

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE FÍSICA  
CURSO DE BACHARELADO EM FÍSICA

MESSIAS ZACARIAS SANTOS DE LIMA

**SÍNTESE DE FILMES FINOS CERÂMICOS DE  
 $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  DEPOSITADOS POR SPIN COATING COM  
SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL E À LASER**

MACEIÓ

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE FÍSICA  
CURSO DE BACHARELADO EM FÍSICA

MESSIAS ZACARIAS SANTOS DE LIMA

**SÍNTESE DE FILMES FINOS CERÂMICOS  
DEPOSITADOS POR SPIN COATING, COM SINTERIZAÇÃO  
CONVENCIONAL E À LASER**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao  
Curso de Bacharelado em Física da Universidade  
Federal de Alagoas, como requisito parcial para a  
obtenção do título de Bacharel.

Orientador: Prof. Dr. David Vieira Sampaio  
Universidade Federal de Alagoas

MACEIÓ  
2023

**Catálogo na Fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

L732s Lima, Messias Zacarias Santos de.  
Síntese de filmes finos cerâmicos depositados por spin coating, com sinterização convencional e à laser / Messias Zacarias Santos de Lima. – 2023. 37 f. : il.

Orientador: David Vieira Sampaio.  
Monografia (Trabalho de conclusão de curso em Física: bacharelado) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2023.

Bibliografia: f. 35-37.

1. Titanato de bário. 2. Filmes finos. 3. Spin-coating. 4. Sinterização a laser. I. Título.

CDU: 535

A minhas avós Lenita (in memorian) e Maria do Carmo (in memorian), que mesmo com todos os problemas e dificuldades enfrentados, em vida sempre fizeram o que estavam ao seu alcance na criação de seus filhos e netos, e no final *Combateram o bom combate, completaram a carreira, guardaram a fé (2 Timóteo 4:7)*.

## Agradecimentos

Agradeço a minha família, minhas avós Lenita e Maria do Carmo, que não se encontram mais neste plano. A minha mãe Leni e meu pai José Messias por terem possibilitado eu ir a universidade, a minha irmã Lalini. Aos meus primos e aos meus tios, em especial a minha tia Cida. A minha namorada Nathália, por sua parceria e carinho. Ao meu gato Tai Lung e ao meu falecido cachorro Golias. Ao meu tio Francisco, pelas galinhas e por ir para a academia comigo quando ela tá fechada.

Ao Google, Youtube, youtubers e criadores de conteúdo, pessoal dos fóruns da internet, Libgen, Sci-Hub e todas as outras iniciativas privadas de acesso livre e gratuitas aos usuários, pela divulgação e democratização do conhecimento

Aos caras do Judô e Jiu-Jitsu da Ufal, pelas lapadas, pela resenha e pela experiência, durante todo tempo em que frequentei os programas, em especial, agradecer aos monitores de Judô, Sensei Felipe e Sensei Djalma, e aos monitores de Jiu-Jitsu Wilker e Gabriel.

Aos caras da Fúria Fight também pelas lutas, pela resenha e por terem me acolhido, em especial agradeço ao sensei Wilker, pelo convite para fazer parte da equipe e pelas conversas construtivas.

Aos caras do IFAL por tudo vivido durante o ensino médio, em especial os que estudaram comigo, Vitor Cândido e Gabriel, João, Edwelton, Becker, Mateus, Geovanne, Wesley, Gabriel Melo, Bruno, Anthony, Gabriel Luiz, Augusto, e todos aqueles que eu esqueci de colocar.

A Eduarda, por sua companhia e pelas presepadas que a gente fazia quando eu ia na sua casa fazer raiva.

Ao Samuel, que esteve comigo desde antes do IFAL até uma boa parte do curso de física, mas que felizmente teve uma oportunidade melhor e saiu do curso.

Aos Cavaleiros Peaky Blinders Augusto e Lucas pela companhia, resenha, presepadas, conselhos, troca de experiências e pelos Bitcoins.

Aos meus colegas de curso, em especial a Eloísa, por ter me ajudado bem muito durante o curso. O Jordan pelos Bisu antes das provas e ao Badú, Airton e Rayssa por sofrerem junto comigo durante todo o curso, e todos os outros alunos do instituto, pelo apoio e pelas palhaçadas nos corredores.

