a redução ficou em torno de 100 °C Este comportamento resulta na rápida densificação observada no processamento a

laser, e pode estar relacionado às elevadas taxas de aquecimento. Comportamento similar foi também observado por outros pesquisadores (Janney et al., 1992), em processos de sinterização ultra-rápida de zircônia e alumina em forno microondas.

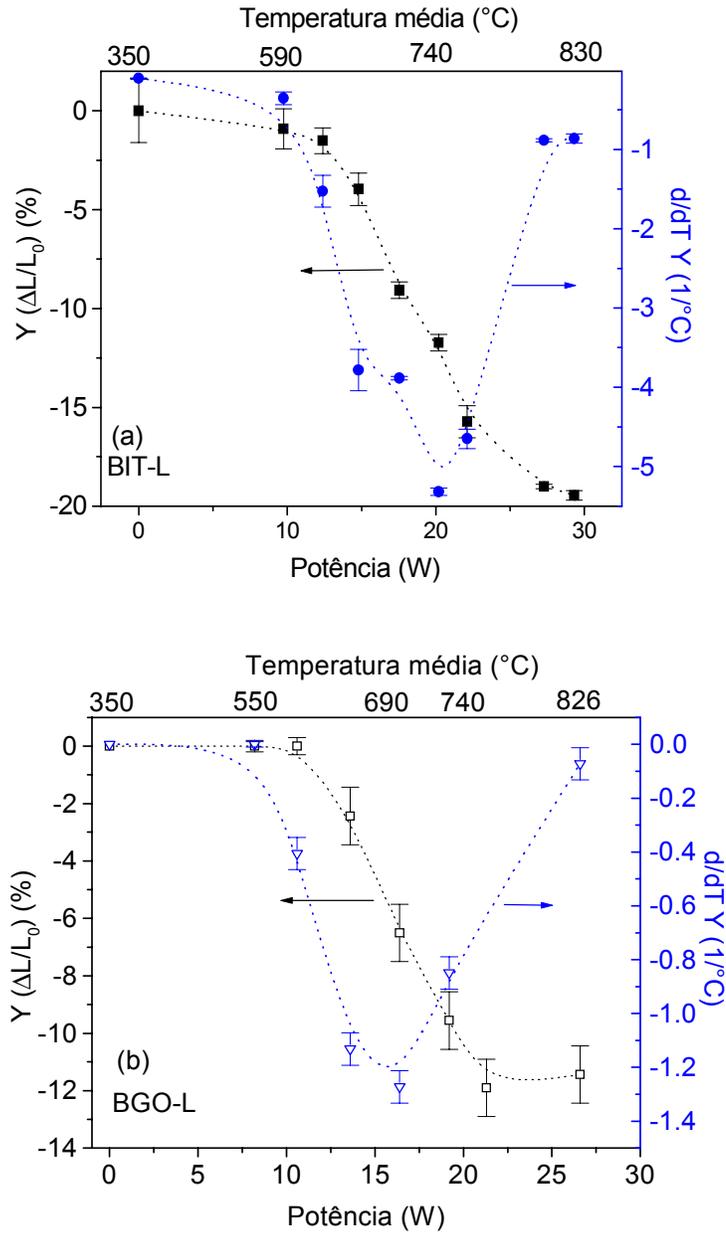


Figura 4.13: Retração linear e sua derivada, em função da potência e da temperatura de sinterização a laser, (a) BIT; (b) BGO.

Na figura 4.14 é possível acompanhar a evolução da densidade e microestrutura das cerâmicas sinterizadas a laser, em função da potência do feixe e do tempo de patamar. A densidade do corpo cerâmico de BGO varia de 58 % para 83 %, enquanto a potência é elevada de 5 a 20 W, e, após 30 minutos a esta potência, atinge a densidade final de 98 ± 1 %.

Em relação à evolução microestrutural do BGO, observou-se que, além da dependência do tamanho de grão com a temperatura, existia uma grande heterogeneidade entre as regiões central e periférica do corpo cerâmico durante o processo. Esta heterogeneidade, no entanto, é reduzida à medida que se aumentam a potência do feixe ou o tempo de irradiação. As cerâmicas de BGO sinterizadas sob potência de 20 ± 1 W, com um tempo de patamar de 30 minutos, atingiram boa homogeneidade microestrutural, como pode ser visto na Figura 4.14.

Em potências de sinterização superiores a 20 W, verificamos crescimento anormal dos grãos e até regiões de fusão na superfície da amostra, de modo que as melhores condições de sinterização a laser das cerâmicas de BGO foram estabelecidas em 20 W, por 30 minutos.

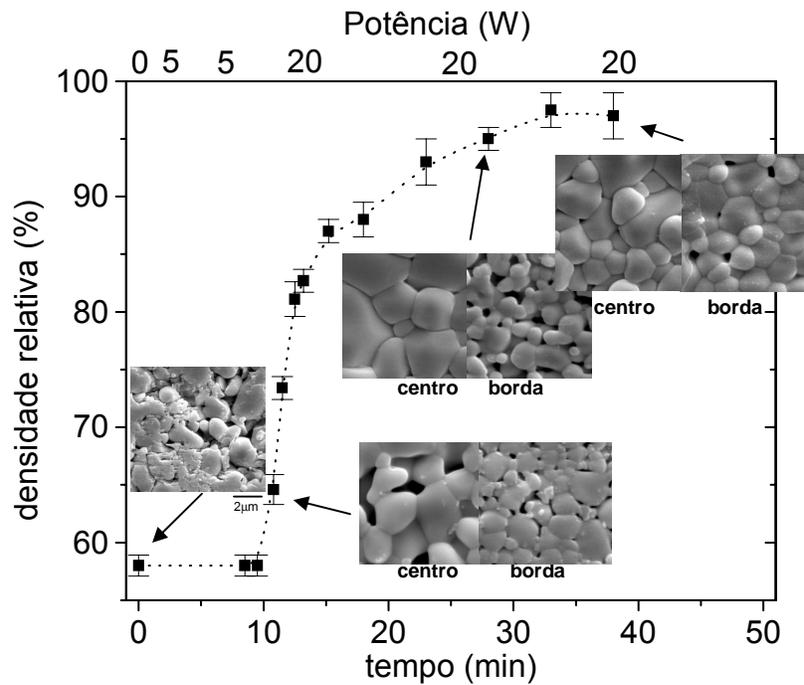


Figura 4.14: Densidade relativa e microestrutura das cerâmicas de BGO sinterizadas a laser, em função do tempo de sinterização e da potência.

A figura 4.15 apresenta a evolução da densidade e microestrutura das cerâmicas de BIT sinterizadas a laser, em função da potência do feixe e do tempo de patamar. As heterogeneidades nas cerâmicas de BIT foram expressivamente menores do que as observadas para o BGO. Os corpos cerâmicos de BIT atingiram densidade em torno de 88 % durante a rampa de aquecimento, chegando rapidamente a 99 ± 1 % após 5 minutos de patamar sob potência de

30 W. Em relação à microestrutura, esta se apresentou mais homogênea que a do BGO já no estágio intermediário da sinterização. Ao final do processo, o corpo sinterizado possuía uma microestrutura bastante homogênea.

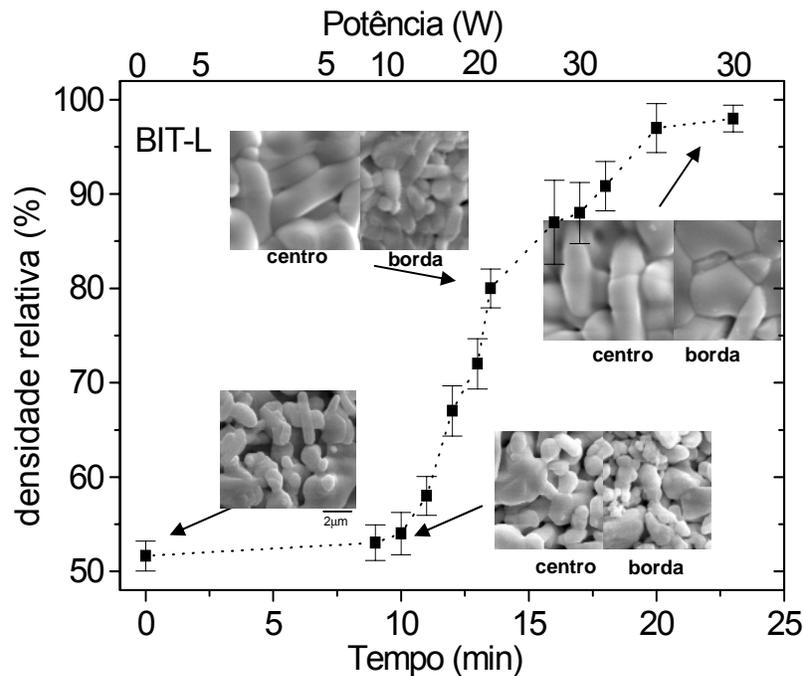


Figura 4.15: Densidade relativa e microestrutura das cerâmicas de BIT sinterizadas a laser, em função do tempo de sinterização e da potência.

A origem da heterogeneidade na microestrutura das pastilhas cerâmicas sinterizadas a laser está ligada ao formato gaussiano do feixe, como ilustra a Figura 4.16. Como a parte central da superfície irradiada recebe uma maior densidade de potência, o processo de eliminação de porosidade ocorre primeiro nesta região. A região periférica é aquecida por absorção do laser, mas com menor densidade de potência, e também pelo fluxo de calor a partir do centro. Compactos com maior condutividade térmica alcançarão a homogeneidade microestrutural em um intervalo de tempo mais curto.

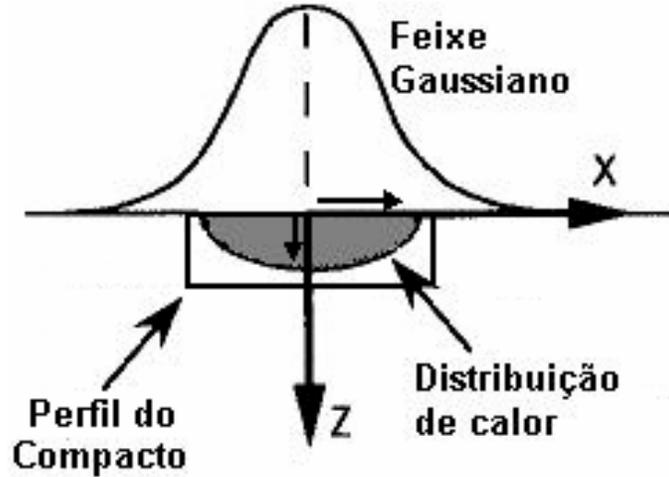


Figura 4.16: Distribuição de calor no compacto irradiado por um feixe laser com perfil gaussiano.

Como se pôde observar pela evolução microestrutural na sinterização convencional (Figura 4.12), a eliminação de porosidades durante a sinterização do BIT é muito mais rápida do que a observada para o BGO. O mesmo comportamento é observado na sinterização a laser, e contribui para a rápida homogeneização da cerâmica de BIT.

Nas micrografias das Figuras 4.14 e 4.15, pode-se observar que, ao final da rampa de aquecimento, a porosidade na borda da cerâmica de BIT já está bastante reduzida, mas o BGO chega ao final da rampa de aquecimento com uma microestrutura bastante porosa nesta região. A porosidade resulta em uma redução da condutividade térmica efetiva do compacto de BGO.

O valor típico de condutividade térmica do BGO em sua forma cristalina é $K_{BGO} = 1.8 \text{ W/m.K}$ (Junod & Roulet, 2001). Para o BIT, vamos considerar o valor aproximado de $K_{BIT} = 1.3 \text{ W/m.K}$, determinado para o composto $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_{12}$ ($0.005 < x < 0.25$), por Mendoza e colaboradores (1999). No entanto, a

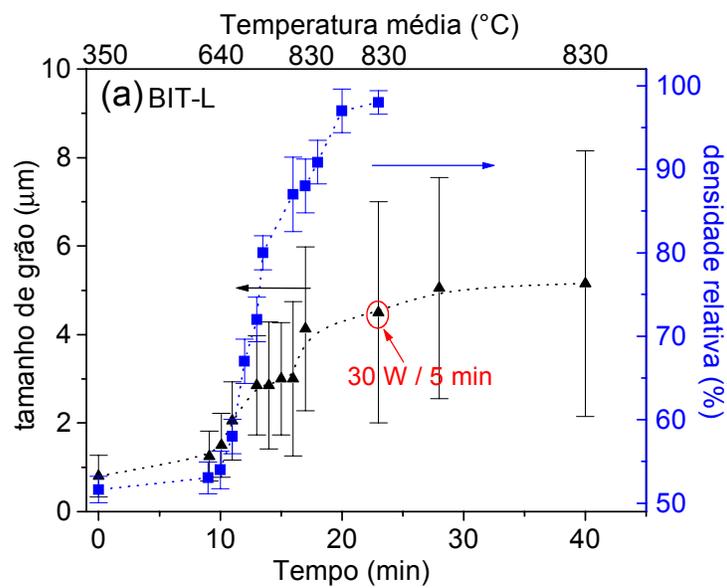
condutividade térmica efetiva de um corpo cerâmico poroso é menor do que a do cristal do mesmo material, devido à baixa condutividade térmica do ar que preenche os poros ($K_{ar} = 0.02 \text{ W/m.K}$). No presente trabalho, este fato foi observado durante as medidas de temperatura (ver Fig. 4.10), que registraram gradientes térmicos reduzidos na segunda face irradiada. Um modelo teórico foi proposto por Kandis & Bergman (2000) para quantificar a correlação entre porosidade e condutividade térmica em pós poliméricos sinterizados a laser. Este modelo previu um aumento de 50 % na condutividade térmica efetiva (K_{eff}) com a redução de 25 % na porosidade do compacto em questão.

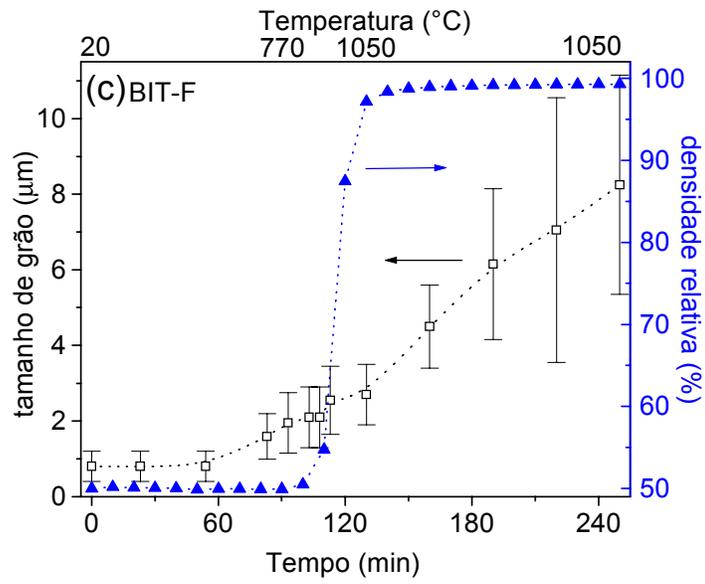
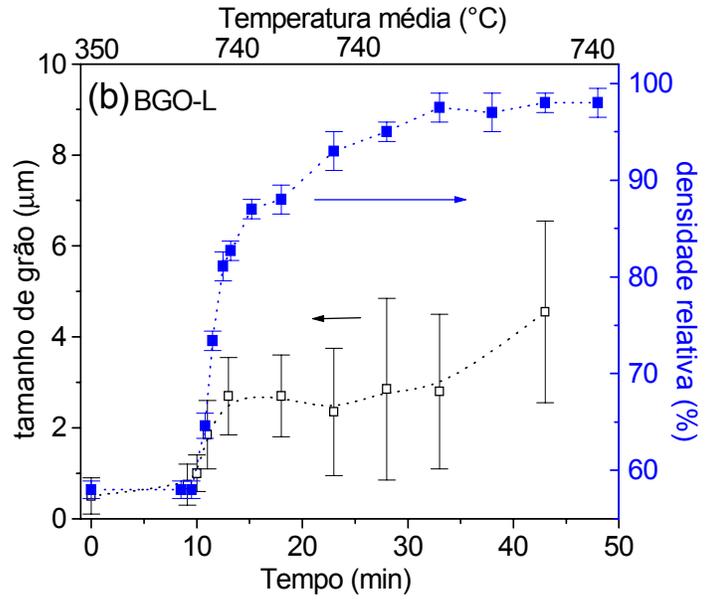
Em síntese, o fato de as cerâmicas de BIT completarem a sinterização após breves 5 minutos de patamar deve-se à maior rapidez de sinterização do BIT e à sua maior condutividade térmica efetiva, se comparado ao BGO. Embora as medidas de temperatura não tenham tido precisão suficiente para detectar uma redução de gradientes radiais de temperatura com o tempo de sinterização, é natural que esta redução aconteça, devido ao aumento da condutividade térmica do corpo cerâmico à medida que sua porosidade é reduzida.

A figura 4.17 apresenta os tamanhos médios de grão e densidade em função do tempo de processamento e temperatura média, para todas as amostras estudadas. É importante frisar que os valores são uma média de toda a superfície do corpo cerâmico sinterizada, da mesma forma que as temperaturas usadas neste estudo são valores médios tomados na superfície da pastilha durante a irradiação a laser.

No caso do BIT, o processamento a laser apresentou menores taxas de crescimento no estágio final, resultando em grãos cerca de 50 % menores do que a referência. Observaram-se grandes barras de incerteza associadas ao tamanho

de grão do BIT, que se devem ao fato de que neste material ocorreu por vezes o crescimento exagerado de alguns grãos. No caso do BGO, ambos os processamentos resultaram em valores semelhantes de tamanho médio de grão. Para o BGO sinterizado a laser, as barras de erro refletem principalmente as diferenças entre os tamanhos de grão entre as regiões central e periférica do corpo cerâmico. Os valores finais de tamanho de grão, densidade e condições de sinterização estão resumidos na tabela 4.IV.





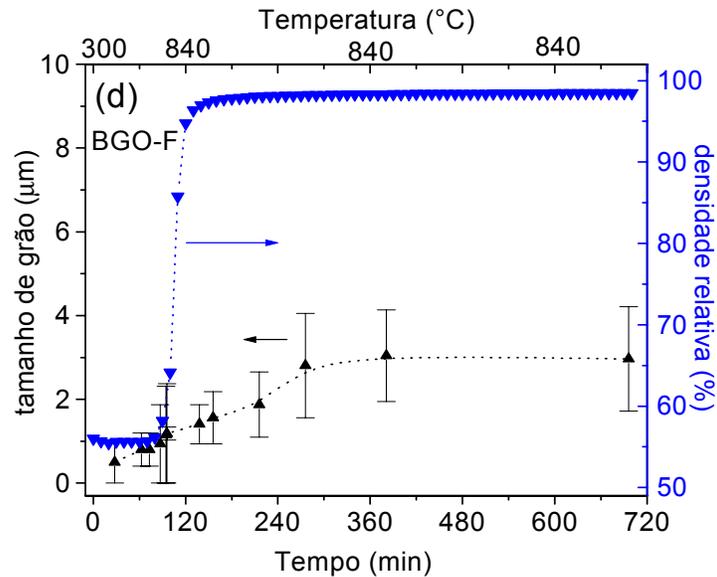


Figura 4.17: Tamanho de grão e densidade das cerâmicas de BIT e BGO, em função do tempo e temperatura de sinterização. No caso das cerâmicas sinterizadas a laser, a temperatura é uma média dos valores medidos no centro e na borda do corpo cerâmico. (a) BIT-L; (b) BGO-L; (c) BIT-F; (d) BGO-F.

Tabela 4.IV: Condições de sinterização e tamanho final de grão das cerâmicas processadas a laser e das referências sinterizadas em forno.

Amostra / modo de sinterização		Parâmetros	densidade relativa	Tamanho de grão (µm)
BIT	laser	30 W / 5 min	99±1 %	4.5 ± 2.5
	forno	1050 °C / 2 h	99±1 %	8 ± 3
BGO	laser	20 W / 30 min	98±1 %	4 ± 2
	forno	840 °C / 10 h	98±1 %	3 ± 1

Usando os resultados de densidade e tamanho médio de grão em função do tempo e temperatura, realizou-se a análise cinética da sinterização. Empregando alguns dos modelos disponíveis para os diferentes estágios da sinterização, buscou-se identificar o mecanismo predominante de transporte de massa, e também a energia de ativação do processo.

Para o estágio inicial, adotou-se o modelo de Woolfrey e Bannister, para sistemas não-isotérmicos. No estágio intermediário, adotou-se a equação fenomenológica (2.29) para o crescimento de grãos a taxa de aquecimento

constante, para se determinar a energia de ativação e o mecanismo de sinterização predominante. Finalmente, o mecanismo e a energia de ativação para a sinterização no estágio final foram avaliados, ajustando-se a equação (2.24), para crescimento isotérmico de grãos, aos dados experimentais. Os resultados serão apresentados a seguir.

4.2.4 Estudo cinético da sinterização

4.2.1 Estágio inicial de sinterização

O modelo de Woolfrey e Bannister fornece a equação, adaptada do modelo de Coble, para o estágio inicial de sinterização não-isotérmica. A equação (2.16) descreve este modelo:

$$T^2 \frac{dY}{dT} = \frac{Q}{(n+1)R} Y \quad (2.16)$$

Segundo esta equação, o diagrama de $T^2 dY/dT$ vs. Y será uma reta se o tamanho de grão permanecer constante e a influência da difusão superficial for desprezível. Esta reta terá coeficiente angular $Q/(n+1)R$ e a energia poderá ser obtida pela equação (2.18):

$$Q = \frac{RT_1 T_2}{(T_1 - T_2)} \ln \frac{Y_1}{Y_2} \quad (2.18)$$

Gráficos de $T^2 dY/dT$ vs. Y foram traçados para as amostras sinterizadas a laser, e em forno sob taxas de 5 °C/min e 10 °C/min. Nestes gráficos, os pontos que se ajustaram a uma reta foram identificados e usados para o cálculo da energia de ativação, através da equação (2.14). Estes pontos correspondiam a valores de retração linear entre 3 e 10 %, aproximadamente, que é o intervalo

típico para o estágio inicial de sinterização. Após calcular a energia, seu valor foi usado para determinar o coeficiente de sinterização (n), lembrando que, neste modelo, os valores $n = 0, 1$ e 2 identificam os mecanismos de fluxo viscoso, difusão volumétrica e por contorno de grão, respectivamente. A Figura 4.18 ilustra o procedimento, com os diagramas de $T^2 dY/dT$ vs. Y e retração linear Y em função da temperatura das amostras de BIT sinterizadas a laser e em forno elétrico (taxa de aquecimento de 5 K/min).

Os valores calculados de Q e n segundo o modelo de Woolfrey e Bannister são apresentados na tabela 4.V para todas as amostras estudadas. Os resultados revelaram uma tendência à redução da energia de ativação (Q) na sinterização a laser. Nos resultados obtidos para o BGO, a incerteza experimental não permitiu afirmar que houve uma redução efetiva no valor de Q . No entanto, os valores determinados para a sinterização do BIT nesta etapa inicial foram claramente reduzidos pelo emprego do processamento a laser.

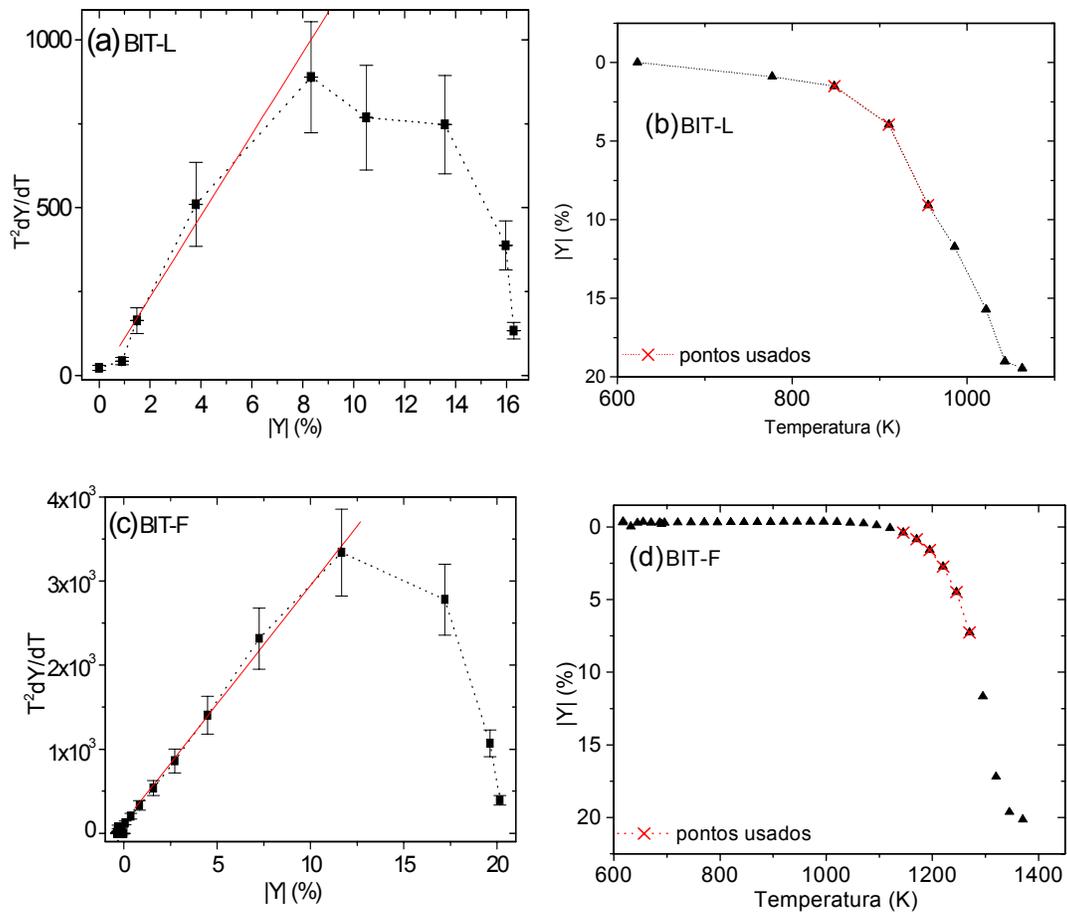


Figura 4.18: Diagramas usados na análise do estágio inicial de sinterização usando o modelo de Woolfrey e Bannister. Os pontos usados correspondem à região linear do diagrama de T^2dY/dT vs. Y , e nesta região a retração linear possui valores entre 3% e 10%. (a) e (b): BIT sinterizado a laser; (c) e (d) BIT sinterizado em forno, sob taxa de aquecimento de 5 K/min.

Tabela 4.V – Parâmetros cinéticos da sinterização dos materiais $Bi_4Ti_3O_{12}$ e $Bi_4Ge_3O_{12}$, calculados pelo modelo de Woolfrey e Bannister para o estágio inicial da sinterização.

Material	Método de sinterização / taxa de aquecimento	n	Q (kJ/mol)*
$Bi_4Ti_3O_{12}$	Laser	0.0 ± 0.4	86 ± 32
	Forno	5 K / min	0.1 ± 0.1
		10 K / min	0.7 ± 0.1
$Bi_4Ge_3O_{12}$	Laser	-0.1 ± 0.5	183 ± 65
	Forno	5 K / min	-0.2 ± 0.3
		10 K / min	-0.1 ± 0.4

* O erro experimental corresponde à incerteza no ajuste dos pontos.

Valores de n próximos de zero foram determinados para o BGO, o que corresponde a um mecanismo de transporte de massa por fluxo viscoso. Este resultado é coerente com a fase líquida observada nos contornos de grão do corpo cerâmico de BGO sinterizado, mostrada na Figura 4.6.

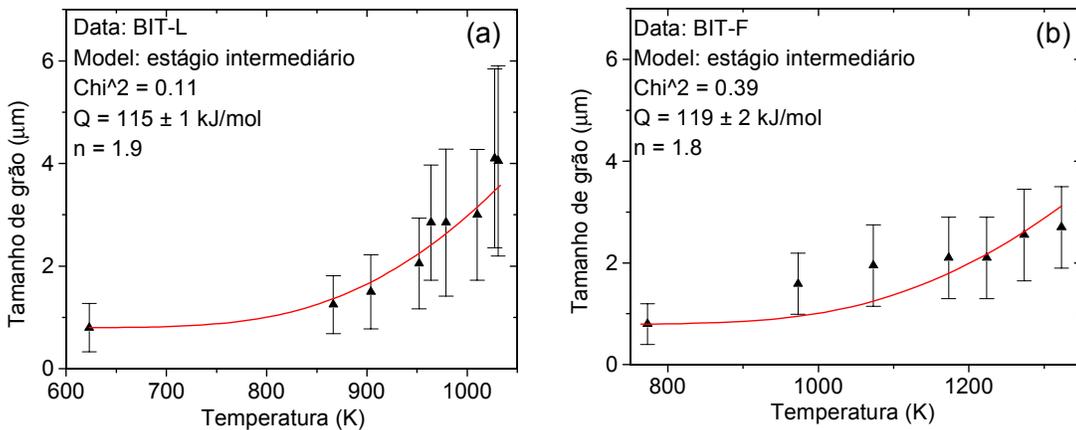
Para o BIT, o coeficiente de sinterização (n) ficou em torno de 0.7 para o BIT sinterizado em forno elétrico à taxa de 10 K/min, o que poderia indicar um mecanismo de sinterização por difusão a partir do volume do grão. Para os outros dois casos, encontrou-se $n = 0$. Este valor, no entanto, deve ser visto com cautela. Primeiramente porque determinou-se um mecanismo diferente para a amostra com taxa de 10 K/min. Em segundo lugar porque, como veremos na análise das etapas intermediária e final da sinterização, o mecanismo de transporte de massa por fluxo viscoso não se verificou nas etapas posteriores de sinterização do BIT. Como os modelos para estágio inicial são bastante simplificados, a possibilidade de haver mecanismos não previstos no modelo, como difusão superficial (Johnson, 1969), e rearranjo das partículas devido à relaxação das tensões de empacotamento (Perazolli, 1996; Shaw, 1989a) deve ser considerada com possíveis fontes de erro na determinação do parâmetro n . Outra possível fonte de erro, de acordo com Johnson (1969) é o formato irregular das partículas do compacto. No caso do BIT, os grãos sinterizados têm formato de plaquetas, o que pode vir a aumentar a incerteza experimental sobre parâmetros determinados.

4.2.2 Estágio intermediário da sinterização

A figura 4.19 apresenta os resultados obtidos para o estágio intermediário da sinterização, pelo ajuste dos valores de tamanho de grão em função da temperatura, usando a equação (2.29) :

$$G_T^n - G_{T_0}^n = \frac{K_0 R}{aQ} \left[\left(\frac{Q}{RT} \right)^2 e^{-\frac{Q}{RT}} + \frac{2Q}{RT} - \left(\frac{Q}{RT_0} \right)^2 e^{-\frac{Q}{RT_0}} + \frac{2Q}{RT_0} \right] \quad (2.29)$$

O ajuste foi usado para a determinação da energia de ativação e do mecanismo de transporte de massa, e considera o sistema sob aquecimento com taxa constante (a). As taxas de aquecimento empregadas foram 10 K/min (0.17 K/s) na sinterização convencional, e 43 K/min (0.7 K/s) para o aquecimento a laser. O valor usado para o aquecimento a laser corresponde à taxa de aumento da temperatura média da primeira face do corpo cerâmico. Os valores determinados para energia (Q) e coeficiente de sinterização (n) são apresentados na tabela 4.VI.



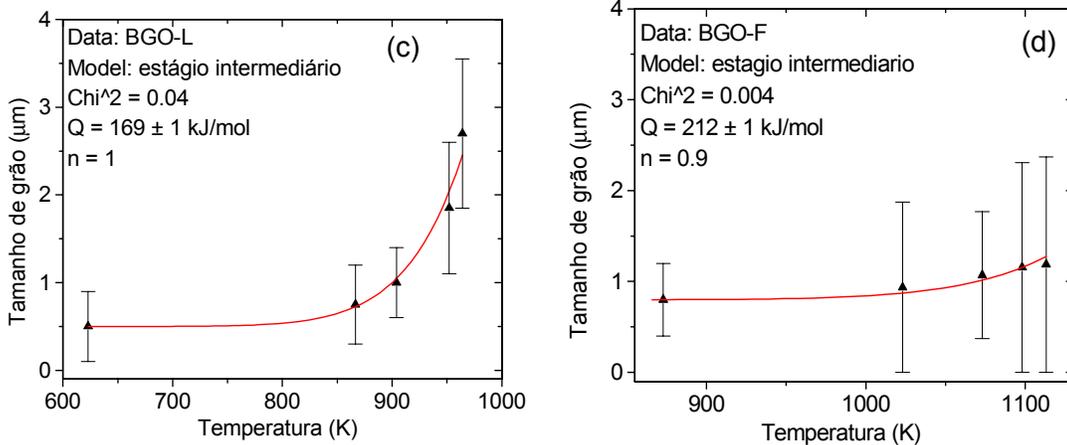


Figura 4.19: Determinação do mecanismo de sinterização por crescimento de grão, sob taxa constante de aquecimento: (a) BIT-L; (b) BIT-F, (c) BGO-L, (d) BGO-F. As taxas de aquecimento foram 0.17 K/s (no forno) e 0.9 K/s (taxa de aumento da temperatura média durante a sinterização a laser).

Tabela 4.VI – Parâmetros cinéticos da sinterização dos materiais $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, calculados para o estágio intermediário da sinterização.

Material	Método de sinterização / taxa de aquecimento	n	Q^* (kJ/mol)
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	Laser / 54 K/min (0.9 K/s)	1.9	115±1
	Forno / 10 K/min (1.7 K/s)	1.8	119±2
$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	Laser / 54 K/min (0.9 K/s)	1	169±1
	Forno / 10 K/min (1.7 K/s)	0.9	212±1

* O erro experimental corresponde à incerteza no ajuste dos pontos.

Pelos valores de energia de ativação apresentados na tabela 4.VI, pôde-se observar que também neste estágio de sinterização a energia de ativação para o processo de sinterização a laser tende a ser menor do que a do processo convencional. Para o BIT, esta redução foi muito pequena, porém para o BGO a diferença nas energias calculadas foi mais expressiva, com $Q_{\text{BGO-L}} = 79 \% Q_{\text{BGO-F}}$. Devido ao menor valor de energia de ativação para crescimento de grãos, ambos os materiais sinterizados a laser terminaram o estágio intermediário com grãos maiores do que as cerâmicas sinterizadas no forno.

Lembrando que neste modelo o parâmetro n assume valores $n = 1, 2$ e 3 para fluxo viscoso, difusão volumétrica e por contorno de grão, respectivamente, o valor $n = 2$, determinado para a sinterização do BIT a laser e em forno elétrico, indica transporte de massa por difusão volumétrica via retículo cristalino. No caso do BGO, os valores encontrados foram $n = 1$ para sinterização a laser e $n = 0.9$ para a amostra de referência, caracterizando um mecanismo de sinterização por fluxo viscoso.

4.2.3 Estágio final da sinterização

O mecanismo de transporte de massa predominante na etapa isotérmica da sinterização foi analisado levando-se em conta a equação fenomenológica (2.24):

$$G^n - G_0^n = K_0 t \exp(-Q / RT) \quad (2.24)$$

que pode ser reescrita como:

$$G = \left[K_0 t \exp(-Q / RT) - G_0^n \right]^{1/n} \quad (3.1)$$

Usando como parâmetros iniciais os valores de Q e n determinados para o estágio intermediário, e fixando o valor de K_0 , esta equação foi ajustada aos pontos experimentais pelo método de mínimos quadrados. Os gráficos com os ajustes são apresentados na Figura 4.20, e a tabela 4.VII apresenta os valores obtidos para Q e n .

A energia de ativação determinada para o BIT sinterizado a laser, nesta etapa final do processo, foi superior ao valor determinado para o forno elétrico. Os valores determinados para o coeficiente de sinterização foram $n = 3$ (difusão

superficial) para os processamentos a laser e $n = 2$ (difusão por contorno de grão) para o processamento convencional.

Para o BGO, determinou-se $n = 1$ tanto para a sinterização a laser quanto para a convencional. Este valor indica que o transporte de massa por fluxo viscoso é o principal mecanismo na etapa final de sinterização desta cerâmica, e que não houve mudança no mecanismo dominante nos três estágios do processo. A energia de ativação para processamento a laser do BGO nesta etapa final novamente foi 83 % do valor determinado para o processo convencional.

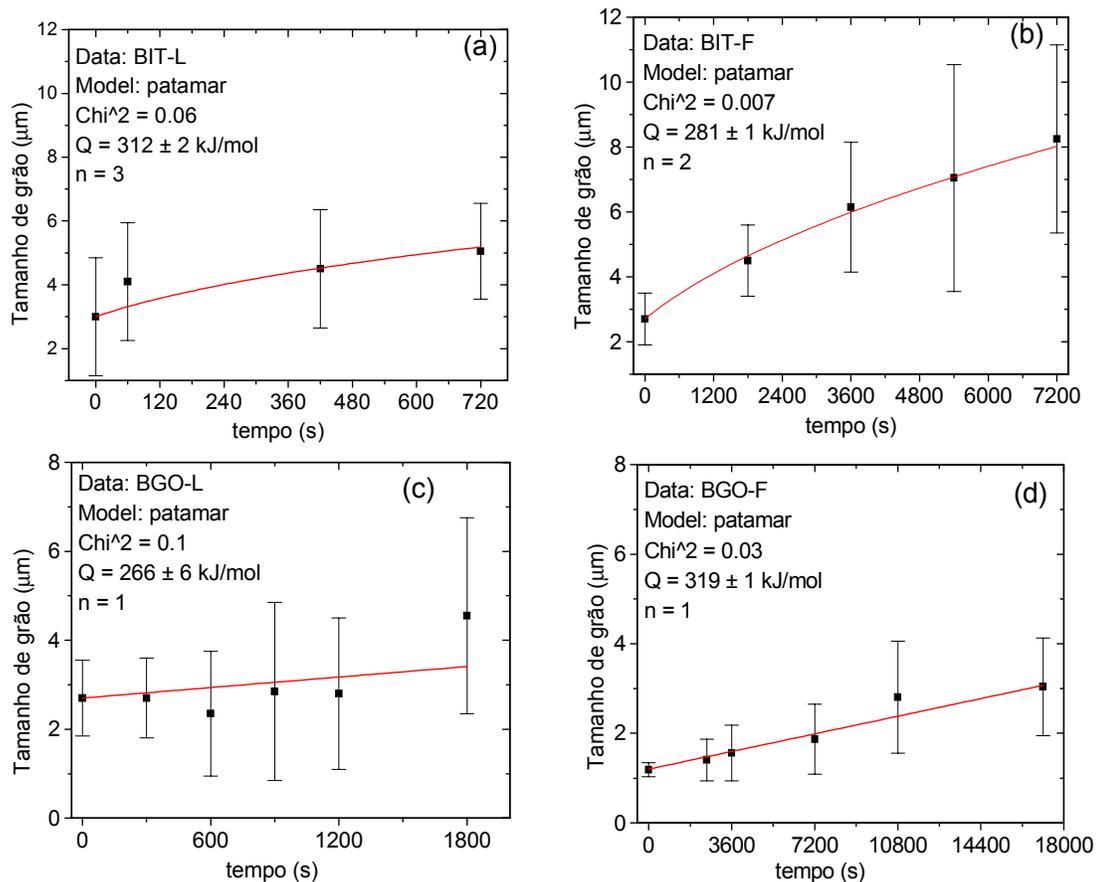


Figura 4.20: Determinação do mecanismo de sinterização por crescimento de grão, à temperatura constante, no estágio final da sinterização: (a) BIT-L; (b) BIT-F; (c) BGO-L; (d) BGO-F.

Tabela 4.VII – Parâmetros cinéticos da sinterização dos materiais $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, calculados para o estágio final da sinterização.

Material / Método de sinterização	n	Q* (kJ/mol)
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ / Laser	3	312±2
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ / Forno	2	281±1
$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ / Laser	1	266±6
$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ / Forno	1	319±1

* O erro experimental corresponde à incerteza no ajuste dos pontos.

Fazendo uma análise conjunta das três etapas da sinterização (tabelas 4.V, 4.VI e 4.VII) os resultados obtidos podem ser sumarizados da seguinte forma:

i. comparando o BIT e o BGO sinterizados em forno, os valores de energia de ativação na etapa inicial foram iguais, dentro do erro experimental, mas nas etapas posteriores da sinterização o BIT apresentou valores de Q sistematicamente menores. Em particular, o menor valor de energia de ativação na etapa final da sinterização do BIT (em forno), combinado com o fato de que este material foi sinterizado a uma temperatura mais alta do que o BGO, explica o fato de que o BIT requer apenas 2 h para atingir a densidade máxima, enquanto para o BGO o patamar precisou ser mais prolongado.

ii. comparando o BGO sinterizado a laser e em forno elétrico, observou-se que rápida taxa de aquecimento levou à redução nos valores de energia de ativação. Como foram usados valores médios de tamanho de grão e temperatura, a heterogeneidade da microestrutura e o gradiente superficial de temperatura na superfície da pastilha podem ser considerados como as principais fontes de erro. Os resultados, no entanto, apresentam coerência quanto ao mecanismo dominante e quanto ao aumento da energia de ativação com a temperatura.

iii. Comparando o BIT sinterizado a laser e em forno elétrico, pode-se, da mesma forma, associar as diferenças observadas na energia de ativação às diferentes taxas de aquecimento empregadas. Neste caso, porém, os valores de energia são reduzidos já na fase inicial, e praticamente se igualam na etapa intermediária. Na etapa final, o mecanismo identificado para o processamento a laser é o de difusão superficial, que em princípio favoreceria o crescimento de grãos, porém energia de ativação do processo é bastante elevada, e o tempo de patamar é expressivamente menor do que o convencional, o que impede que os grãos cresçam.

iv. Comparando o BIT e o BGO sinterizados a laser, observa-se a mesma tendência já apresentada na sinterização em forno, mas com um detalhe importante: a relação de energias no estágio inicial do processamento a laser é comparável à do estágio intermediário do processamento convencional. Considerando as três etapas, o uso do laser parece produzir um efeito de adiantamento do processo, que é mais perceptível no BIT do que no BGO.

4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

4.3.1 Caracterização elétrica

As Figuras 4.21 e 4.22 mostram os diagramas típicos de impedância do BIT no plano complexo, obtidos a temperaturas de 500 °C e 700 °C (respectivamente, abaixo e acima da temperatura de Curie - $T_C = 670$ °C), e normalizados pelo fator geométrico A/e (A = área; e = espessura). Nestes diagramas, cada ponto experimental corresponde a uma frequência de medida, que aumenta da direita para a esquerda no gráfico. A frequência de relaxação de

cada mecanismo, que corresponde ao ponto máximo dos semicírculos, depende da temperatura de medida. Efeitos de polarização de eletrodo apareceram apenas para frequências abaixo de 100 Hz e não foram considerados neste estudo.