Ao pessoal do GDFI, Alysson e professor Marcos Vemelho, por me ajudarem a desenvolver minha pesquisa, aos meus colegas de iniciação científica, ao Dalmo pela resenha nos corredores e na Expofísica, ao Marcelinho pelas lapadas trocadas no Judô e no Jiu-Jitsu, e ao Jonatha, por ter feito eu sair da inércia e tomar vergonha na cara para fazer esse trabalho

Agradeço principalmente ao professor David, o “painho” kkkkkkkk, que mesmo eu fazendo bem muita raiva a ele e estando sem vontade de fazer nada, por várias vezes teve mais vontade que eu de terminar este trabalho e de me inscrever no mestrado, mas fez eu tomar vergonha na cara para terminar tudo e dar continuidade a minha vida acadêmica.

Agradeço ao professor Ronaldo Silva pela colaboração, por ter sintetizado a solução de Titanato de bário dopada com európio trivalente, ela foi fundamental para meus projetos de PIBIC e para esse trabalho. E valeu também pela ajuda que o senhor e o Deyvid deram lá no Lab, ao David e ao Alysson.

A coordenação do curso de física bacharelado e a direção do instituto de física, pela eficiência e suporte aos alunos.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Ao professor Adriano Malta, por ter sido uma má influência para eu ir para a Física.

Por fim, a todos aqueles que me proporcionaram momentos de alegria, ou me orientaram de alguma forma, durante minha formação acadêmica.

Enquanto houver vida, há esperança  
Eclesiastes 9:4

**YEAH BUDDY!!!!!!!!!!**  
**Ronnie Coleman**

## RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre a fabricação de filmes finos de BaTiO<sub>3</sub> dopado com Eu<sup>3+</sup> por meio do método de spin-coating. Além disso, é realizada uma comparação entre os resultados obtidos através do método de sinterização tradicional em forno resistivo e a sinterização a laser desses filmes. Para a fabricação da solução precursora foi utilizado o método Pechini, que se baseia na formação de uma cadeia polimérica onde são ancorados os íons precursores. Em seguida a solução foi depositada por spin-coating em substratos de vidros 2 x 2 cm e colocados para a secagem. Após a secagem os filmes passaram por um procedimento de sinterização tradicional em forno resistivo e em seguida alguns filmes foram tratados utilizando um laser de CO<sub>2</sub>. A microestrutura e as propriedades ópticas dos filmes produzidos foram caracterizados por técnicas de imagem e espectroscópicas, respectivamente. Foram utilizadas medidas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de absorção no UV-Vis e fotoluminescência. Os resultados mostram que os filmes produzidos convencionalmente apresentam uma superfície homogênea e poucos defeitos como trincas ou poros. Além disso, foi estimado através de medidas de absorção no UV-vis o band-gap óptico desses filmes em 3,7 eV, da ordem do bandgap esperado para o BaTiO<sub>3</sub>. Por outro lado, o tratamento a laser induziu a formação de novas trincas, provavelmente devido ao gradiente de temperatura durante o processamento. As medidas de fotoluminescência mostraram uma alteração significativa na largura dos picos de emissão quando comparadas as amostras tradicionais com as tratadas no laser. Este fato indica que o tratamento no laser induziu não apenas as modificações microestruturais, mas também modificações estruturais na matriz, uma vez que a luminescência do Eu<sup>3+</sup> é sensível ao ambiente cristalino. Portanto, os resultados obtidos neste estudo demonstram que os filmes finos de BaTiO<sub>3</sub> dopado com Eu<sup>3+</sup> podem ser produzidos com sucesso pelo método tradicional em forno resistivo utilizando substratos de baixo custo e que a sinterização a laser também pode ser usada com sucesso como uma alternativa de sinterização ou tratamento térmico. Essas descobertas podem contribuir para o desenvolvimento de novos materiais e metodologias para aplicações relacionadas à engenharia de dispositivos optoeletrônicos.

Palavras-chave: BaTiO<sub>3</sub>, filmes finos, spin-coating, sinterização a laser.