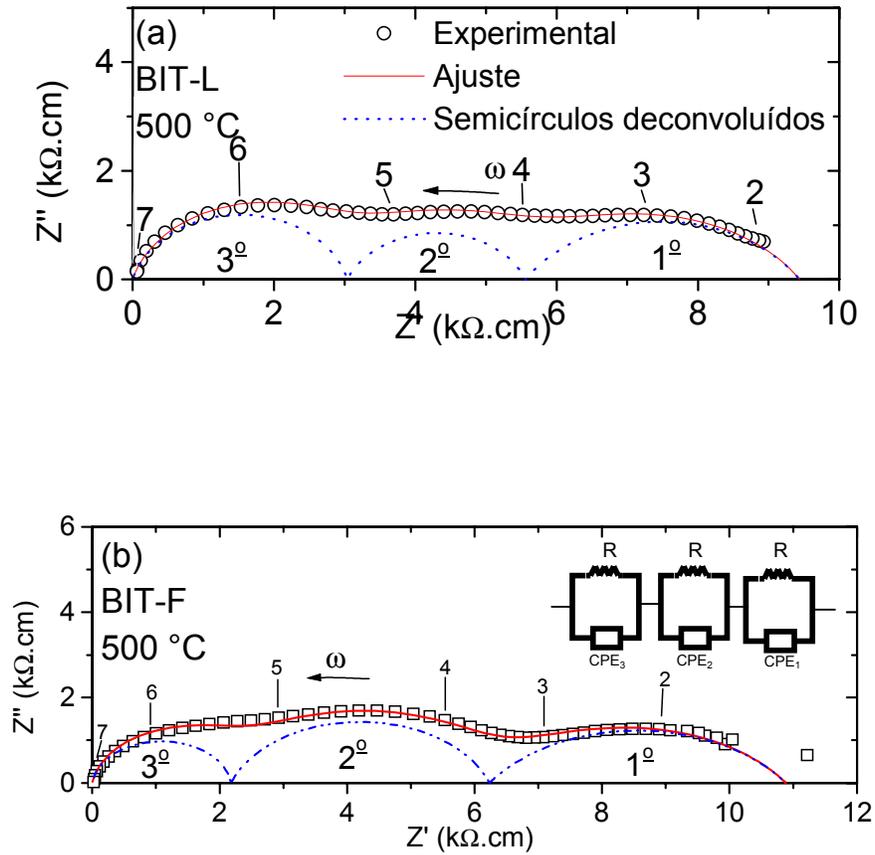


Figura 4.21: Diagramas de impedância no plano complexo das amostras de $Bi_4Ti_3O_{12}$ sinterizadas a laser (a) e em forno elétrico (b), medida à temperatura $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$. Os números representam o logaritmo da frequência de medida.

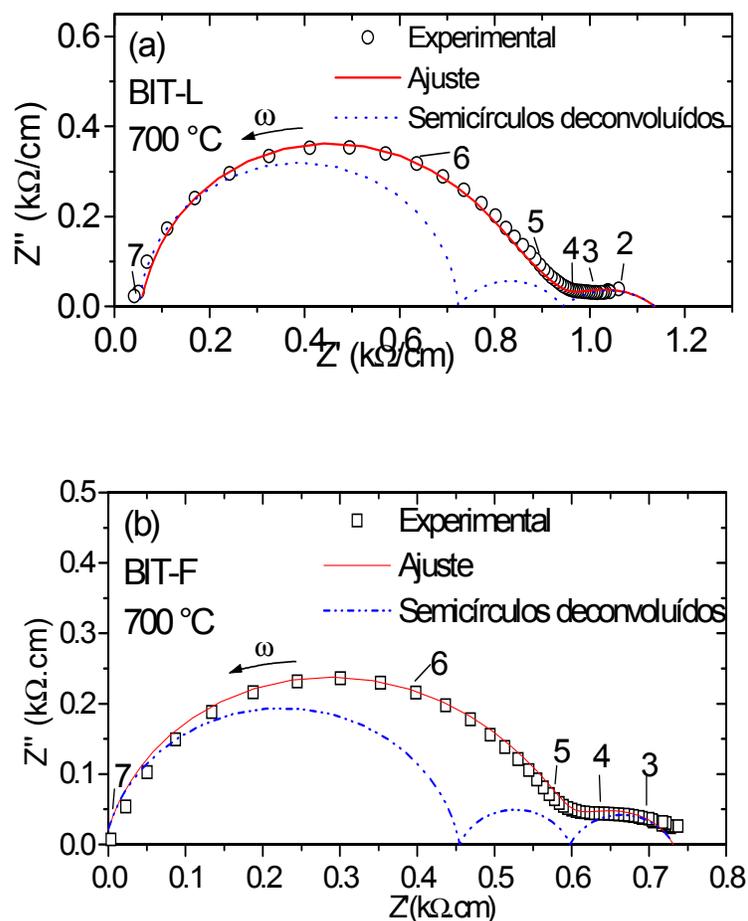


Figura 4.22: Diagramas de impedância no plano complexo das amostras de $Bi_4Ti_3O_{12}$ sinterizadas a laser (a) e em forno elétrico (b), medida à temperatura $T = 700$ °C. Os números representam o logaritmo da frequência de medida.

A resposta elétrica das cerâmicas de BIT foi caracterizada pela presença de três arcos semicirculares, e corroboram os resultados da literatura (Huanosta et al., 1991; Kim et al., 1996), os quais relatam diagramas complexos com dois semicírculos para amostras monocristalinas. Por simplicidade, estes três arcos serão nomeados como primeiro, segundo e terceiro semicírculo, em ordem crescente de frequências, como ilustra a Figura 4.21.

Tanto o primeiro quanto o segundo semicírculos apresentam acentuada descentralização em relação ao eixo das abscissas, indicando a existência de uma distribuição de barreiras de potencial em torno de um valor médio para os mecanismos de relaxação correspondentes a estes arcos. No terceiro semicírculo, a descentralização é muito pequena, mas também foi considerada no ajuste dos dados experimentais. Os valores de resistividade elétrica são caracterizados pelo diâmetro dos semicírculos normalizados.

Os dados experimentais foram ajustados segundo o modelo *Brick-Layer*, usando o *software* Zview (Johnson, 2000). O detalhe da figura 4.21b ilustra o circuito elétrico equivalente usado no ajuste, no qual cada semicírculo é representado por um circuito com um resistor R conectado em paralelo com um elemento de fase constante (CPE). O uso do CPE é bastante conveniente em situações onde os arcos aparecem descentralizados, como discutido no Capítulo 2. Como se pode observar, o ajuste está em excelente concordância com os pontos experimentais, indicando a adequação do modelo proposto.

No diagrama de impedância de uma cerâmica, cada semicírculo é atribuído a uma diferente região, que possui tempo de relaxação, resistência e capacitância característicos. Para um bom entendimento do papel de cada semicírculo no diagrama de impedâncias das cerâmicas de BIT, é necessário levar em conta a literatura existente sobre os estudos de impedância em monocristal.

O diagrama de impedâncias do titanato de bismuto monocristalino, medido perpendicularmente ao plano **ab**, apresenta dois arcos semicirculares (Huanosta et al., 1991; Kim et al., 1996), diferente do que é normalmente observado para monocristais, que são caracterizados na maior parte das vezes por apenas um arco. Nas medidas paralelas ao plano **ab**, observou-se apenas um semicírculo

(Huanosta et al., 1991). Os dois grupos de pesquisadores que observaram o fenômeno apresentaram interpretações bastante diversas.

Huanosta et al. (1991) observaram que o monocristal de titanato de bismuto cresce em finas camadas monocristalinas empilhadas, e mediram a impedância destas amostras à temperatura de $T = 570\text{ }^{\circ}\text{C}$. Perpendicularmente ao plano **ab** observaram-se dois semicírculos. O semicírculo a frequências mais altas foi interpretado como sendo a resposta elétrica correspondente ao interior das camadas (*bulk*), e o semicírculo a frequências mais baixas foi atribuído aos contornos destas camadas. Como as interfaces entre as camadas são mais resistivas, na medida paralela ao plano **ab** o único caminho para os portadores de carga é o do *bulk* cristalino, e apenas um semicírculo foi observado.

Kim et al. (1996) atribuíram os dois arcos observados a contribuições separadas dos blocos de perovskitas e das camadas de bismuto. Segundo estes autores, o semicírculo a frequências mais altas estaria relacionado à contribuição das camadas de Bi_2O_2 , mais resistivas e com menor capacitância, e a contribuição em frequências mais baixas seria devida às camadas de perovskitas, mais condutivas e com maior capacitância. Deste modo, o semicírculo a frequências mais altas sempre teria um diâmetro maior do que o aquele observado a frequências mais baixas. Estes autores apresentaram seus resultados para temperaturas de $532\text{ }^{\circ}\text{C}$, $638\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $752\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Pela região de frequências em que foram determinados, o segundo e terceiro semicírculos da Figura 4.21 equivalem aos observados por Huanosta et al. (1991) e Kim et al. (1996) para o BIT monocristalino, e portanto o primeiro semicírculo, observado a baixas frequências, deve-se aos contornos de grão .

Analisando a relação entre os diâmetros do segundo e terceiro semicírculos (Figs. 4.21 e 4.22), observa-se que não existe uma razão fixa entre os seus valores. Diferente do que afirmaram Kim e colaboradores (1996), o diâmetro do terceiro semicírculo pode ser maior, igual ou menor do que o do segundo, como ilustra a Figura 4.21. Nas cerâmicas sinterizadas em forno analisadas a 500 °C, a razão entre os diâmetros dos semicírculos (que corresponde à razão entre as resistividades) foi de $R_2/R_3 = 1.8$. Nas cerâmicas sinterizadas a laser esta razão foi de $R_2/R_3 = 0.8$.

A razão entre o diâmetro dos semicírculos depende da temperatura, dos próprios valores de resistividade e da energia de ativação dos processos relacionados a cada um. A energia de ativação é o parâmetro que determina o grau de variação da resistividade com a temperatura. Como o contorno de grão geralmente possui valores de energia de ativação mais altos do que o grão, sua resistividade varia mais do que a do grão para um mesmo intervalo de temperaturas. Assim, é possível um contorno de grão ser mais resistivo do que o grão a baixas temperaturas, e passar a ser menos resistivo do que o grão a temperaturas elevadas. Este comportamento, de fato, é observado para as cerâmicas de BIT. À temperatura de 700 °C, o primeiro e o segundo semicírculo possuem diâmetro muito menor do que o terceiro. À medida que a temperatura diminui, o diâmetro do primeiro e do segundo semicírculo aumentam em relação ao primeiro. A similaridade entre os comportamentos dos dois primeiros semicírculos nesta análise é um indicativo de que o segundo semicírculo, que Huanosta et al. (1991) atribuíram aos contornos entre as camadas cristalinas, possui de fato um comportamento característico de região de contorno.

Evidências de que o BIT forma camadas monocristalinas no interior dos grãos foram buscadas nas imagens de MEV do pó calcinado e das cerâmicas sinterizadas. A Figura 4.23 apresenta partículas do pó calcinado e uma micrografia de fratura do corpo cerâmico sinterizado a laser, onde estão indicadas as regiões que evidenciam o empilhamento. Cada partícula, ou cada grão sinterizado, é de fato formada por camadas empilhadas, o que fornece mais uma evidência à hipótese de que o segundo semicírculo teria origem nas interfaces entre as finas camadas monocristalinas que se formam no interior de cada grão.

A evidência obtida pelas imagens de MEV, juntamente com a semelhança entre os comportamentos do primeiro e segundo semicírculos, nos levou a aceitar a hipótese de Huanosta e fazer a seguinte atribuição para os três semicírculos observados no diagrama de impedâncias do BIT:

- i. primeiro semicírculo (baixas frequências): contornos de grãos
- ii. segundo semicírculo (frequências intermediárias): região de contorno entre as camadas cristalinas, internas ao grão.
- iii. terceiro semicírculo: (altas frequências) ou região interna às camadas cristalinas (*bulk*).

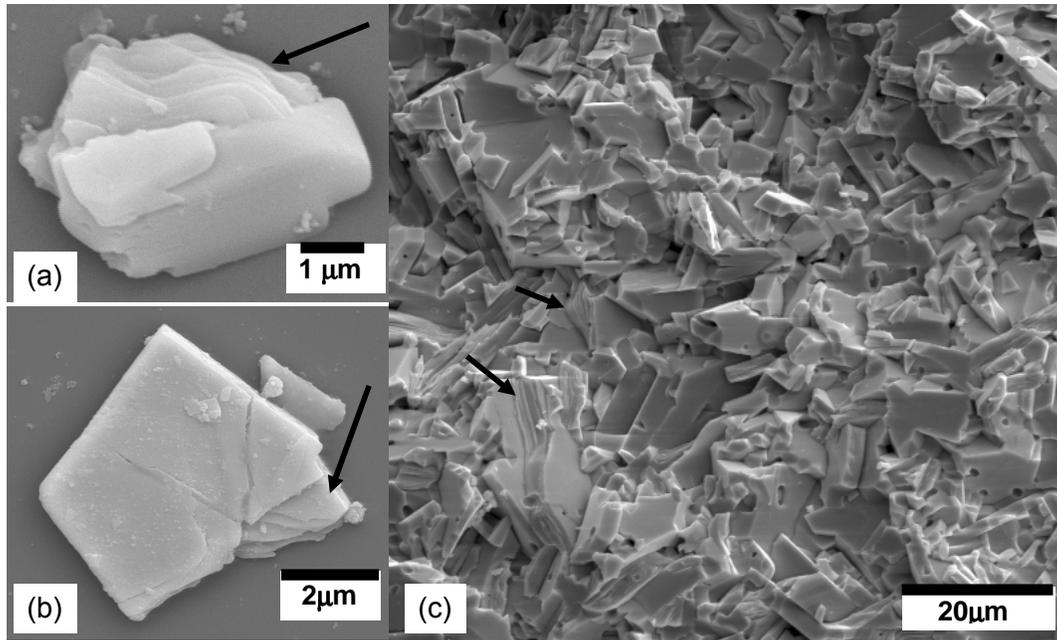


Figura 4.23: Evidência da formação de camadas cristalinas empilhadas no interior dos grãos de BIT. (a) e (b): partículas do pó calcinado, (c) fratura de uma cerâmica sinterizada a laser. As setas indicam as regiões onde o empilhamento é mais evidente.

Os valores de condutividade elétrica, obtidos do ajuste dos dados de impedância, são apresentados na Figura 4.24 em função do inverso de temperatura de medida. Para cada um dos três semicírculos observados, as condutividades das cerâmicas sinterizadas a laser e em forno elétrico são comparadas. Acredita-se que os mecanismos de condução no titanato de bismuto estejam relacionados à migração de vacâncias de oxigênio presentes no material (Jiang, 1999; Jiménez et al., 2001; Irie, 2000; Villegas et al., 1999; Jovalekic & Stevic, 1992).

Nos contornos de grão, os valores de condutividade abaixo de T_C foram maiores na cerâmica sinterizada a laser, mas a relação se inverte acima de T_C . A diferença entre as condutividades elétricas das duas amostras, embora pequena, existe e pode ser explicada com base no tamanho dos grãos e na quantidade de defeitos gerada no processo de sinterização. O menor tamanho de grãos das

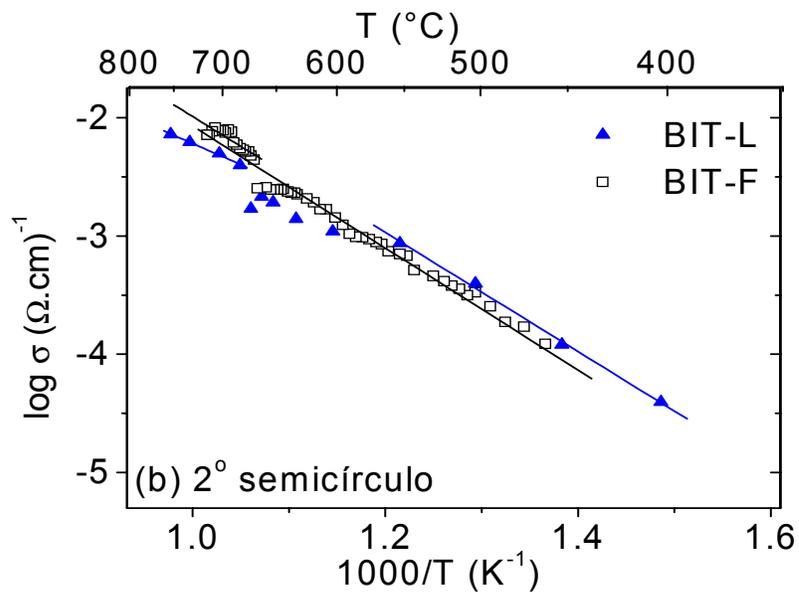
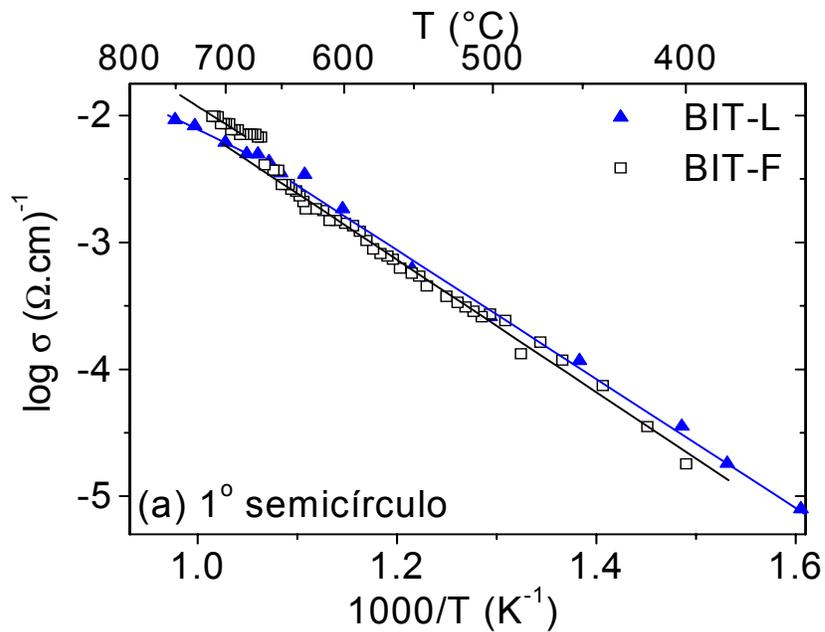
amostras sinterizadas a laser resulta em uma maior área efetiva de contornos de grão, o que provoca aumento na resistividade do material. Por outro lado, considerando que a concentração de vacâncias de oxigênio resulta em menor resistividade, conclui-se que as regiões de contorno de grão das cerâmicas sinterizadas a laser possuem maior concentração destes defeitos. O balanço destes dois efeitos leva ao comportamento da condutividade elétrica, como observado nos gráficos 4.24a e 4.24b. Esta hipótese, porém, não explica a inversão entre as relações de condutividade acima de T_C .

Para os contornos das camadas cristalinas, observou-se comportamento semelhante ao do contorno de grão. Os valores de condutividade abaixo de T_C foram maiores na cerâmica sinterizada a laser, mas a relação se inverte acima de T_C .

No *bulk*, a condutividade elétrica da cerâmica sinterizada a laser é cerca de 3 vezes menor do que na amostra processada em forno elétrico (ver Fig. 4.24c). Relacionando a condutividade com a densidade de defeitos no material, conclui-se que a região de *bulk* da cerâmica processada a laser possui menor densidade de defeitos do que a referência sinterizada em forno elétrico. Devido à reduzida escala de tempo de sinterização a laser, e ao processo ultra-rápido de resfriamento, os defeitos se formam nos contornos, mas não migram para o interior da região das camadas.

Em todos os casos os valores observados seguem a lei de Arrhenius (equação 2.23), de modo que as energias de ativação foram calculadas a partir do coeficiente angular das retas ajustadas, e são apresentadas na tabela 4.VIII, juntamente com os valores disponíveis na literatura. Mudanças na inclinação das retas, como a que ocorre em T_C para todas as amostras, significam mudanças na

energia de ativação associada ao mecanismo de condução predominante. Abaixo de T_C , os valores de E_a para o *bulk* coincidem com os determinados por Huanosta et al. (1991), e os valores determinados para os contornos de grão e contorno entre camadas coincidem com as energias observadas em medidas dc por Shulman et al. (1996) e Kim et al. (1996).



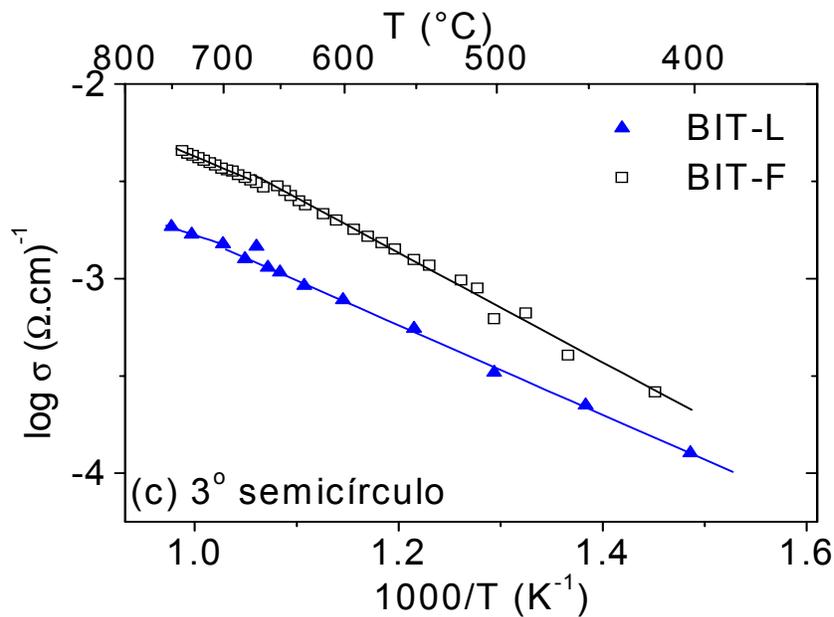


Figura 4.24: Diagramas de Arrhenius para as condutividades elétricas das cerâmicas de BIT: (a) Primeiro semicírculo - contornos de grão, (b) Segundo semicírculo - contornos inter-camadas (região intra-grão); (c) Terceiro semicírculo - bulk (região intra-grão),

A identificação dos semicírculos dos contornos de grão e contornos entre camadas ficou bastante dificultada para valores de temperatura acima de T_C , porque nesta região de temperaturas a resistividade do *bulk* fica muito maior do que a das regiões de contorno. A Figura 4.22 ilustrou esta situação para medidas realizadas a 700 °C, onde se pôde ver que a contribuição do *bulk* dominou o diagrama de impedâncias. Além disso, limitações experimentais impediram o estudo em temperaturas acima de 750 °C, onde o caráter paraelétrico da amostra estaria mais evidente. Estes dois fatores resultaram em erros experimentais maiores para a energia acima da temperatura de transição de fase. Huanosta et al. (1991) não identificaram o semicírculo de contorno entre camadas acima de T_C . Desta forma, os resultados aqui obtidos para energia de ativação aparente nesta região de temperaturas não podem ser comparados com os da literatura.

Tabela 4.VIII: Energias de ativação aparentes dos processos condutivos em cerâmicas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ determinadas no presente trabalho, comparadas aos valores da literatura.

Presente Trabalho				
Amostra	T	região	E_a (eV) presente trabalho	E_a (eV) Valores de referência
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sinterizado a laser	$T < T_C$	bulk	(0.457 ± 0.007)	
		contornos inter-camadas	(1.00 ± 0.04)	
		contornos de grão	(0.97 ± 0.05)	
	$T > T_C$	bulk	(0.35 ± 0.02)	
		contornos inter-camadas	(0.71 ± 0.04)	
		contornos de grão	(0.7 ± 0.1)	
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sinterizado em forno elétrico	$T < T_C$	bulk	(0.555 ± 0.007)	$0.47^{(1)}, 0.72^{(2)}$
		contornos inter-camadas	(1.02 ± 0.04)	
		contornos de grão	(1.00 ± 0.01)	$1.68^{(1)}, 1.68^{(2)}, 1.0^{(3)}, 1.0^{(4)}$
	$T > T_C$	bulk	(0.438 ± 0.006)	$0.94^{(1)}, 1.11^{(2)}$
		contornos inter-camadas	(0.9 ± 0.2)	
		contornos de grão	(0.69 ± 0.06)	$0.5^{(3)}, 0.5^{(3)}$

⁽¹⁾ Huanosta et al. (1991); ⁽²⁾ Alvarez-Fregoso (1997); ⁽³⁾ Shulman et al. (1996); ⁽⁴⁾ Kim et al. (1996) (monocristal)

Finalmente, comparando as energias obtidas para as cerâmicas sinterizadas a laser e em forno elétrico, verificou-se a boa concordância entre os valores obtidos. Deste modo, pode-se concluir que, comparado com a sinterização convencional, o processamento a laser das cerâmicas de BIT muda a densidade e a distribuição dos defeitos responsáveis pela condução elétrica, mas não muda a sua natureza.

Os valores de energia de ativação determinados para o primeiro e segundo semicírculos foram iguais, o que sugere mecanismos de condução iguais, e uma configuração semelhante de defeitos nestas duas regiões. A distribuições de barreiras, no entanto, são diferentes, como se pode verificar a partir do valor do parâmetro ψ (Fig. 4.25). Este parâmetro, que está relacionado ao grau de descentralização dos semicírculos (equação 2.41), manteve-se constante para todos os elementos no intervalo de temperaturas estudado (Fig. 4.25). Para o *bulk* cristalino, o valor de ψ esteve entre 0.9 e 1.0, o que significa que existe um certo grau de desordem em sua estrutura. Os outros dois semicírculos apresentaram graus expressivos de depressão, refletindo um maior grau de desordem do que o detectado para o *bulk*, o que é previsível em regiões de interface. Em particular, os valores de ψ para o primeiro semicírculo (ψ_1) foram os mais baixos registrados em ambas as amostras, o que pode ser atribuído à presença de porosidades nos contornos de grão, que aumentaram ainda mais o grau de desordem.

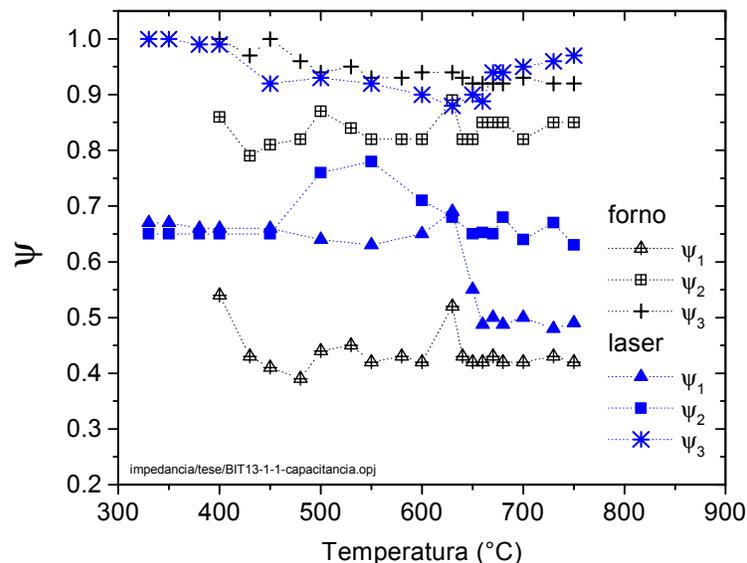


Figura 4.25: Fator de descentralização dos semicírculos no diagrama complexo de impedâncias, em função da temperatura. Os índices 1, 2 e 3 referem-se ao primeiro, segundo e terceiro semicírculo, respectivamente.

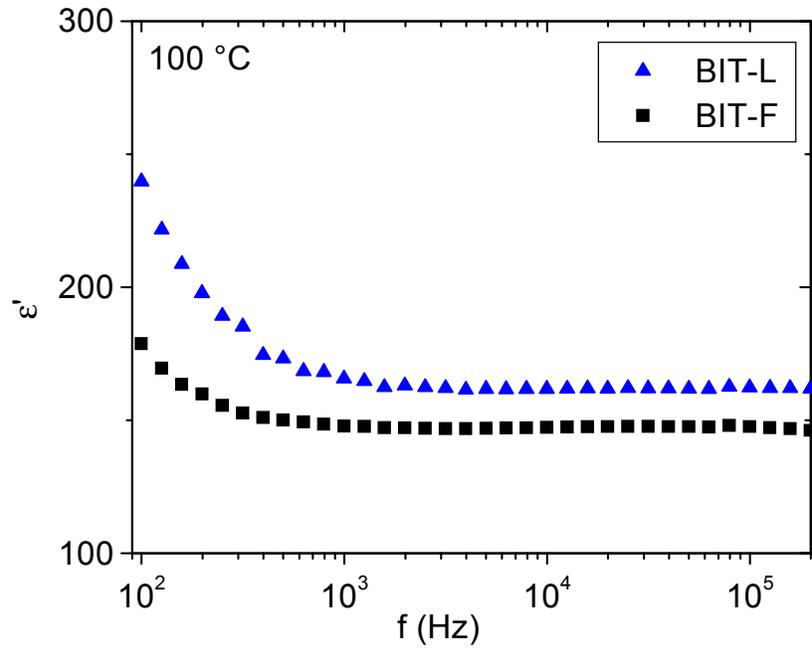
4.3.2 Caracterização dielétrica

A figura 4.26 mostra a permissividade relativa (ϵ') e a tangente de perda ($\tan \delta$) das cerâmicas de BIT em função da frequência, para temperatura de 100 °C. Estas grandezas foram calculadas a partir dos dados experimentais de impedância através das equações (2.44), (2.45) e (2.31).

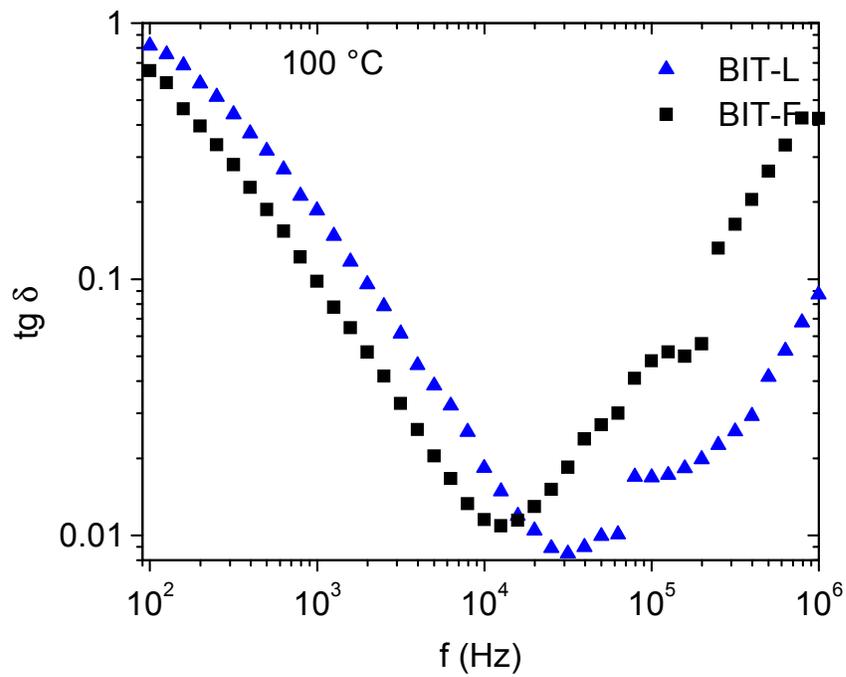
Na figura 4.26a, observa-se que a permissividade relativa do BIT sofre um claro desvio em relação ao modelo de Debye (ver Anexo A). Este desvio ocorre devido à alta condutividade do material. Como se discute no Apêndice A, a presença de condutividade, $\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$, implica em um termo adicional $-i\sigma''/\omega$ na expressão da permissividade complexa (Elissalde & Ravez, 2001;). Nestes casos, o campo elétrico age no sólido não somente pela reorientação dipolar, mas também pelo deslocamento dos portadores de carga.

Além desta característica marcante, observa-se ainda que a permissividade relativa da cerâmica processada a laser é cerca de 10 % maior do que a da amostra convencional, para frequências entre 1 kHz e 1M Hz. Abaixo de 1 kHz, os valores sofrem dispersão, pois nesta região o termo condutivo (σ''/ω) aumenta de forma acentuada.

A tangente de perda a 100 °C foi constante, com valores aproximadamente iguais abaixo de $\tan \delta = 0.1$ para ambas as cerâmicas, entre $3 \cdot 10^3$ Hz e $3 \cdot 10^5$ Hz. Para aplicação do BIT em dispositivos eletrônicos, são desejáveis valores estáveis de permissividade e baixa perda dielétrica. Este requisito é atendido tanto pela cerâmica sinterizada a laser quanto para a convencional, dentro deste intervalo de frequências.



(a)



(b)

Figura 4.26: (a) Permissividade relativa, e (b) tangente de perda das cerâmicas de BIT, sinterizadas a laser e em forno elétrico, em função da frequência, para temperatura de 100 °C

A análise da permissividade no domínio das temperaturas pode auxiliar no entendimento de como as distintas regiões da cerâmica foram alteradas pela sinterização a laser. A Figura 4.27 apresenta os diagramas de permissividade relativa em função da temperatura, para frequências $f = 10^3$ Hz, 10^5 Hz e 10^6 Hz. Estas frequências foram escolhidas porque correspondem, aproximadamente, às frequências de relaxação dos contornos de grãos, dos contornos entre camadas e do *bulk*, respectivamente, como foi visto nos diagramas complexos da Figura 4.21 e 4.22. Os valores determinados para a amostra de referência estão em boa concordância com os resultados da literatura (Subbarao, 1960; Fouskova & Cross, 1970; Masuda et al., 1992; Jovalekic & Stevic, 1992; Gelfuso; 1994; Villegas et al., 1996).

A partir dos resultados apresentados na Figura 4.27, podem-se tecer as seguintes considerações sobre a cerâmica sinterizada a laser, em relação à convencional:

i. O gráfico de permissividade para $f = 10^3$ Hz mostrou um sensível aumento no pico em torno de 500 °C. Este pico já foi observado por diversos pesquisadores, em cerâmicas e monocristais de BIT, e sua origem possui diversas interpretações, como movimento de vacâncias de oxigênio (Jiménez et al., 2001), mudanças estruturais (Kim et al., 1996) ou relaxação dipolar de cargas espaciais (Fouskova & Cross, 1970).

ii. O pico de ϵ' a 500 °C também é observado para $f = 10^5$ Hz, mas praticamente desaparece à frequência $f = 10^6$ Hz, indicando que o fenômeno associado a este pico ocorre nas regiões de contorno, e não no *bulk*.

iii. Em $T = T_C$, a permissividade relativa aumentou 85 % para $f = 10^3$ Hz e $f = 10^5$ Hz, e apenas 22% para $f = 10^6$ Hz.

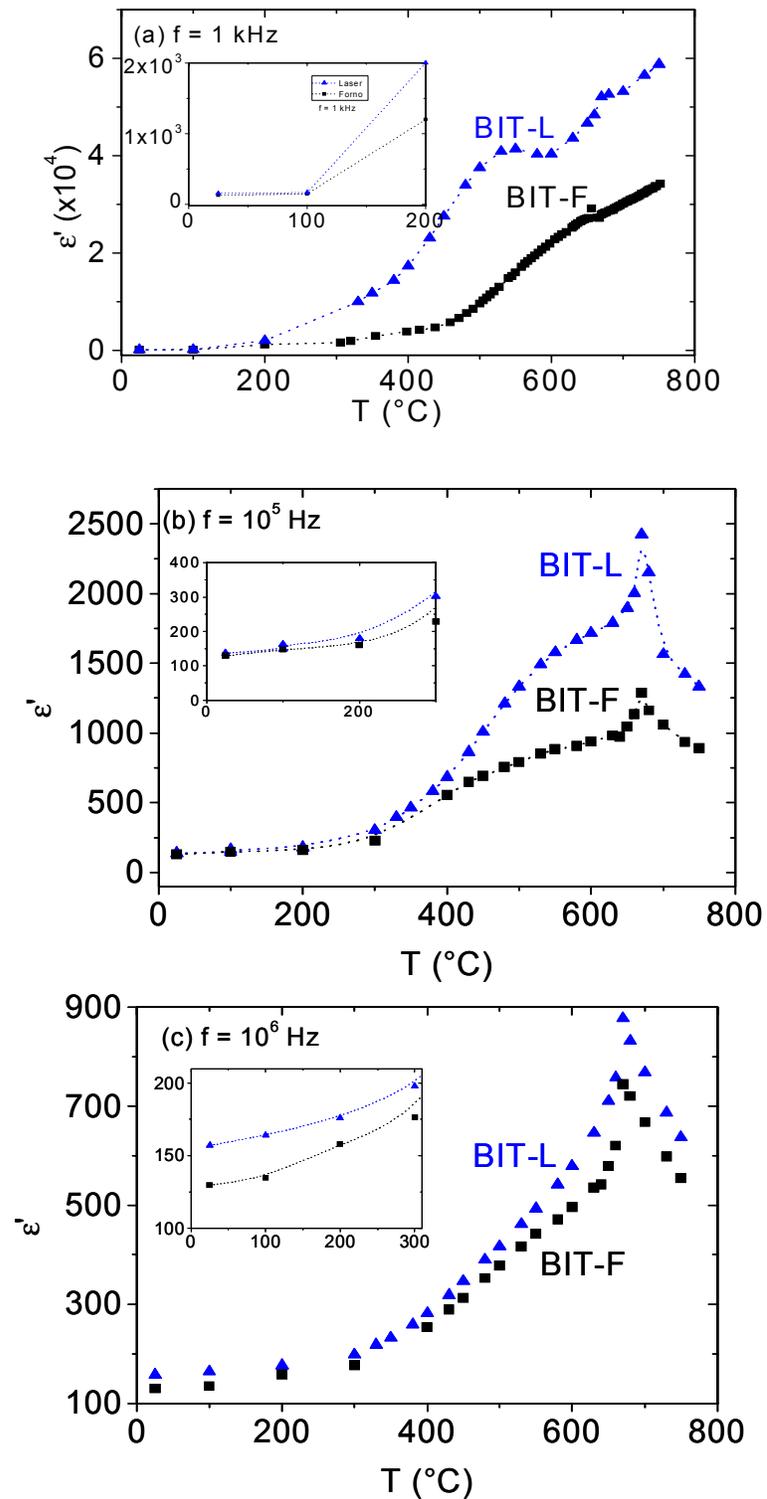


Figura 4.27: Permissividade dielétrica das cerâmicas de BIT, sinterizadas a laser e em forno elétrico, em função da temperatura, para frequências de: (a) 1 kHz; (b) 100 kHz e (c) 1 MHz.

Um dos fatores que contribui para a diferença entre os valores de permissividade relativa das duas amostras é a diversidade das microestruturas observadas nas duas cerâmicas estudadas. A cerâmica sinterizada a laser tem tamanho médio de grão de (5 ± 3) μm , e a convencional, de (8 ± 3) μm . O corpo cerâmico com grãos menores terá um volume maior de contornos de grão em relação ao seu volume total. Isso ocorre porque a área específica dos contornos é maior nesta amostra. Deste modo, a contribuição das regiões de contorno, que neste caso incluem os contornos entre camadas, é maior na cerâmica com grãos menores.

4.3.3 Caracterização ferroelétrica

A figura 4.28 mostra as curvas de histerese ferroelétrica das cerâmicas de BIT, medidas à temperatura ambiente e frequência de 10 Hz. Neste trabalho, optou-se por utilizar uma frequência abaixo das relatadas na literatura (ver Tabela 2.IV) para evitar processos de auto-aquecimento das amostras (Lente & Eiras, 2000).

A cerâmica sinterizada a laser apresentou valores polarização de saturação e polarização remanescente ($P_s = 7.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_r = 4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) superiores em 30 % e 25 %, respectivamente, aos da cerâmica convencional ($P_s = 5.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_r = 3.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), enquanto o campo coercitivo de ambas foi o mesmo ($E_c = 20 \text{ kV}/\text{cm}$). Apesar das condições experimentais diferentes, os valores de polarização remanescente e campo coercitivo estão compatíveis com os encontrados em amostras cerâmicas por Subbarao (1960) e por Jovalekic & Stevic, (1992), e traduzem um valor intermediário àqueles registrados em

monocristais nas direções perpendicular e paralela ao plano **ab** (Cummins & Cross, 1967; Masuda et al., 1992) (ver tabela 2.IV, Cap. 2).

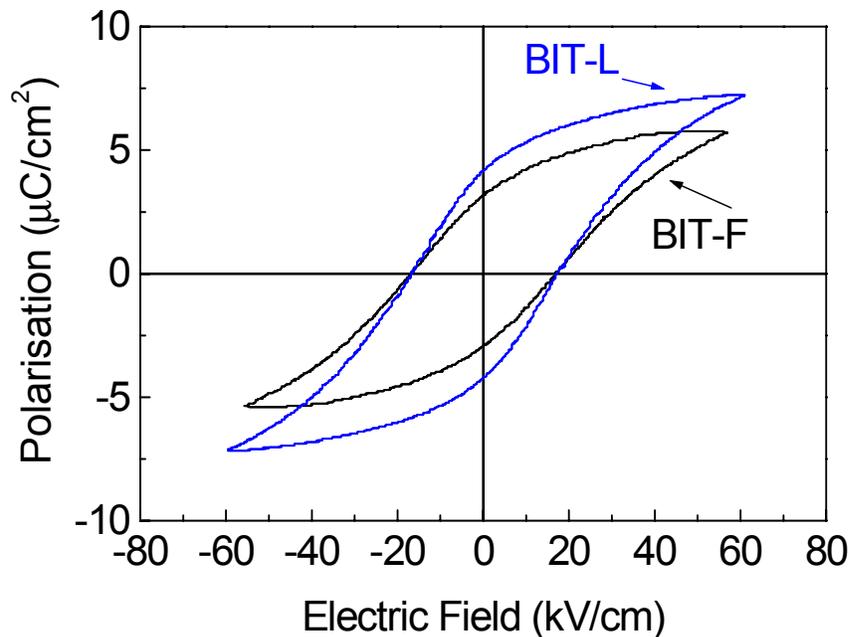


Figura 4.28: Curvas de histerese ferroelétrica das cerâmicas sinterizadas a laser e em forno elétrico. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, com frequência de 10 Hz.