## ABSTRACT

This work presents a study on the fabrication of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{BaTiO}_3$  thin films using the spin-coating method. Additionally, a comparison is made between the results obtained through the traditional resistive furnace sintering method and laser sintering of these films. The Pechini method was used to fabricate the precursor solution, which is based on the formation of a polymeric chain where precursor ions are anchored. Then, the solution was spin-coated onto 2 x 2 cm glass substrates and left to dry. After drying, the films underwent a traditional sintering procedure in a resistive furnace, and then some films were treated using a  $\text{CO}_2$  laser. The microstructure and optical properties of the produced films were characterized using imaging and spectroscopic techniques, respectively. Optical microscopy, scanning electron microscopy, UV-Vis absorption spectroscopy, and photoluminescence measurements were used. The results show that conventionally produced films exhibit a homogeneous surface with few defects such as cracks or pores. Furthermore, the optical bandgap of these films was estimated to be 3.7 eV through UV-vis absorption measurements, which is in the range of the expected bandgap for  $\text{BaTiO}_3$ . On the other hand, laser treatment induced the formation of new cracks, likely due to the temperature gradient during processing. Photoluminescence measurements showed a significant alteration in the width of the emission peaks when comparing the traditional samples with the laser-treated ones. This fact indicates that laser treatment not only induced microstructural modifications but also structural modifications in the matrix, as the luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  is sensitive to the crystalline environment. Therefore, the results obtained in this study demonstrate that  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{BaTiO}_3$  thin films can be successfully produced using the traditional resistive furnace method with low-cost substrates, and laser sintering can also be successfully employed to modify the characteristics of these films, providing a more crystalline environment. These findings can contribute to the development of new materials and methodologies for applications related to optoelectronic device engineering.

Keywords:  $\text{BaTiO}_3$ , thin films, spin-coating, laser sintering.



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>11</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>12</b>
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>12</b>
3.1 FILME FINO.....	12
3.2 SPIN COATING.....	13
3.3 MÉTODO PECHINI.....	14
3.4 FERROELÉTRICOS.....	15
3.5 ESTRUTURA PEROVSKITA.....	15
3.6 TITANATO DE BÁRIO (BaTiO <sub>3</sub> ou BT).....	16
3.7 TITANATO DE BÁRIO DOPADO COM EURÓPIO 3+ (BaTiO <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> ).....	17
3.8 SINTERIZAÇÃO A LASER.....	17
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>19</b>
4.1 MATERIAIS: VIDRARIAS E EQUIPAMENTOS.....	19
4.1.1 Vidrarias.....	19
4.1.2 Equipamentos e ferramentas utilizados:.....	19
4.2 DESCRIÇÃO DOS PROCEDIMENTOS.....	20
4.2.1 Pechini.....	20
4.2.2 Limpeza.....	20
4.2.3 Deposição.....	20
4.2.4 Secagem.....	21
4.2.5 Tratamento térmico.....	21
4.2.6 Caracterização dos filmes.....	21
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>22</b>
5.1 FILMES PRODUZIDOS EM FORNO CONVENCIONAL.....	22
5.1.1 Testes preliminares.....	22
5.1.2 Análise microestrutural por MEV.....	23
5.1.3 Espectroscopia de absorção UV-Vis.....	25
5.1.4 Conclusão parcial.....	27
5.2 TRATAMENTO UTILIZANDO LASER DE CO <sub>2</sub> .....	28
5.2.1 Microscopia Óptica.....	28
5.2.2 Análise microestrutural por MEV.....	29
5.2.3 Fotoluminescência.....	30
<b>6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>34</b>
<b>7. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>35</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A fabricação de filmes finos cerâmicos é essencial para nossa tecnologia atualmente, pois estes apresentam diversas aplicações, que vão desde sensores de humidade até aplicações em óptica e eletrônica. O processo de fabricação desses materiais pode ser feito de várias formas. Porém, geralmente, esses processos necessitam de materiais caros e aparatos de alto custo e alta complexidade. Como o nosso trabalho visa também a fabricação de filmes finos cerâmicos de baixo custo, optamos por uma metodologia relativamente simples, de fácil implementação e de baixo custo, que é utilizar uma solução precursora fabricada pelo método pechini e depositar essa solução pela técnica de spin coating. Esta Técnica baseia-se no espalhamento por inércia de uma solução química depositada em um substrato, que entra em rotação de alta velocidade, resultando no espalhamento da solução no substrato. Após o filme ser depositado, ele passa pela etapa de tratamento térmico, onde ele deve ter a água da solução evaporada e posteriormente ser calcinada em um forno resistivo, para eliminação da matéria orgânica, e sinterizada, também no forno, para a formação da fase cristalina do filme.