Apesar de existir uma dependência entre polarização e tamanho de grão (Mitoseriu et al., 1996), as variações observadas entre os tamanhos de grão das cerâmicas sinterizadas a laser e em forno elétrico não são suficientes para induzir mudanças na polarização como as verificadas na Fig. 4.28 (Ren et al., 1996). As diferenças observadas entre as duas amostras analisadas deve se relacionar, portanto, à concentração ou distribuição de defeitos no corpo cerâmico sinterizado.

Nagata e colaboradores (2001) estudaram as propriedades ferroelétricas de cerâmicas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ submetidas a tratamento térmico a 400 °C sob fluxo de N_2 com 3% de H_2 , durante intervalos de tempo de 60, 90 e 120 minutos. Estes autores relataram um aumento na condutividade elétrica e na polarização

remanescente das amostras tratadas nesta atmosfera redutora, sugerindo que o tratamento térmico resultaria na criação de vacâncias de oxigênio, com compensação de cargas pela mudança de valência do Ti^{4+} para Ti^{3+} . O aumento na condutividade facilitaria, desta forma, a polarização por cargas espaciais, provocando o aumento da polarização remanescente.

Os resultados observados no presente trabalho para a condutividade elétrica das amostras de $Bi_4Ti_3O_{12}$ indicam que a cerâmica sinterizada a laser possui maior concentração de vacâncias de oxigênio nas regiões de contornos do que a cerâmica sinterizada convencionalmente. Combinando estes resultados às observações de Nagata et al. (2001), pode-se supor que esta maior concentração de vacâncias seja responsável pelo aumento na polarização remanescente observado nas curvas de histerese ferroelétrica da cerâmica sinterizada a laser.

Apesar das evidências apresentadas, deve-se levar em conta que as vacâncias de oxigênio teriam baixa mobilidade à temperatura ambiente. Por outro lado, considerando a anisotropia do material, a diferença observada nos valores de polarização poderiam ser devidas a pequenas diferenças de texturização dos corpos sinterizados.

4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO $Bi_4Ge_3O_{12}$

4.4.1 Transparência

A Figura 4.29 apresenta micrografias de fratura das cerâmicas de germanato de bismuto sinterizadas em forno elétrico (840 °C / 10h) e sob aquecimento a laser (20 W / 30 min). No caso da cerâmica sinterizada a laser, cabe observar que a imagem foi registrada na parte central da pastilha.

Comparando as duas microestruturas da Figura 4.29, pode-se notar a maior eficiência no fechamento de poros e o maior crescimento dos grãos das cerâmicas sinterizadas a laser.

A Figura 4.30 apresenta as fotografias feitas em microscópio óptico de duas cerâmicas de BGO translúcidas, sinterizadas sob as mesmas condições das amostras apresentadas na figura 4.29. Observa-se um maior grau de transparência na amostra processada a laser, o que naturalmente pode ser associado ao melhor fechamento de poros durante a sinterização. Observa-se, no entanto, que a transparência da cerâmica sinterizada a laser é menor nas bordas do que no centro. Este fato resulta da distribuição gaussiana das intensidades no feixe laser, que produz microestruturas semelhantes, mas não idênticas, nas duas regiões.

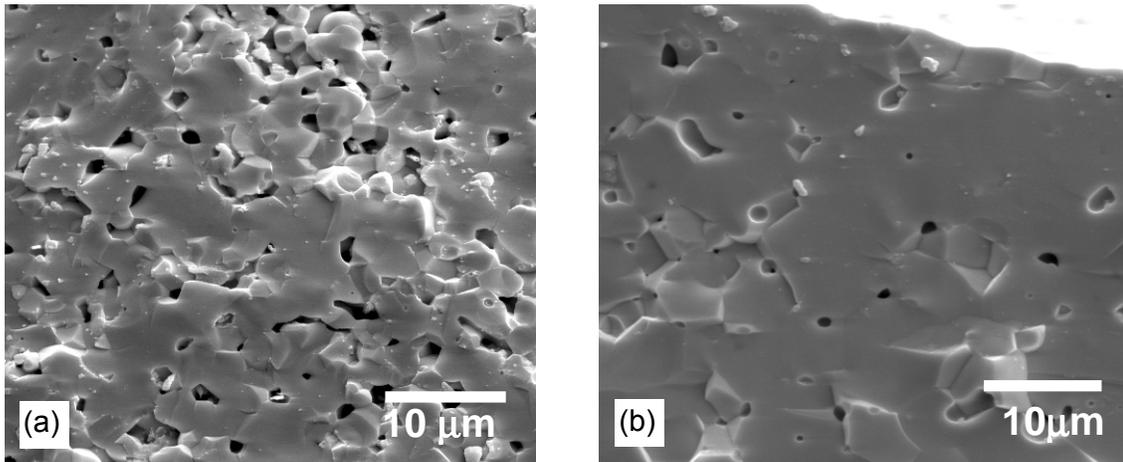


Figura 4.29: Micrografias de fratura das cerâmicas de BGO: (a) sinterizada em forno elétrico (840 °C / 10h); (b) sinterizada a laser (20 W / 30 min).

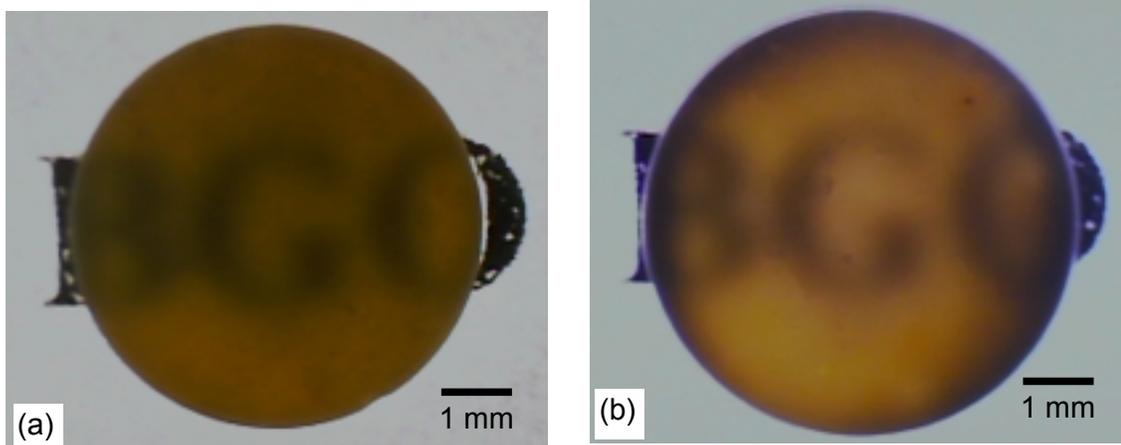


Figura 4.30: Fotografias feitas em microscópio óptico de cerâmicas de BGO: (a) sinterizada em forno elétrico (840 °C / 10h); (b) sinterizada a laser (20 W / 30 min).

A Figura 4.31 ilustra a curva de transmissão óptica das cerâmicas sinterizadas a laser (BGO-L) e em forno convencional (BGO-F). O espectro de transmissão das cerâmicas apresentou bandas em torno de 440 e 700nm, que coincidem com as bandas de absorção da fase $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, observadas separadamente por Oberschmid (1985) e Földvári et al. (1991), respectivamente. Pelos resultados, pode-se perceber que a pureza é um fator crítico para a qualidade óptica e conseqüentemente para a eficiência da cerâmica como candidata a cintilador. A fase $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, em especial, torna-se bastante indesejável, levando-se em conta que a emissão radioluminescente do BGO ocorre em torno de 480 nm (Barnes et al., 1984).

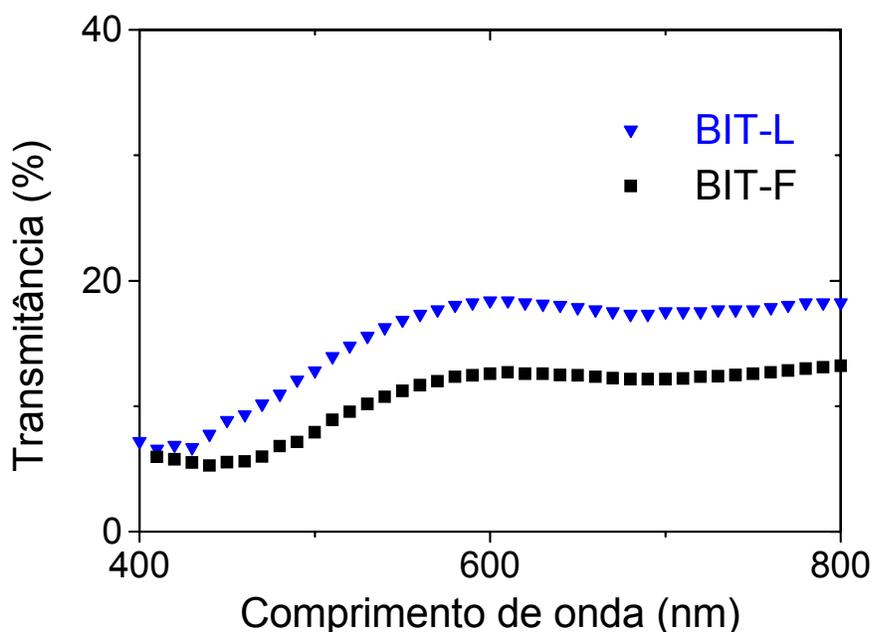


Figura 4.31: Curvas de transmitância das cerâmicas de BGO sinterizada em forno elétrico (BGO-F) e a laser (BGO-L). A espessura de todas as amostras era 400 μm .

Comparando a transmitância para $\lambda > 420$ nm, nota-se uma maior transparência da cerâmica sinterizada a laser, se comparada à convencional. Neste intervalo de comprimentos de onda, existe uma razão aproximadamente constante entre as transmitâncias:

$$T_{BGO-L} = 1.43 T_{BGO-F},$$

o que atesta a eficiência do método de sinterização a laser, que facilitou o fechamento de poros, diminuindo a quantidade de luz espalhada.

4.4.2 Eficiência do cintilador

A figura 4.32 apresenta as curvas RL do BGO sob incidência de partículas β de uma fonte de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, para temperaturas entre 10 K e 400 K. Os valores foram representados como porcentagens da máxima intensidade registrada para o monocristal. Observou-se que a eficiência decresce suavemente entre 10 K e

230 K, e mais pronunciadamente entre 230 K e 400 K, e que as cerâmicas apresentaram menor dependência da eficiência com a temperatura, se comparadas ao monocrystal. A eficiência relativa da cerâmica processada a laser esteve, de uma forma geral, acima daquela observada para a amostra sinterizada em forno elétrico. Comparando as emissões RL das 3 amostras a 300 K, os valores foram 35 %, 17 % e 15 %, respectivamente, para o monocrystal e as cerâmicas sinterizadas a laser e em forno, o que significa dizer que, a esta temperatura, a cerâmica processada a laser atingiu 50 % da eficiência do monocrystal.

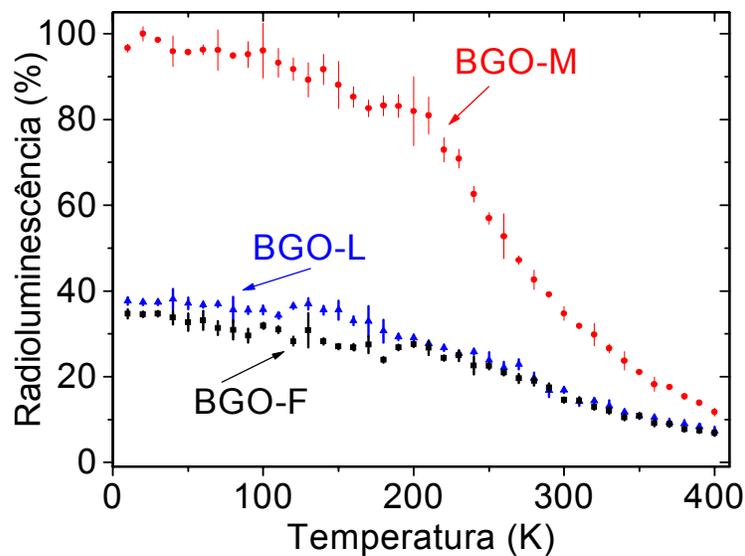
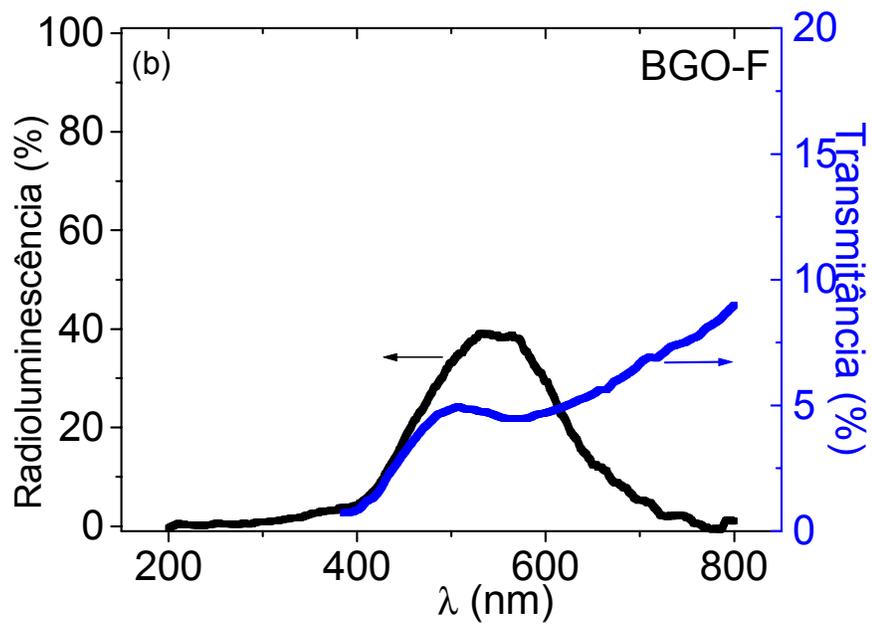
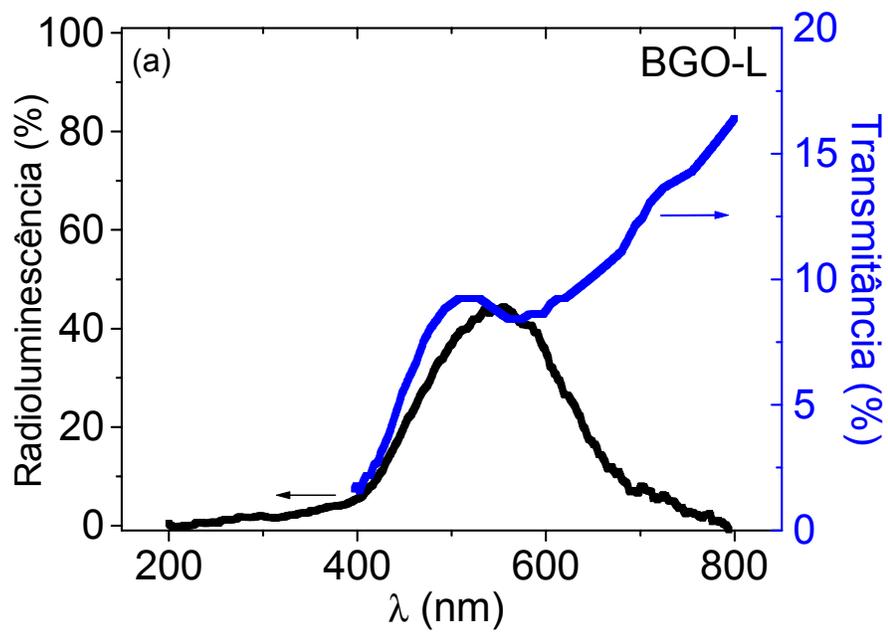


Figura 4.32: Curvas policromáticas de RL das cerâmicas de BGO sinterizadas a laser (BGO-L) e em forno elétrico (BGO-F), e do monocrystal (BGO-M), representadas como porcentagem da máxima intensidade observada para o monocrystal. As amostras eram irradiadas com radiação β do $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ durante a medida.

De acordo com a tabela 2.V, a eficiência do monocrystal de BGO a 300 K é de $9 \cdot 10^3$ fótons/MeV. Usando este valor como referência, a eficiência da cerâmica sinterizada a laser ficou em torno de $4,4 \cdot 10^3$ fótons/MeV e a da convencional, 3,9.

10^3 fótons/MeV. Estes valores são baixos, se comparados, por exemplo, com a eficiência da cerâmica de $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr,Ce}$ ($17 \cdot 10^3$ fótons/MeV), mas são comparáveis ao do cristal de CeF_3 ($4 \cdot 10^3$ fótons/MeV), ou da cerâmica de $\text{BaHfO}_3:\text{Ce}$ ($6 \cdot 10^3$ fótons/MeV), e satisfazem o requisito para uso em calorímetros (> 200 fótons/MeV). Para uso em tomógrafos, a eficiência ainda é baixa, mas os resultados aqui apresentados já são indicativos de que o processamento a laser oferece vantagens no que se refere à eficiência do cintilador.

A dependência entre o espectro RL e a banda de absorção à temperatura ambiente pode ser analisada com o auxílio da Figura 4.33. Comparando os espectros RL das 3 amostras, observou-se um deslocamento no comprimento de onda de máxima emissão das duas cerâmicas, de 480 nm para cerca de 550nm. Esse deslocamento está relacionado à banda de absorção da fase $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, entre 330 nm e 500 nm, mas não impede a aplicação da cerâmica como cintilador, pois os detectores utilizados cobrem a faixa espectral de 200-900 nm. Comparando as intensidades de máxima RL, observa-se uma relação de 44:39 entre as amostras BGO-L e BGO-F, respectivamente.



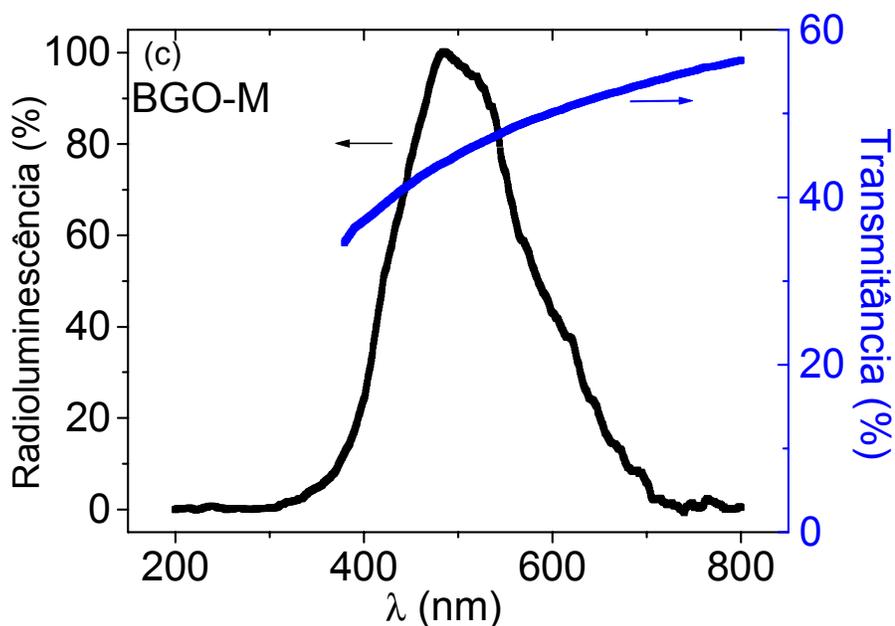


Figura 4.33 Espectros de radioluminescência e transmissão óptica do BGO: (a) cerâmica sinterizada a laser, (b) cerâmica sinterizada em forno elétrico e (c) monocristal. A intensidade da emissão RL é dada em porcentagem, relativa à emissão máxima do monocristal.

A termoluminescência foi uma outra importante ferramenta empregada na determinação do desempenho da cerâmica sinterizada a laser, e dos mecanismos relacionados à sua eficiência como cintilador. As curvas policromáticas e o espectro auxiliaram na avaliação das temperaturas de emissão, densidade de armadilhas, tipo de centros de armadilhamento e luminescência. Os resultados obtidos para o monocristal e para a cerâmica sinterizada em forno elétrico serviram como referência para avaliar a eficiência do processamento a laser.

A figura 4.34 ilustra as curvas policromáticas de emissão TL para todas as amostras estudadas. Picos de emissão em 58 °C e 95 °C (que serão chamados de primeiro e segundo picos) foram observados para as duas cerâmicas e também para a amostra monocristalina. A boa concordância entre as

temperaturas de máximo desses primeiros picos indicou que a natureza dos defeitos é a mesma nas três amostras, e que a sinterização a laser não criou novos centros de armadilhamento no material. A densidade de defeitos na estrutura, no entanto, sofreu mudanças, como se pode notar pelas diferenças entre as intensidades das curvas. Os defeitos mais prováveis na estrutura do $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ consistem em íons substitucionais nos sítios do Bi^{3+} e Ge^{4+} (Lecoq et al., 1991), com compensação de cargas, quando necessária, por vacâncias de Bi^{3+} ou O^{2-} .