Normalmente, a fabricação desse tipo de filme termina na sinterização em um forno resistivo, porém nos últimos anos vem crescendo a utilização do laser de CO<sub>2</sub> como forma de sinterização não convencional, tanto na produção de corpos cerâmicos sólidos [1,3,5] quanto no tratamento de filmes finos cerâmicos após sua fabricação [4,6-8]. Além da vantagem de ser um processamento relativamente rápido e com baixo teor de contaminação, a sinterização à laser pode induzir modificações nas propriedades desses materiais [2,4,9]. Com isso, o processamento a laser de filmes finos cerâmicos mostra-se como uma alternativa ao processo convencional, além de abrir perspectivas para o aprimoramento das características dos filmes cerâmicos e suas aplicações.

Em particular, o BaTiO<sub>3</sub> (BT) é um material cerâmico ferroelétrico que apresenta um forte apelo tecnológico devido a sua alta constante dielétrica, porém com a vantagem de não utilização de elementos químicos tóxicos como é o caso do chumbo, geralmente presente nos materiais ferroelétricos tradicionais como o PZT (Pb[Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>]<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 1)). Além disso, quando dopado com Eu<sup>3+</sup>, o BT apresenta características fotoluminescentes, permitindo a formação de um material multifuncional [10] e novas aplicações [11]. Por outro lado, a dopagem com Eu<sup>3+</sup> também pode ser utilizada como uma alternativa para acompanhar possíveis modificações estruturais, uma vez que a fotoluminescência desse íon é dependente do ambiente químico em que ele está inserido. Portanto, este trabalho visa investigar a viabilidade da produção de filmes finos cerâmicos de BT:Eu<sup>3+</sup> pelo método de spin-coating e a influência do tratamento à laser nas propriedades físicas desses filmes.

## 2. OBJETIVOS

Sintetizar e caracterizar filmes cerâmicos de  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  e Avaliar a viabilidade da sinterização a laser em filmes finos óxidos depositados em substratos de vidro e comparar com a sinterização convencional, mas especificamente:

- Sintetizar a solução precursora;
- Avaliar a influência dos parâmetros de deposição
- Encontrar as condições ideais de sinterização convencional
- Sintetizar os filmes cerâmicos;
- Parametrizar as condições para a sinterização a laser.
- Caracterizar a microestrutura dos filmes;
- Analisar suas propriedades ópticas
- Comparar os métodos de sinterização.

## 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 3.1 FILME FINO

Um filme fino é uma camada de material, sólido ou líquido, distribuído em geometria planar, cuja espessura é muito menor do que a suas outras dimensões, podendo variar de frações de nanômetros até a ordem de micrômetros [12] (Figura 1). A superfície que suporta fisicamente o filme recebe o nome de substrato, podendo ou não influenciar em suas características [12]. Existem diversas técnicas que podem ser utilizadas para a preparação de filmes finos, tanto utilizando rotas físicas quanto químicas, por exemplo: deposição física por meio de sputtering; ablação a laser; deposição por spin-coating a partir de uma solução; deposição química a vapor e etc. Aqui será abordada técnica de spin coating, principalmente por ser uma técnica de fácil implementação e baixo custo.