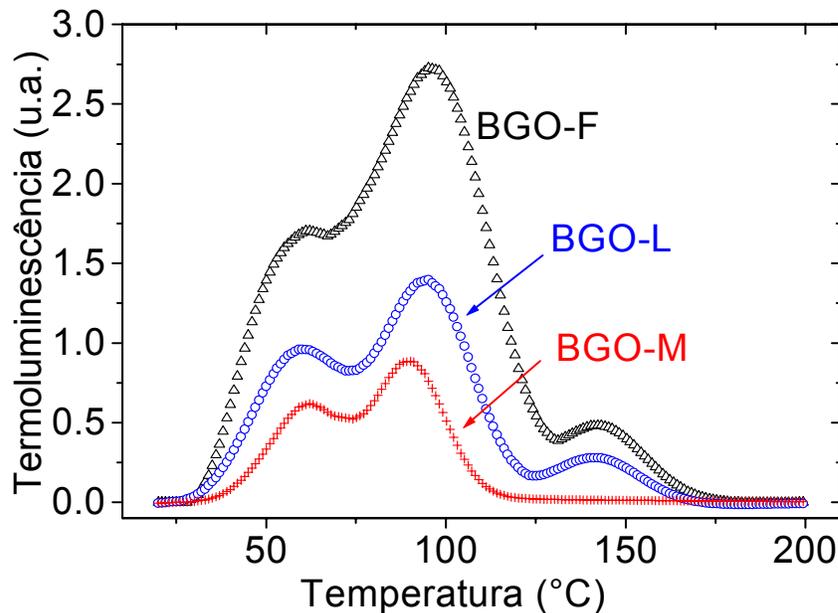


Figura 4.34: Curvas policromáticas de emissão TL das amostras estudadas, sob taxa de aquecimento de $1\text{ }^\circ\text{C/s}$, após irradiação com doses iguais de partículas β .

Um terceiro pico, observado a $140\text{ }^\circ\text{C}$ somente para as cerâmicas, deve-se à fase $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, já detectada nas caracterizações por DTA (Fig. 4.5), XRD (Fig. 4.7 e Tabela 4.1) e AO (Fig. 4.33), e por outros pesquisadores (Sangeeta et al., 1992; Lecoq et al. 1991). É interessante notar que, por se tratar de uma fração bastante reduzida (1-2 %), esta fase espúria nem sempre era detectada nas medidas de XRD. Os primeiros indícios de sua presença, neste estudo, surgiram

das medidas de termoluminescência, que é uma técnica sensível a concentrações de algumas partes por milhão.

A densidade de centros de armadilhamento está diretamente ligada à área sob a curva TL. Integrando as curvas observadas na Figura 4.31, e normalizando-se os valores obtidos, foi obtida uma relação de 1:2:4 entre as áreas, para monocristal e cerâmicas sinterizadas a laser e em forno elétrico, respectivamente. A relação entre as intensidades dos picos ficou em 1:1,6:3. A maior densidade de defeitos na estrutura da cerâmica convencional deve-se ao longo tempo de sinterização em forno elétrico. Por outro lado, a reduzida escala de tempo e as temperaturas menores, registradas durante a sinterização a laser, resultaram em cerâmicas com menor densidade de defeitos e com um desempenho mais próximo ao do monocristal.

Fazendo-se uma correlação entre as intensidades TL e RL das amostras cerâmicas, observou-se que a redução de 50 % na área sob os picos TL não foi acompanhada de aumento proporcional na eficiência RL, o que poderia ser explicado pela existência de processos não radiativos de decaimento. Para confirmar esta hipótese, seria necessário monitorar as taxas de decaimento não radiativo, simultâneas às emissões TL e RL.

A Figura 4.35 apresenta os espectros de emissão TL das cerâmicas de BGO, medidos à temperatura de cada pico observado. Além da evidente diferença nas intensidades, observa-se que o centro de luminescência é o mesmo para os três picos, nas duas amostras observadas. Suas posições espectrais estão em boa concordância com as observadas para o monocristal de BGO (Lecoq et al., 1991). As bandas de emissão TL estão deslocadas para valores de λ maiores, em relação à banda RL, o que pode estar relacionado à existência de

níveis vibracionais no centro de emissão, com tempos de decaimento superiores ao tempo de vida primário do material.

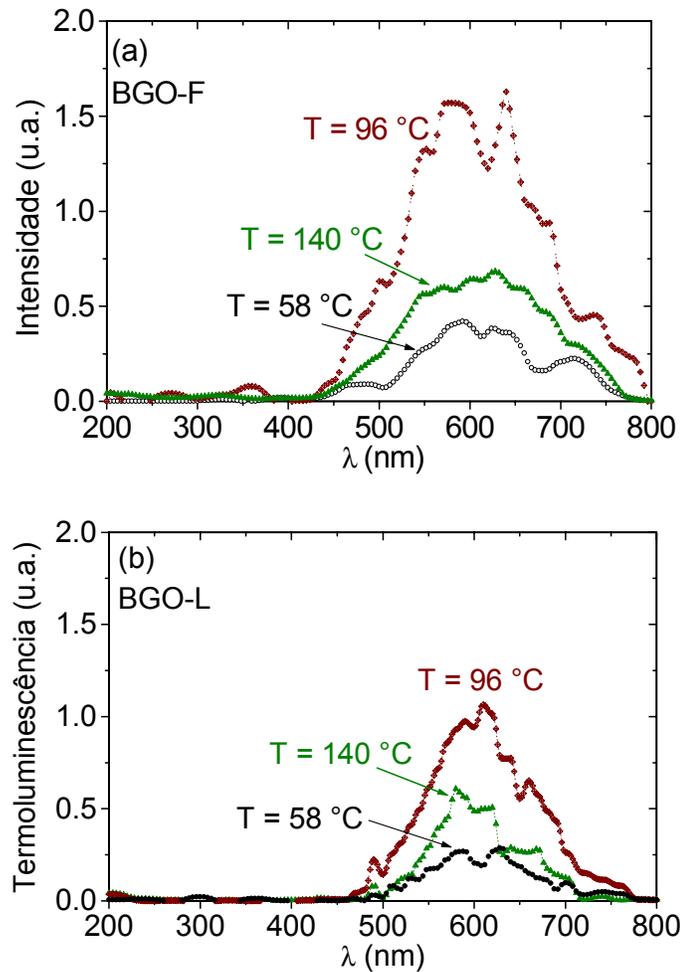


Figura 4.35: Espectros TL do $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ irradiado com luz UV, medidos à temperatura dos picos de emissão: (a) cerâmica convencional (BGO-F); (b) cerâmica sinterizada a laser (BGO-L).

4.4.3 Dano por radiação

O dano por radiação é a redução da eficiência do cintilador sob incidência de doses muito elevadas de radiação. Lecoq et al. (1991), estudando o dano por radiação γ em cristais de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, associaram o efeito à banda de absorção óptica na região de cintilação. Segundo estes autores, a energia necessária para a criação de centros de cor é certamente muito pequena (3.6 eV)

para criar defeitos na estrutura cristalina, sendo mais provável que o efeito da radiação seja liberar cargas aprisionadas em armadilhas profundas, criadas por efeito de impurezas e defeitos que já existiam no material. Este argumento é coerente com a saturação da termoluminescência, observada na figura 4.36a para cerâmicas de BGO irradiadas com doses crescentes de radiação UV. A saturação estaria relacionada à limitação na quantidade de defeitos.

Georgii et al. (1998) confirmam este argumento para radiação eletromagnética ($E \sim 1.3$ MeV), sugerindo porém um mecanismo diferente para radiação de partículas ($E \sim 33-87$ MeV), as quais causam menor dano ao cintilador. Segundo estes autores, a radiação por elétrons ou prótons tem energia suficiente para produzir vacâncias na estrutura cristalina, porém com menor rendimento, pois são necessários cerca de 350 eV de radiação β para criar uma vacância, enquanto 1 MeV de radiação γ cria cerca de 10^6 centros de cor. A hipótese de radiação β criando vacâncias parece estar de acordo com os resultados do presente trabalho. A figura 4.36b ilustra um aumento contínuo na intensidade TL das cerâmicas BGO com a dose de radiação β , o que poderia ser explicado pela criação de um número cada vez maior de vacâncias na rede. No presente trabalho, não foi possível comparar o dano por UV e β para doses iguais, uma vez que a taxa de dose da luz UV não era conhecida.

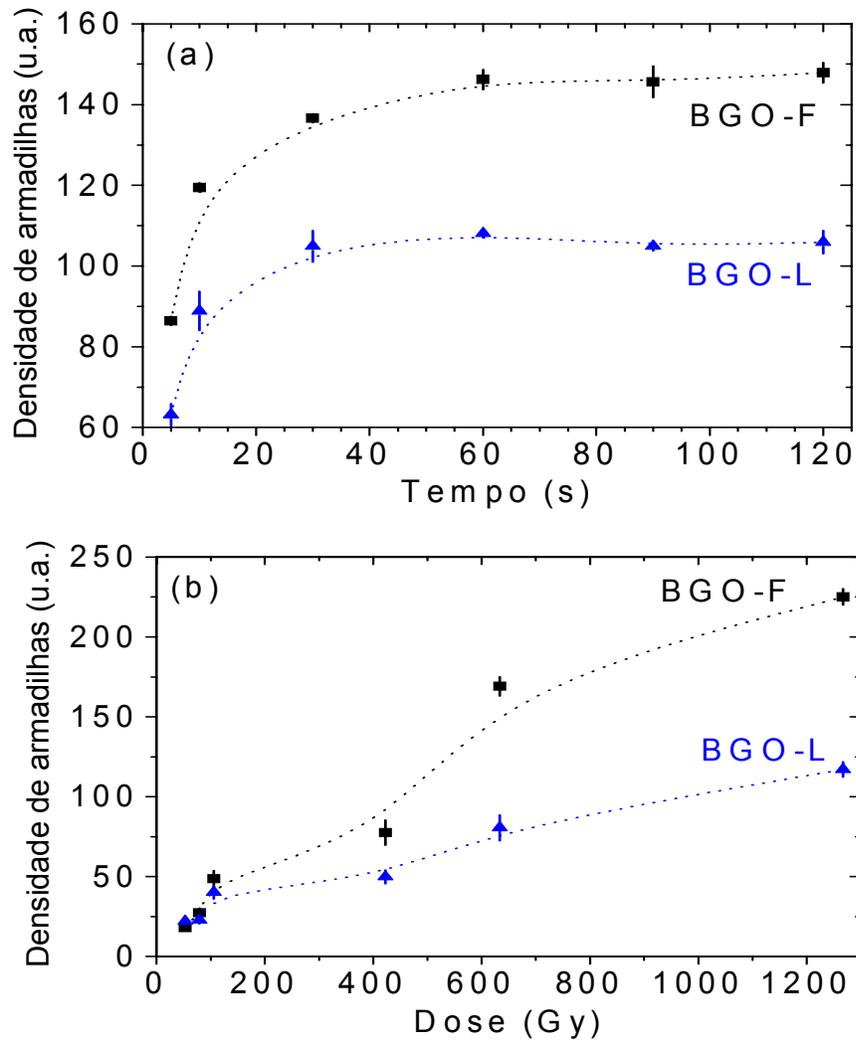


Figura 4.36: Estudo comparativo da densidade de armadilhas criadas por altas doses de radiação, para cerâmicas de BGO sinterizadas a laser e em forno elétrico. (a) Dependência da área sob a curva de emissão TL com o tempo de irradiação com luz UV. (b) Dependência da área sob a curva de emissão TL com a dose de radiação β .

A cerâmica sinterizada a laser apresentou uma menor quantidade de novas armadilhas formadas em função da dose de UV ou β recebida. Esta diferença, no entanto, não resultou em redução do dano por radiação, como se pode ver na Figura 4.37. Esta figura apresenta a dependência da emissão RL com a dose de radiação β recebida pelas amostras. Comparando as duas cerâmicas, observou-se que a cerâmica sinterizada a laser apresentou um dano igual ao da cerâmica

convencional até 1600 Gy. O decréscimo da intensidade de cintilação do monocrystal foi de 11% após uma dose de aproximadamente 2000 Gy (2.10^3 J/kg = 2.10^5 rads), e manteve-se constante para doses maiores. Nas cerâmicas, esse decréscimo ocorreu com maior intensidade, e a partir de doses menores. Após uma dose de 800Gy, as cerâmicas apresentaram dano em torno de 37 %. Georgii et al. observaram que o dano pode ser revertido por tratamento térmico em 750 °C por duas horas. À temperatura ambiente, no entanto, a recuperação do rendimento fica em torno de 60-80 %, decorridas cerca de 100 h após a irradiação.

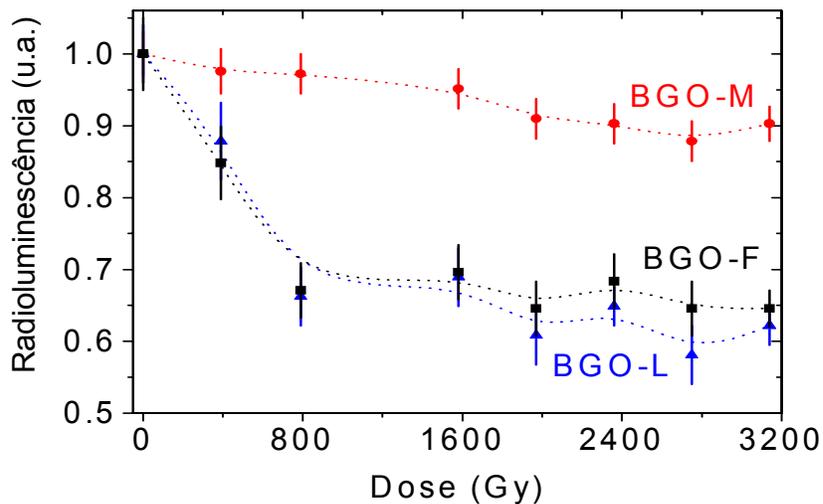


Figura 4.37. a) Intensidade RL policromática do BGO em função da dose de radiação β do $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, medida à temperatura ambiente para o monocrystal e para as cerâmicas sinterizada a laser e convencional.

A dopagem do BGO com Eu (Georgii et al., 1998) e Ce (Harada et al, 2001) reduz o dano, mas no caso do Ce também reduz a eficiência do cintilador. Os resultados obtidos no presente trabalho, mais as vantagens de boa homogeneização e facilidade de processamento, são fatores que motivam uma investigação mais detalhada sobre a influência dos aditivos no desempenho dos cintiladores $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Medidas de RL não são relatadas na literatura, mas

Raymond & Townsend (2000) estudaram os picos TL do BGO monocristalino dopado com diversas terras raras, verificando baixas concentrações de armadilhas no BGO:Gd e o BGO:Dy a baixas temperaturas. O interesse de estudar a TL no intervalo de temperaturas abaixo da ambiente é justificado por Silva (2003), que calculou os tempos de vida dos picos TL do BGO entre 10 K e 300 K, e os associou ao *afterglow*, com tempos de vida da ordem de 10^{-3} s à temperatura ambiente.

A Tabela 4.IX faz um sumário das propriedades mais relevantes da cerâmica de BGO sinterizada a laser, do ponto de vista de sua aplicação.

Tabela 4.IX Principais características das cerâmicas de $Bi_4Ge_3O_{12}$ sinterizadas a laser (BGO-L) comparadas ao monocristal e à cerâmica sinterizada em forno elétrico.

Amostra	Absorção óptica (relativa)	Eficiência (10^3 fótons/MeV)	Densidade relativa de armadilhas	Dano por radiação (dose=3200Gy)
BGO-M	1	9	1	10 %
BGO-L	6	4.4	2	38 %
BGO-F	7.5	3.9	4	36%

De um modo geral, pode-se afirmar que a sinterização a laser melhorou as propriedades da cerâmica. No entanto, existem diversos fatores que podem contribuir para um desempenho ainda melhor, entre os quais podem ser citados: a produção de amostras livres da fase $Bi_{12}Ge_1O_{20}$, a homogeneização do feixe laser durante a sinterização, um melhor entendimento da fração de processos não-radiativos que ocorrem nas duas cerâmicas, e o estudo de cerâmicas dopadas.

5 Conclusões

Neste capítulo é apresentada a discussão final dos resultados obtidos, enfocando a relevância, vantagens e desvantagens do procedimento de sinterização a laser. Discutem-se também as informações obtidas em relação às propriedades mais relevantes dos materiais estudados, que são importantes para entender seu comportamento característico e também possibilitam um melhor controle das propriedades da cerâmica produzida.

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento de uma metodologia para a sinterização a laser alcançou pleno êxito no presente trabalho. Os principais agentes causadores de dano (taxa de aquecimento e gradiente de temperatura excessivos) foram determinados, e estabeleceram-se as condições experimentais para a produção de cerâmicas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ densas e livres de falhas microestruturais.

A combinação de pré-aquecimento e programa de irradiação possibilitou o controle sobre os gradientes de temperatura e taxas de aquecimento. Taxas de até $58\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ foram empregadas, caracterizando a grande rapidez do processo. Os gradientes térmicos no corpo cerâmico foram reduzidos, mas não eliminados, e surgem na direção axial devido à baixa penetração da radiação do laser, e na direção radial devido à distribuição gaussiana de potências no perfil do feixe.

Os corpos cerâmicos de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) sinterizados a laser atingiram altas densidades ($99 \pm 1\%$ para o BIT e $98 \pm 1\%$ para o BGO), em intervalos de tempo reduzidos. O BIT, com maior condutividade térmica efetiva, sofreu retração maior do que o BGO na fase intermediária de sinterização, e precisou de menor tempo de patamar para alcançar alta densidade. O tamanho de grão do corpo sinterizado a laser foi igual ou menor do que o da referência, e em ambos os casos, o crescimento durante a sinterização a laser ocorreu mais acentuadamente na fase intermediária e início da fase final da sinterização.

Os parâmetros cinéticos de sinterização das cerâmicas de BIT e BGO, em forno elétrico e a laser, são também contribuições inéditas do trabalho. A comparação entre o processamento a laser e o convencional, em cada uma das

três etapas da sinterização, revelou as diferenças e semelhanças no comportamento dos materiais durante cada etapa do procedimento.

O principal mecanismo determinado na sinterização do BGO foi o de difusão por fluxo viscoso, independente do tipo de sinterização empregada. As energias de ativação para sinterização a laser deste material foram inferiores às observadas no processamento convencional.

Os resultados obtidos para o BIT, no entanto, apresentaram diferenças mais marcantes entre os dois procedimentos de sinterização. As energias de ativação nas etapas inicial e intermediária foram inferiores, mas na etapa final foi superior à do processo convencional. O mecanismo de sinterização por difusão volumétrica foi o mesmo na etapa intermediária, mas na etapa final da sinterização a laser determinou-se um mecanismo de difusão superficial, diferente da difusão volumétrica determinada para sinterização convencional.

Comparando o BIT com o BGO, observou-se que a razão entre as energias de ativação dos dois materiais no estágio inicial do processamento a laser é comparável à do estágio intermediário do processamento convencional, o que foi interpretado como um adiantamento nos estágios da sinterização, provocado por efeito da irradiação a laser.

O estudo das cerâmicas de BIT por espectroscopia de impedância confirmou resultados da literatura para amostras monocristalinas, e determinou a presença de três semicírculos no diagrama complexo dos corpos cerâmicos. Este estudo contribuiu para definir a origem de cada um destes arcos e sua energia de ativação, e definiu as particularidades do comportamento elétrico dos corpos cerâmicos sinterizados a laser.

Numerando os três semicírculos pela ordem de frequência em que são observados no diagrama impedâncias, o primeiro está associado aos contornos de grãos, o segundo tem origem nas interfaces entre as camadas monocristalinas que se formam no interior de cada grão, e o terceiro está associado ao interior destas camadas (*bulk*).

A diferença entre as condutividades elétricas das amostras sinterizadas pelos dois processos foi interpretada com base no tamanho dos grãos e na quantidade e distribuição dos defeitos gerados no processo de sinterização, fatores que provocaram efeitos opostos na condutividade elétrica. Por um lado, o menor tamanho de grãos dos corpos cerâmicos sinterizadas a laser contribuiu para o aumento na resistividade elétrica dos contornos de grão e contornos entre camadas. Por outro lado, a maior concentração de defeitos nestas regiões colaborou para a redução de sua resistividade. Os resultados apresentados neste trabalho estão consistentes com a hipótese de que o processo de condução elétrica no BIT está ligado ao movimento de vacâncias de oxigênio. O maior valor de permissividade relativa do BIT sinterizado a laser, principalmente no intervalo de frequências correspondente à resposta elétrica das regiões de contorno, foi atribuído à presença de vacâncias de oxigênio em maior concentração nestas regiões, e também ao tamanho reduzido de grão. Comparando nossos resultados com os da literatura, concluímos que o maior valor de polarização remanescente da cerâmica sinterizada a laser pode ser devido à maior densidade de vacâncias de oxigênio, ou devido a pequenas variações no grau de texturização dos corpos sinterizados.

Em relação às cerâmicas de BGO, acreditamos que os resultados aqui apresentados tenham sido o primeiro passo na viabilização de seu emprego em

dispositivos cintiladores, haja vista o melhor fechamento de poros durante a sinterização a laser, o que levou a uma absorção óptica 20 % menor do que a da cerâmica convencional. No entanto, a formação da fase $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ durante o processo de síntese dos pós prejudicou bastante a qualidade dos resultados.

A eficiência dos cintiladores sinterizados a laser ainda é insuficiente para uso em Física Médica, mas já é superior à do cristal de CeF_3 , que também é candidato para uso em Física de altas energias. Verificou-se ainda que a sinterização a laser não cria novos centros de armadilhamento, e resulta em menor densidade de defeitos na estrutura do BGO. A formação de centros de cor devida a altas doses de radiação UV ou β também foi menor nas cerâmicas sinterizadas a laser. A natureza dos defeitos formados (centros de armadilhamento) ainda precisa ser melhor elucidada. Acima da temperatura ambiente, o material apresenta pelo menos dois picos TL, o que sugere dois tipos de defeitos, ou defeitos com duas vizinhanças diferentes.