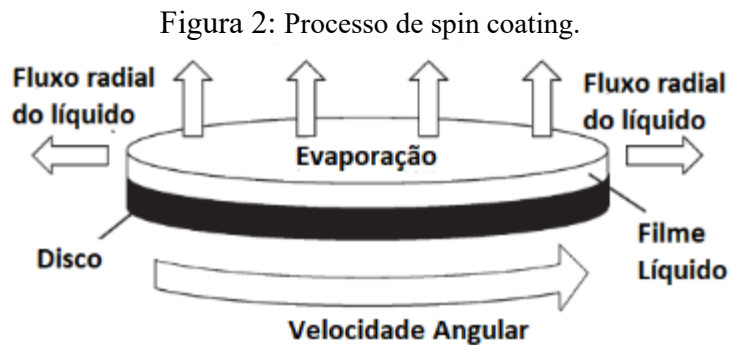
Figura 1: Estrutura de um filme fino.



Fonte [13]

### 3.2 SPIN COATING

A técnica de fabricação de filmes por spin-coating consiste na deposição de uma solução precursora em um substrato que gira com uma velocidade angular controlada. Portanto, devido à força inercial, ou pseudoforça, centrífuga, o fluido se propaga pelo substrato formando uma camada depositada em forma de filme fino. No presente trabalho, a solução precursora utilizada será preparada a partir do método Pechini.



Fonte: [14]

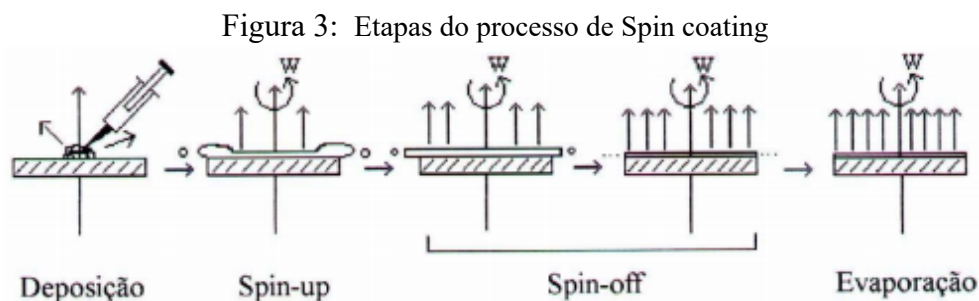
Algumas das vantagens da deposição por spin-coating podem ser pontuadas como [16]:

- Fácil implementação;
- Ausência de parâmetros complexos;
- Alta taxa de deposição;
- Baixo custo;
- Literatura vasta.

Por outro lado, algumas das desvantagens do uso dessa técnica podem ser exemplificadas por [16]:

- Desperdício de material;
- Limitação no tamanho do substrato utilizado.

O processo de deposição por spin-coating pode ser dividido em quatro etapas: (i) Deposição; (ii) Spin-up; (iii) Spin-off; (iv) evaporação. Na primeira etapa, a deposição da solução é feita no centro do substrato. Na segunda etapa (Spin up) a solução flui por todo o substrato devido à inércia ao movimento de rotação. Na etapa de spin off, o excesso da solução flui para fora do substrato. Por último, na evaporação, o solvente presente na solução é eliminado e então a fina camada produzida pelo processo de rotação se reduz ainda mais.



Fonte: [15]

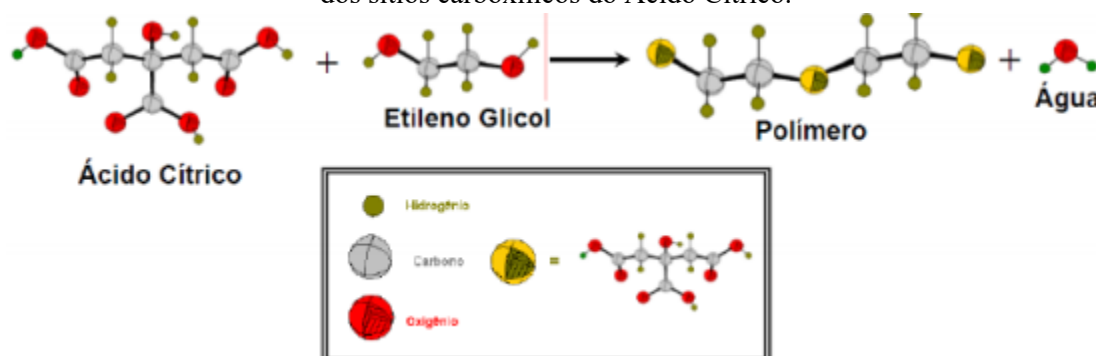
Uma das dificuldades no processo de deposição por spin-coating é o controle da espessura do filme depositado. Alguns dos fatores que influenciam na espessura do filme são: aceleração angular (quanto maior, mais fino), velocidade angular final (quanto maior, mais fino), viscosidade do material (quanto maior, menos fino), quantidade de solução (quanto maior, menos fino), tempo de rotação (quanto maior, mais fino).