Houve aumento na eficiência dos cintiladores, resultantes do procedimento de sinterização a laser, porém este aumento não foi proporcional à redução da concentração de armadilhas. Este fato pode indicar a existência de processos não-radiativos no decaimento dos centros luminescentes, o que precisa ser melhor investigado por outras técnicas experimentais. A dopagem do material, pouco explorada até o momento e bastante comum em outros cintiladores, é um caminho possível para a melhoria de sua eficiência. Associada à sinterização a laser, a redução dos processos não radiativos certamente irá contribuir para um melhor desempenho dos cintiladores cerâmicos de germanato de bismuto.

Mais do que uma possível economia com a redução do tempo de processamento, a sinterização a laser apresentou vantagens por produzir

cerâmicas com características próprias. Se por um lado a taxa de aumento de potência deve ser controlada para evitar danos à microestrutura, por outro, o rápido aumento de potência aumenta o efeito dos processos descritos acima. É preciso encontrar um ponto de equilíbrio para cada material. Para compostos contendo espécies voláteis, o aquecimento rápido, o período de sinterização mais curto e a menor temperatura de sinterização trazem vantagem considerável por evitar variação de composição durante o aquecimento a temperaturas elevadas.

5.2 CONCLUSÕES

A metodologia desenvolvida para a sinterização a laser mostrou-se eficiente em produzir corpos cerâmicos com alta densidade, baixo dano microestrutural e heterogeneidade controlada. As energias de ativação determinadas para a sinterização a laser refletiram o fato de que o processo é mais rápido e mais eficiente do que a sinterização convencional. No titanato de bismuto, a sinterização a laser modificou a distribuição de defeitos, mas não modificou os mecanismos de condução elétrica dominantes. As alterações provocadas pelo processamento a laser neste material foram: menor condutividade elétrica do *bulk*, maior permissividade relativa dos contornos e maior polarização remanescente, quando comparado com a cerâmica sinterizada em forno elétrico. Para o germanato de bismuto, a sinterização a laser resultou em cerâmicas com maior grau de transparência, melhor eficiência radioluminescente e curvas de emissão termoluminescente semelhantes às do monocristal. O dano por radiação registrado foi aproximadamente o mesmo na cerâmica sinterizada a laser e na convencional.

The image features a large, stylized number '6' on the left, rendered in a light green color with a grid pattern. To its right, the title 'Futuros trabalhos' is written in a black, sans-serif font. A horizontal grey bar with a gradient effect extends from the base of the '6' across the page.

6 Futuros trabalhos

Este capítulo discute a continuidade do presente estudo, e divide as propostas de futuros trabalhos em diversas linhas, distintas mas não independentes: a sinterização a laser, que deverá ser aperfeiçoada e testada em outros materiais, a introdução de novas variáveis na preparação e sinterização do dois materiais estudados, e o uso de outras técnicas de caracterização para melhor esclarecer as propriedades dos materiais estudados.

A preparação desta Tese envolveu diversos aspectos relacionados ao processamento, caracterização e aplicações de cerâmicas. Muitas questões novas surgiram no decorrer do trabalho, de modo que, em sua continuidade, muitos caminhos deverão ser seguidos. Algumas das propostas que serão aqui discutidas já estão em fase de execução, e já envolvem pesquisadores de várias instituições.

Um dos efeitos colaterais da sinterização a laser é a texturização. Ela foi observada em algumas situações, mas não em todas, e no entanto não foi estudada sistematicamente. O entendimento dos aspectos físicos envolvidos na texturização a laser possibilitará o controle do processo. No caso do BIT, que é altamente anisotrópico, a texturização a laser trará grandes avanços para o seu desempenho como sensor piezoelétrico.

A homogeneidade do feixe, atualmente gaussiano, eliminará as diferenças microestruturais entre centro e borda da cerâmica, melhorando a transparência e a eficiência do BGO como cintilador, e facilitando a sinterização de materiais com baixa condutividade térmica. Para homogeneizar o feixe, no entanto, é necessário selecionar e expandir apenas a sua parte central, o que requer um equipamento com potência maior do que a usada até o momento, com limite de 30 W.

Novos materiais deverão ser testados. Materiais com temperaturas de sinterização muito elevadas, dificilmente conseguidas em forno elétrico, materiais para os quais o tamanho de grão pequeno seja condição fundamental e materiais com elementos voláteis, para os quais a reduzida escala de tempo na sinterização é uma característica favorável. Uma câmara para sinterização a laser com atmosfera controlada já se encontra em fase de preparação. No caso dos materiais usados neste trabalho, atmosferas oxidantes deverão reduzir a

densidade de defeitos, melhorando suas características de resistividade (BIT) e eficiência de cintilação (BGO).

Em relação ao processamento, deverão ser testadas rotas que produzam menores tamanhos de partícula, como o processo Pechini e a síntese por combustão. A síntese por combustão do BIT, de fato, já foi realizada com sucesso, fornecendo pós com tamanho médio de partícula da ordem de 100 nm. No caso particular do $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, deverão ser testadas alternativas que evitem a formação da fase $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, o que pode ser tentado pela adição de pequenos excessos de GeO_2 , ou tratamento em atmosfera de O_2 . A adição de terras raras, também é uma alternativa possível para o melhor desempenho do cintilador, principalmente se forem detectados processos não radiativos de decaimento. A presença do elemento terra rara pode favorecer a transferência de energia, seguida de emissão radiativa, como ocorre em outros cintiladores.

Em relação às propriedades físicas dos materiais estudados, o foco deste trabalho foi um estudo comparativo das cerâmicas sinterizadas segundo dois procedimentos diferentes. Existem, no entanto, hipóteses a serem confirmadas em relação aos mecanismos de condução elétrica do BIT e de decaimento não radiativo do BGO.

No caso do BIT, medidas de impedância com pressão parcial controlada de O_2 já estão em fase de execução, em parceria com pesquisadores do IPEN, e poderão confirmar o tipo de condução (iônica ou eletrônica), em que região do material elas ocorrem (perovskitas ou camadas de Bi_2O_2) e esclarecer o papel do oxigênio e outros defeitos neste processo. O modelo *Brick-Layer*, bastante usado no estudo de cerâmicas e adotado no presente trabalho, foi bastante útil pela sua clareza na comparação das amostras em questão. Este modelo, porém, possui

limitações no que concerne ao estudo de heterogeneidades estruturais do material. Entendendo estas limitações, as propriedades elétricas do BIT deverão ser analisadas do ponto de vista de modelos físicos mais realísticos, o que já está sendo feito em nosso grupo, em parceria com pesquisadores do Grupo de Polímeros do IFSC.

No caso do BGO, serão necessárias técnicas de monitoramento de processos não-radiativos, como por exemplo as técnicas de fotoacústica e fotocondutividade, combinadas à radioluminescência, para fornecer uma visão mais clara dos processos de decaimento e dos procedimentos que poderiam melhorar a eficiência das cerâmicas. As medidas de tempo de vida e intensidade do *afterglow* também não foram apresentadas neste trabalho, mas já se encontram em andamento e fazem parte de um trabalho de colaboração entre pesquisadores da Universidade de São Paulo e da Universidade Federal de Sergipe.

Anexo A: O modelo de Debye

O conceito de dipolos gerando polarização foi introduzido pela primeira vez por Debye em 1929. O modelo de Debye considera a reorientação de dipolos não-interagentes em um meio puramente viscoso sem força elástica de restauração.

Quando um campo elétrico E é aplicado a um material isolante, a polarização resultante P pode ser classificada em duas partes, de acordo com o tempo de resposta:

1. Uma polarização quase instantânea devido ao deslocamento dos elétrons em relação ao núcleo, o que define a constante dielétrica em altas frequências

$$\varepsilon_{\infty} - 1 = \frac{P_{\infty}}{E \varepsilon_0} \quad (\text{A.1})$$

2. Uma polarização $P(t)$ dependente do tempo, devida à orientação de dipolos no campo elétrico. Se o campo é aplicado por um tempo infinitamente longo, a polarização total resultante P_s define a constante dielétrica estática ε_s :

$$\varepsilon_s - 1 = \frac{P_s}{E \varepsilon_0} \quad (\text{A.2})$$

$$P_s = P_{\infty} + P \quad (t = \infty) \quad (\text{A.3})$$

Assumindo que exista apenas um tempo de relaxação τ , ou seja, que $P(t)$ seja governado por uma cinética de primeira ordem, a taxa com que P se aproxima de P_s será proporcional à diferença entre eles.

$$\tau \frac{dP}{dt} = P_s - P \quad (\text{A.4})$$

A Figura A.1 ilustra esta situação para uma tensão aplicada $V_0(t)$, constante a partir do instante $t = 0$. A solução da equação (A.4) para um campo periódico

$E^*(\omega, t) = E_0 e^{i\omega t}$ é:

$$P^*(\omega, t) = \frac{1}{4\pi} \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} E_0 e^{i\omega t} \quad (\text{A.5})$$

onde o asterisco indica que a função é complexa. Podemos então definir uma constante dielétrica complexa:

$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty = 4\pi \frac{P^*(\omega, t)}{E^*(\omega, t)} \quad (\text{A.6})$$

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (\text{A.7})$$

onde $\epsilon^*(\omega)$ pode ser escrita como $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$, e portanto pode ser separada em suas componentes real e imaginária:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (\text{A.8})$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \omega\tau \quad (\text{A.9})$$

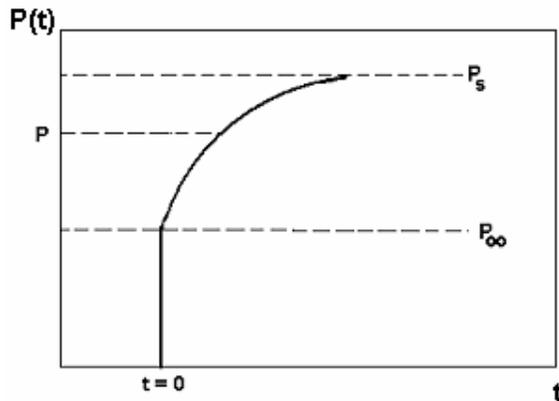


Figura A.1: Dependência temporal da polarização P em um dielétrico após a aplicação de um campo elétrico em $t = 0$ (McDonald, 1987).

As equações (A.8) e (A.9), conhecidas como relações de dispersão de Debye, têm sido o modelo básico de relaxação dielétrica desde que foram propostas. As representações usuais de ϵ'' e ϵ' (no plano complexo e em função da frequência) são apresentadas na Figura A.2. A representação no plano complexo (Fig. A.2a) resulta em um semicírculo centrado no ponto $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/2$, no eixo das abscissas. Representada em função da frequência, a parte real da permissividade apresenta um degrau que corresponde a $\Delta\epsilon' = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ e um ponto de inflexão na frequência de relaxação $\omega_0 = 1/\tau$. Esta inflexão é acompanhada por um pico no fator de perda ϵ'' .

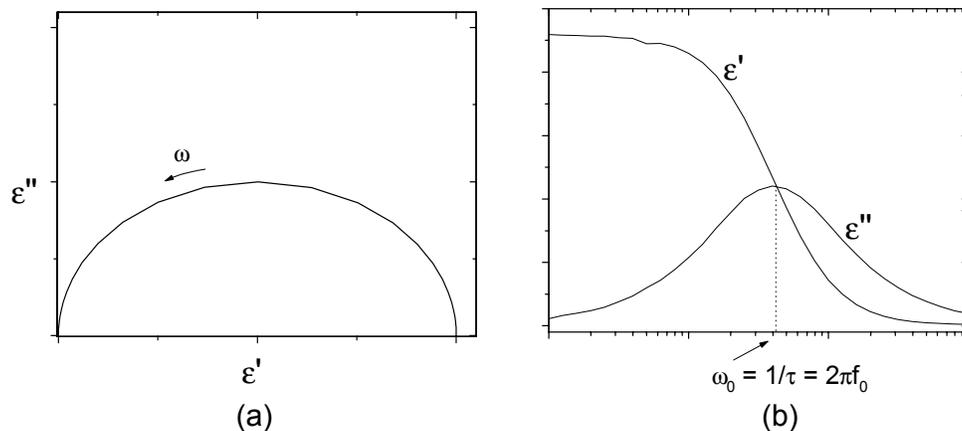


Figura A.2: a) Diagrama de ϵ'' versus ϵ' no plano complexo; b) Partes real e imaginária da permissividade em função da frequência.

Na prática, no entanto, são poucos os sistemas que obedecem exatamente às equações de Debye. Frequentemente, observa-se uma depressão no arco da figura (A.2a) e um alargamento no pico de relaxação apresentado na figura (A.2b), provocado por uma distribuição nos valores de energia de ativação e constante de tempo característica do processo de relaxação. Cole & Cole (1941) propuseram uma função empírica para representar este desvio, descrevendo o comportamento da permissividade dielétrica através da expressão:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\psi} \quad (\text{A.10})$$

onde o fator ψ está diretamente ligado à descentralização do semicírculo e à largura da distribuição dos tempos de relaxação.

Outra situação que leva a um desvio em relação à teoria de Debye é a presença de condutividade, $\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$, que implica em um termo adicional na equação (A.10):

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\psi} - j \frac{\sigma^*}{\omega} \quad (\text{A.11})$$

Neste caso, o campo elétrico age no sólido não somente pela reorientação dipolar, mas também pelo deslocamento dos portadores de carga, e o grau de localização destes portadores ganha importância. Em um material ferroelétrico, além do vetor de polarização espontânea, participam também da polarização as cargas espaciais (portadores localizados nos contornos de grão de materiais policristalinos) e os *polarons* (portadores armadilhados em poços de potencial, que provocam deformações locais na rede), que agem como dipolos sob um campo ac. Por outro lado, o movimento de elétrons, buracos ou íons através dos defeitos (*hopping*) contribui significativamente com a componente condutiva em um largo intervalo de frequências, e é termicamente ativado. Em particular, o movimento iônico é mais favorecido a temperaturas elevadas (Elissalde & Ravez, 2001).

Enquanto a resposta dipolar leva ao pico de perda observado na Figura A.2b, o material que possui componente condutiva pode deixar de apresentar este pico, e passar a exibir um comportamento decrescente de ε'' com a frequência.

Segundo Jonscher (1978), este comportamento segue uma dependência universal, do tipo:

$$\varepsilon''(\omega) \propto \omega^{m-1} \quad (\text{A.12})$$

onde m depende do mecanismo dominante no material, sendo que $m < 1$. Como consequência fundamental das relações de Kramers-Kronig, que estabelecem uma dependência entre as partes real e imaginária de um número complexo (Daniel, 1967), as partes real e imaginária da permissividade dielétrica possuirão a mesma dependência com a frequência, de modo que:

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty \propto \varepsilon''(\omega) \propto \omega^{m-1} \quad (\text{A.13})$$

A Figura A.3 ilustra esta situação, onde se observa uma forte dispersão das componentes ε' e ε'' em baixas frequências, em um claro desvio do comportamento previsto por Debye.

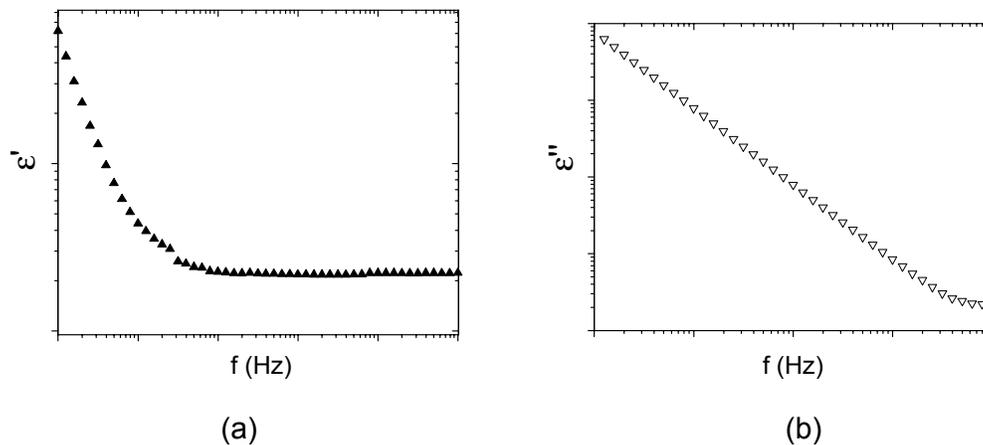


Figura A.3: (a) Permissividade relativa ε' , e (b) fator de perda, ε'' em função da frequência, de um monocristal de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ a 750°C (Macedo et al., 2002).

Materiais que possuem tanto mecanismos de orientação dipolar quanto condutivos poderão apresentar ambos os comportamentos descritos acima, dependendo do mecanismo dominante na faixa de temperatura e/ou frequência investigada. Nestes casos, as relaxações do material são melhor caracterizadas

através de sua impedância Z^* , que se relaciona com a permissividade através da expressão $Z^* = \frac{1}{i\omega C_0 \epsilon^*}$, onde C_0 é a capacitância da célula de medida. O formalismo de Z^* é particularmente conveniente para cerâmicas, por permitir a separação das contribuições das regiões intra e inter-grãos, e o uso de circuitos equivalentes simples para representar estas regiões.

Anexo B: Impedância de um circuito RC paralelo

Na representação dos dados de impedância por circuitos equivalentes, uma das associações mais simples e mais empregadas consiste em um capacitor C ligado em paralelo a um resistor de resistência R. A figura B.1 apresenta este circuito.

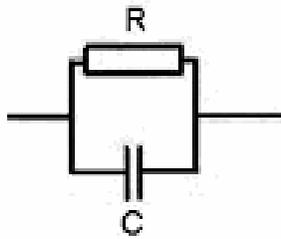


Figura B.1: Associação em série de um resistor R e um capacitor C

Quando submetido a uma voltagem V que varia com o tempo, o sistema responderá com uma corrente que também varia com o tempo. Esta corrente será a soma das correntes individuais nos elementos R e C:

$$I(t) = I_C(t) + I_R(t) \quad (\text{B.1})$$

Considerando que a tensão aplicada seja do tipo

$$V^*(\omega, t) = V_0 e^{i\omega t} \quad (\text{B.2})$$

a componente resistiva da corrente será dada pela lei de Ohm:

$$I^*_R(t) = \frac{V^*(t)}{R} = \frac{V_0}{R} e^{i\omega t} \quad (\text{B.3})$$

e a componente capacitiva será:

$$I^*_C(t) = C \frac{dV^*(t)}{dt} \quad (\text{B.4})$$

onde foram usadas as relações $Q = CV$ e $I = dQ/dt$, e considerou-se $dC/dt = 0$.

Substituindo (B.2) em (B.4), tem-se:

$$I^*_C(t) = C \frac{d}{dt}(V_0 e^{i\omega t}) = i\omega CV^*(t) \quad (B.5)$$

Pelas relações (B.3) e (B.5) observa-se que a corrente resistiva está em fase com a tensão aplicada, enquanto a corrente capacitiva encontra-se defasada de 90° em relação a $V(t)$. Somando as componentes capacitiva e resistiva da corrente, tem-se:

$$I^*(t) = \frac{V^*(t)}{R} + i\omega CV^*(t) \quad (B.6)$$

Em um sistema conservativo, a corrente e a tensão estariam defasadas de 90° . Na expressão (B.6), no entanto, a componente resistiva faz com que o ângulo entre $I(t)$ e $V(t)$ passe a ser $90^\circ - \delta$ (ver Fig. B.2). O ângulo δ representa a dissipação de energia elétrica sob a forma de calor, e é geralmente representado pela sua tangente, conhecida como tangente de perda.

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{|I_R|}{|I_C|} = \frac{1}{\omega RC} \quad (B.7)$$

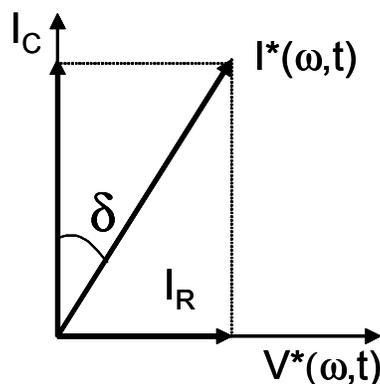


Figura B.2: Representação vetorial da tensão e da corrente aplicadas em modo alternado a um circuito RC paralelo.

A expressão para a impedância pode ser obtida substituindo-se a equação (B.6) na relação $V(\omega,t) = Z(\omega) I(\omega,t)$:

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad (\text{B.8})$$

Na expressão (B.8), o valor $\tau = RC$ é constante e tem dimensão de tempo. Este valor está relacionado ao tempo de relaxação do sistema, ou seja, o tempo de resposta do sistema ao estímulo elétrico. Separando as componentes real e imaginária da equação (B.8), e substituindo RC por τ , a expressão para a impedância assume a forma apresentada na equação (B.9).

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{[1 + (\omega\tau)^2]} - i \frac{R\omega\tau}{[1 + (\omega\tau)^2]} = Z'(\omega) + i Z''(\omega) \quad (\text{B.9})$$

Referências

- AKHMETSHIN, R., Wang, M.Z., Guo, R.S., Huang, H.C., Lu, R.S., Tsai, K.L. , Ueno, K., Wang, C.H., Chou, F.I., Wei, Y.Y. and Hou, W.S. , “Survey of the properties of BGO crystals for the Extreme Forward Calorimeter at BELLE”, *Nucl. Instr. Meth. A*, **455**, 324-28 (2000).
- ALVAREZ-FREGOSO, O., “Structural and dielectric characterization of $\text{Sm}_2\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric ceramics”, *J. Appl. Phys.*, **81** [3] 1387-1391 (1997).
- ANDREETA, M.R.B., Andreetta, E.R.M., Hernandez, A.C., Feigelson, R.S., “Thermal gradient control at the solid-liquid interface in the laser-heated pedestal growth technique”, *J. Cryst. Growth*, **234**, 759-761 (2002).
- AURIVILLIUS, B., “Mixed bismuth oxides with layer lattices”, *Arkiv för Kemi*, **1** [6] 499-512 (1949).
- AZORIN, J.,. “Determination of thermoluminescence parameters from glow curves - I. A Review”, *Nucl. Tracks*, **II** [3], 159-166 (1986).
- BARAD, Y., Lettieri, J., Theis, C.D., Schiom, D.G., Gopalan, V., Jiang, J.C. and Pan., X.Q., “Probing domain microstructure in ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films by optical second harmonic generation”, *J. Appl. Phys.*, **89** [2] 1387-1392 (2001).
- BARNES, R.G.L., “Bismuth germanate optimization for energy resolution and purity”, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **31** [1] 249-252 (1984).
- BLASSE, G., “Scintillator materials”, *Chem. Mater*, **6**, 1465-1475 (1994).
- BLASSE, G. and Brill, A., “Investigation of Bi^{3+} -activated phosphors”, *J. Chem. Phys.*, **48** [1], 217-222 (1968).
- BOULON, G., “Photoluminescence processes in Bi^{3+} activated polycrystallines rare-earth oxides and orthovanadates”, *J. Physique*, **32** [4] 333-347 (1971).
- CARASCHI, L.C., *software* Densitometria, Instituto de Física de São Carlos, USP (2000).
- CARSLAW, H.S. and Jaeger, J.C., *Conduction of heat in solids*, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, UK (1959).
- Ceramics Handbook, vol. 1, p. 99 (1971)
- CHEN, R. and Kirsh, Y., *Analysis of thermally stimulated processes*. Pergamon Press. Oxford, UK (1981).

- CHIANG Y., Birnie, P., Kingery, W.D., *Physical ceramics – principles for ceramic science and engineering*, John Wiley & Sons, New York (1997).
- COBLE, R.L., "Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion models", *J. Appl. Phys.*, **32** [5] (1961).
- COBLE, R.L., "Initial sintering of alumina and hematite", *J. Am. Ceram. Soc.* **41** [2] 55-62 (1958).
- COBLE, R.L., "Effects of particle-size distribution in initial-stage sintering", *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** [9] 461-466 (1973).
- COLE, K.S. and Cole, R.H., "Dispersion and absorption in dielectrics. I. alternating current characteristics", *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941).
- CORSMIT, G., van Driel, M.A, Elsenaar, R.J., van de Guchte, W., Hoogeboom, A.M. and Sens, J.C., "Thermal analysis of bismuth-germanate compounds", *J. Crystal Growth*, **75**, 551 (1986).
- CUMMINGS, S.E. and Cross, L.E., "Electrical and optical properties of ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ single crystals", *J. Appl. Phys.* **39** [5] 2268-2274 (1968).
- CURRAN, S.C., *Luminescence and the scintillation counter*, Butterworths Scientific Publications Ltd., London (1953).
- DANIEL, V., *Dielectric relaxation*, Academic Press, London (1967).
- DAWLEY, J.T., Radspinner, R., Zelinski, B.J.J. and Uhlmann, D.R., "Sol-gel derived bismuth titanate thin films with c-axis orientation", *J Sol-Gel Sci Techn*, **20**, 85 (2001).
- DIMESSO, L., Gnappi, G., Montenero, A., "The crystallization behavior of bismuth-germanate glasses", *J. Mater. Sci.*, **26**, 4215 (1991).
- DULEY, W.W., *CO₂ Lasers – effects and applications*. Academic Press, New York, USA (1976).
- DYRE, J.C., "The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids", *J. Appl Phys*, **64** [5] 2456-68 (1988).
- EGGERS J., "Coalescence of spheres by surface diffusion", *Phys. Rev. Lett.*, **80** [12] 2634-2637 (1998).
- EIJK, C.W.E., "Inorganic scintillators in medical imaging", *Phys. Med. Biol.*, **47**, R85-R106 (2002).

- ELISSALDE, C. and Ravez, J., "Ferroelectric ceramics: defects and dielectric relaxation", *Journal of Materials Chemistry*, **11** [8] 1957-1967 (2001).
- FÖLDEVÁRI, I., Halliburton, L.E., Edwards, G.J. and Ötsi, L., "Photoinduced defects in pure and Al-doped Bi₁₂GeO₂₀ single-crystals", *Solid State Commun.*, **77** [3] 181-188, 1991.
- FOUSKOVA, A. and Cross, L.E., "Dielectric properties of bismuth titanate", *Journal of Applied Physics*, **41** [7] 2834 (1970).
- GANZ D., Gasparro G., Otto J., Reich A., Arfsten N.J., Aegerter M.A., "Fast CO₂ laser firing of sol-gel SnO₂:Sb coatings", *J Mater Sci Lett*, **16** [14] 1233-1235 (1997).
- GELFUSO, M.V., "Síntese e caracterização de cerâmicas ferroelétricas com estrutura de camadas de bismuto", dissertação de mestrado, UFSCar, São Carlos, SP (1994).
- GEORGII, R., Meibl, R., Hajdas, W., Henschel, H., Gräf, H.D., Lichti, G.G., von Neumann-Cosel, P., Richter, A. and Schönfelder, V., "Influence of radiation damage in BGO scintillation properties", *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, **413**, 50-58 (1998).
- GERMAN R.M., *Sintering theory and practice*, John Wiley & Sons, New York (1996)
- GRESKOVICH, C. and Duclos, S., "Ceramic scintillators", *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **27**, 69-88 (1997)
- GUO D., Cai K., Huang Y., Li L.T., "A novel anti-spatter and anti-crack drilling technique: application to ceramics", *Appl. Phys. A – Mater.*, **76** [7] 1121-1124 (2003).
- GUPTA, T.K. and Coble, R.L., "Sintering of ZnO: densification and grain growth", *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** [9] 521-525 (1968).
- GUREEV D.M., Ruzhechko, R.V. and Shishkovskii, I.V., "Selective laser sintering of PZT ceramic powders", *Tech. Phys. Lett.*, **26** [3] 262-264 (2000).
- GUSEV V.A., Kupriyanov IN, Antsygin VD, Vasiliev YV, Shlegel VN, Kuznetsov GN, Ivannikova NV, Korchagin AI, Lavrukhin AV, Petrov SE, Fadeev SN, "Features of radiation damage of BGO crystals grown by the low-thermal-gradient Czochralski technique", *Nucl. Instrum. Meth. A*, **460** [2-3] 457-464 (2001).

- HARADA, K., Ishi, M., Senguttuvan, N., Kovayashi, M., Nikl, M. and Feng, X.Q., "Scintillation characteristics and radiation damage", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 1360-1366 (2001)
- HATAKEYAMA, T. and Quinn, F.X., "Thermal analysis" second edition, J. Wiley & Sons, England (1999).
- HERRING C., "Effect of change of scale on sintering phenomena", *J. Appl. Phys.* **21** [4] 301-303 (1950).
- HIRATA, T. and Yokokawa, T., "Variable-temperature X-Ray diffraction of the ferroelectric transition in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ", *Solid State Communications*, **104** [11] 673-677 (1997).
- HERVOCHES, C.H. and Lightfoot, P., "A variable-temperature powder neutron diffraction study of ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ", *Chem. Mater.* **11**, 3359-3364 (1999).
- HERRING C., "Effect of change of scale on sintering phenomena", *J. Appl. Phys.* **21** [4] 301-303 (1950).
- HORN, J.A., Zhang, S.C., Selvaraj, U., Messing, G.L. and Troler-McKinstry, S., "Templated grain growth of textured bismuth titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [4] 921-926 (1999).
- HOROWITZ, Y.S., *Thermoluminescence and thermoluminescent dosimetry*, CRC Press, Inc., Florida, (1984).
- HUANOSTA, A., Alvarez-Fregoso, O., Amano, E., Tabares-Muñoz, C., Mendoza-Alvares, M.E. and Mendoza-Alvarez, J.G., "ac impedance analysis on crystalline layered and polycrystalline bismuth titanate", *J. Appl. Phys.*, **69** [1] 404-408 (1991).
- IRIE, H., Miyayama, M. and Kudo, T., "Electrical properties of a bismuth layer-structured $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ single crystal", *J Am Ceram Soc*, **83** [11] 2699-2704 (2000).
- IRIE, H., Miyayama, M. and Kudo, T., "Structure dependence of ferroelectric properties of bismuth layer-structured ferroelectric single crystals", *J Appl. Phys.*, **90** [8] 4089-4094 (2001).
- JACKSON J.D., *Classical Electrodynamics*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York (1974).

- JANNEY M.A., Calhoun C.L., Kimrey H.D., "Microwave sintering of solid oxide fuel-cell materials .1. zirconia-8 mol-percent yttria", *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [2] 341-346 (1992).
- JIANG, A.Q., Hu, Z.X. and Zhang, L.D., "Investigations of mophotropic phase transformations in the solid solution of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ accompanied by defect dipole orientation and oxygen vacancy migration", *J. Appl. Phys.*, **85** [3] 1739-2745 (1999).
- JIMÉNEZ, B., Jiménez, R., Castro, A., Millán, P. and Pardo, L., "Dielectric and mechanoelastic relaxations due to point defects in layered bismuth titanate ceramics", *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 7315-7326 (2001).
- JOHNSON, D., software Zview – v.2.3d, Scribner Associates, Inc. (2000).
- JOHNSON D.L., "New method of obtaining volume, grain-boundary and surface diffusion coefficients from sintering data", *J. Appl. Phys.*, **40** [1] (1969).
- JONES, J.L., Myers, A., Shelley, W. F. and Bowman, K.J., "Texture in piezoelectric titanates", *Materials Science Forum*, **408-412**, 1663-1668 (2002).
- JONSCHER, A.K., "Low-frequency dispersion in carrier-dominated dielectrics", *Philosophical Magazine B*, **38** [6] 587-601 (1978)
- JOVALEKIC, C. and Stevic, S., "A study of ferroelectric properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics prepared from chemically derived powders", *Ferroelectrics*, **132**, 185-196 (1992).
- JUNOD, A., Roulet, C., "Heat capacity and thermal conductivity of bismuth germanate ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$)", *J. Mat. Chem.*, **11** [9] 2324-2328 (2001).
- KIM, S.K., Miyayama, M. and Yanagida, H., "Electrical anisotropy and a plausible explanation for dielectric anomaly of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ single crystal", *Mat. Res. Bull.*, **31** [1] 121 (1996).
- KNOLL, G.F., *Radiation detection and measurement*, 2nded., John Wiley & Sons, New York, USA (1989).
- KAN, Y., Wang, P., Li, Y., Cheng, Y.B., Yan, D., "Fabrication of textured bismuth titanate by templated grain growth using aqueous tape casting", *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, 2163-2169 (2003).

- KANDIS, M., Bergman, T.L., "A simulation-based correlation of the density and thermal conductivity of objects produced by laser sintering of polymer powders", *J. Manuf. Sci. E-T ASME*, **122**, 439-444 (2000).
- KÓVACS, L., Raymond, S.G., Luff, B.J., Péter, Á. and Townsend, P.D., "Thermoluminescence spectra of eulytine $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single crystals", *J. Lumin.*, **60&61**, 574-577 (1994).
- KRAUS, W. and Nolze, G *software* PowderCell for Windows v 2.3, Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin (1999).
- KUCZYNSKI, G.C., "Measurement of self-diffusion of silver without radioactive tracers", *J. Appl. Phys.*, **21**, 632-635 (1950).
- KUCZYNSKI, G.C, "Sintering of metallic particles", *Phys. Rev.*, **75** [2] 344-344 (1949).
- KYNGERY, W.D. and Berg, M., "Study of initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion", *J. Appl. Phys.*, **26** [10] 1205-12 (1955).
- LAWES, G., "*Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*", John Wiley & Sons, London, UK (1987).
- LAWRENCE, J. and Li, L., "Determination of the absorption length of CO_2 and high power diode laser radiation for ordinary Portland cement and its influence on the depth of melting", *Optics & Laser Technology*, **32**, 11-14 (2000a)
- LAWRENCE, J. and Li, L., "Determination of the absorption length of CO_2 and high power diode laser radiation for a high volume alumina-based refractory material", *Applied Surface Science*, **168**, 71-74 (2000b).
- LECOQ, P., Li, P.J. and Rostaing, B., "BGO radiation damage effects: optical absorption, thermoluminescence and thermoconductivity", *Nucl. Instrum. Methods*, **A300**, 240-258 (1991)
- LECOQ, P., "The high-energy physics demand for a new-generation of scintillators", *J. Lumin*, **60/61**, 948-955 (1994).
- LENTE M.H., "Determinação da dinâmica de domínios ferroelétricos em cerâmicas e filmes de PZT", *Tese de Doutorado, Departamento de Física, UFSCar* (2001).

- LENTE, M.H. and Eiras, J.A., "Interrelationship between self-heating and ferroelectric properties in PZT ceramics during polarization reorientation", *J. Phys.: Condens. Matter*, **12** [27] 5939-5950 (2000).
- LONGO, E., "25 years of scintillating crystals in high-energy physics", *Nucl Instr. Meth. Phys. Res. A*, **486**, 7-12 (2002).
- MACDONALD, J.R., *Impedance Spectroscopy* – Emphasizing solid materials and systems. John Wiley & Sons., New York, USA (1987).
- MACEDO, Z.S., Valerio, M.E.G. and de Lima, J.F., "Thermoluminescence mechanism of Mn^{2+} , Mg^{2+} and Sr^{2+} doped calcite", *J. Phys. Chem. Sol.*, **60**, 1973-1981 (1999).
- MACEDO, Z.S., Martinez, A.L. and Hernandez, A.C., "Characterization of $Bi_4Ge_3O_{12}$ single crystal by impedance spectroscopy", submetido para publicação – *Materials Research* (2002).
- MACIENTE, A.F., Mastelaro, V.R., Martinez, A.L., Hernandez, A.C. and Feitosa, C.A.C., "Surface crystallization of β - BaB_2O_4 phase using a CO_2 laser source", *J. Non-Cryst. Solids*, **306** [3], 309-12 (2002).
- MASUDA, Y., Masumoto, H., Baba, A., Goto, T. and Hirai, T., "Crystal growth, dielectric and polarization reversal properties of $Bi_4Ti_3O_{12}$ single-crystal", *Jpn J Appl Phys*, **31** [9b] 3108-3112 (1992).
- MAXIMENKO, A.L. and Van Der Biest, O., "Modelling of damage development during sintering", *J. Eur. Cer. Soc.*, **21**, 1061-1071 (2001)
- MCKEEVER, S.W.S., *Thermoluminescence of solids*, Cambridge University Press, Cambridge, UK (1985).
- MELCHER, C.L., "Thermoluminescence and radiation damage in bismuth germanate", *Nature*, **313**, 465-467 (1985a).
- MELCHER, C.L., "Correlation between thermoluminescence and radiation damage in bismuth germanate", *IEEE T. Nucl. Sci.*, **32** [1] 545-548 (1985b).
- MENDOZA M.E., Lopez-Cruz E., Castillo-Velazquez J.I., Lopez M., Tabares-Munoz C., "Thermal properties of $Bi_4Ti_{3-x}Cu_xO_{12}$ ($0.005 < x < 0.25$)", *Ferroelectrics*, **223** [1-4] 211-218 (1999).
- MITOSERIU J., Ricinski, D., Hanagea, C., Okuyama, M., Tsukamoto, T. and Tura, V., "Grain size dependence of switching properties of ferroelectric $BaTiO_3$ ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 5210-5216 (1996).

- NAGATA, H, Uemastu, H., Sakaguchi, I., Haneda, H. and Takenaka, T., "Fatigue properties of bismuth titanate annealed in the reduced atmosphere", *Ferroelectrics*, **257**, 203-210 (2001).
- OBERSCHMID, R., "Conductivity instabilities and polarization effects of $\text{Gi}_{12}(\text{Ge,Si})\text{O}_{20}$ single-crystal samples", *Phys. Stat. Sol. A*, **89** [2] 263-271 (1985).
- OKUTOMI, M., Kasamatsu, M., Tsukamoto, K., Shiratori, S. and Uchiyama, "Sintering of new oxide ceramics using a high power cw CO_2 laser", *Appl. Phys. Lett.*, **44** [12], 1132-1134 (1984).
- OREA, A.C., "*Modelo termodinâmico para o aquecimento não-linear, a laser, e suas aplicações ao processamento de materiais*", tese de doutorado, UNICAMP, Campinas, SP (1994).
- PERAZOLLI, L.A., "*Sinterização de óxido de zinco em diferentes atmosferas*", tese de doutorado, UFSCar, São Carlos, SP (1996).
- PINTILIE, L., Alexe, M., Pignolet, A. and Hesse, D., " $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin film ultraviolet detectors", *Appl. Phys. Lett.*, **73** [3], 342-344 (1998).
- PROKOFIEV, V.V., Andreetta, J.P., de Lima, C.J., Andreetta, M.R.B., Hernandez, A.C., Carvalho, J.F., Kamshilin, A.A., Jaaskelainen, T., "The relation between temperature gradients and structural perfection of single-crystal $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ fibers grown by the LHPG method", *Opt. Mater.*, **4**, 433-436 (1995).
- RADAEV, S.F., Muradyan, L.A., Kargin, Y.F., Sarin, V.A., Kanepit, V.N. and Simonov, V.I., "Neutron diffraction study of single crystals of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ with eulytine structure", *Kristallografiya*, **35**, 361-364 (1990)
- RAYMOND S.G. and Townsend, P.D., "The influence of rare-earth ions on the low-temperature thermoluminescence of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ", *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, 2103-2122 (2000).
- REN S.B., Lu C.J., Liu J.S., Shen H.M. and Wang Y.N., "Size-related ferroelectric-domain-structure transition in a polycrystalline PbTiO_3 thin film", *Phys. Rev. B*, **54** [20] 14337-14340 (1996).
- SABHARWAL, S.C., Prasad, H., Desai, D.G., Sangeeta, H.P., Karandikar, S.C. and Gupta, M.K., "Thermoluminescence and transmission recovery of gamma irradiated $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single crystal", *Nucl. Instrum. Meth. A*, **329** [1-2] 179-82 (1993).

- SANGEETA, H.P. and Sabharwal, S.C., "Crystal stoichiometry and thermoluminescence of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ", *J. Cryst. Growth*, **118** [3-4] 396-400 (1992).
- SHAW, N.J., "Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models I. Densification", *Advanced Ceramics*, **21** [3] 16-21 (1989a)
- SHAW, N.J., "Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models II. Grain Growth", *Advanced Ceramics*, **21** [5] 31-33 (1989b).
- SCHMIDT, M.J.J. and Li, L., "High power diode laser surface treatment of mullite crucible material", *Applied Surface Science*, **168**, 9-12 (2000).
- SILVA, R.S., "*Caracterização de cerâmicas de germanato de bismuto para aplicação como cintiladores*", dissertação de mestrado, UFS, São Cristóvão, SE (2003).
- SHULMAN, H.S., Testorf, M, Damijanovid, D. and Setter, N., "Microstructure, electrical conductivity, and piezoelectric properties of bismuth titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [12] 3124-3128 (1996).
- SENDA, T. and Bradt, R.C., "Grain Growth in Sintered ZnO and $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ Ceramics", *J. Am. Cer. Soc.* **73** [1] 106-14 (1990).
- SMET, F. and Van Enkevort, W.J.P., "In situ microscopic investigations of crystal growth processes in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ ", *J. Cryst. Growth*, **100** [3] 417-432 (1990).
- SUBBARAO, E.C., "Ferroelectricity in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and its solid solutions", *Phys. Rev.* **122** [3] 804-807 (1960).
- SUGIHARA, S., "Sintering of piezoelectric ceramics with CO_2 laser", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3037-3040 (1992).
- SWARNALATHA, M., Stewart, A.F., Guenther, A.H. and Carniglia, C.K., "Laser-fused refractory oxides for optical coatings", *Materials Science and Engineering*, **B10**, 241-216 (1991).
- TEBCHERANI, S.M., "*Estudo da Cinética de sinterização do sistema $\text{SnO}^2\text{-MnO}_2$ obtido via precursores poliméricos*", UNESP, Araraquara, SP (2001).

- VILLEGAS, M., Moure, C., Fernandez, J.F. and Duran, P., "Low-temperature sintering of submicronic randomly oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ materials", *Ceramics International*, **22**, 15-22 (1996).
- VILLEGAS, M., Caballero, A.C., Moure, C., Durán, P. and Fernández, J.F., "Factors affecting the electrical conductivity of donor-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ piezoelectric ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [9] 2411-2416 (1999)
- WEBER, M.J. and Monchamp, R.R., "Luminescence of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ – spectral and decay properties", *J. Appl Phys.*, **44**, 5495-5499 (1973)
- WOOLFREY, J.L., Bannister, M.J., "Nonisothermal techniques for studying initial-stage sintering", *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** [8] 390-394 (1972).