Além disso, são observados diversos agravantes, causadores de defeitos, durante o processo de spin-coating. Por exemplo, o uso de altas rotações, resinas com partículas ou bolhas de ar, substratos sujos, e mesmo a deposição incorreta ou insuficiente de resina sobre o substrato. Por outro lado, a geometria do substrato também pode afetar a formação dos filmes, substratos circulares são os mais indicados para maior homogeneidade, enquanto que os substratos retangulares apresentam problemas de espessura em seus vértices [17]. Portanto, tanto o ajuste dos parâmetros, quanto a seleção adequada dos materiais utilizados no processo de deposição, são determinantes para as propriedades do produto final.

### 3.3 MÉTODO PECHINI

Este método tem como objetivo produzir uma solução contendo cadeias poliméricas nas quais encontram-se ancorados os íons precursores. A primeira etapa consiste na formação de um quelato entre um ácido hidroxicarboxílico, geralmente o ácido cítrico, e os íon metálicos precursores (M). Em seguida é adicionado um poliálcool, geralmente o etileno glicol, ocasionando a reação de poliesterificação entre o quelato e o ácido hidroxicarboxílico. Portanto, como resultado, são formadas as cadeias orgânicas onde os íons metálicos estão dispersos homogeneamente [19] (Fig. 4). Vale ressaltar que a reação de complexação e polimerização não concorrem entre si, pois se dão em etapas distintas. As etapas citadas são realizadas sob aquecimento, com temperatura controlada, e agitação constante. O controle da viscosidade da solução pode ser realizado através da evaporação controlada do solvente ou da adição de outras substâncias, como por exemplo, álcool etílico [20]. Para a obtenção do óxido, o material resultante desta mistura é calcinado para que a parte orgânica seja eliminada.[21]

Figura 4: Esquemática da reação de esterificação entre o Ácido Cítrico e o Etileno Glicol em um dos sítios carboxílicos do Ácido Cítrico.



Fonte: [21]

As soluções obtidas pelo método de Pechini devem ser estáveis e transparentes, sendo que estas são condições necessárias. Algumas vantagens do método Pechini em relação ao método convencional de mistura de óxidos são a boa homogeneidade, alto controle de pureza e a possibilidade de produção de materiais em escala nanométrica [19]. Além disso, é importante ressaltar que este método permite a produção de filmes cerâmicos, sendo esta a principal característica a ser explorada neste trabalho.

### 3.4 FERROELÉTRICOS

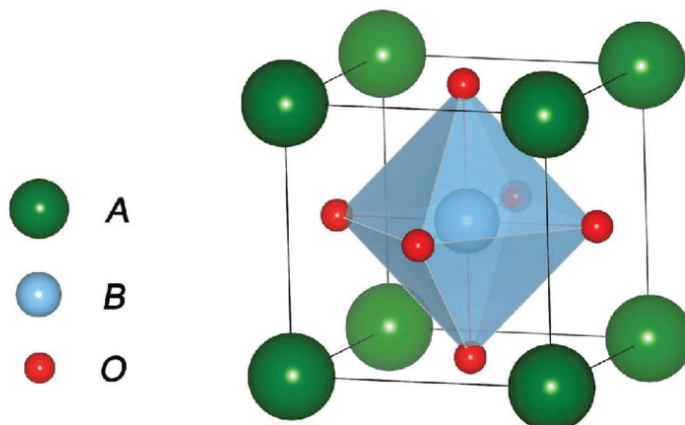
Caracterizados por apresentarem uma polarização elétrica espontânea, estável em uma faixa de temperaturas definidas, em ausência de um campo elétrico externo, e cuja direção pode ser reorientada de acordo com a direção de um campo elétrico. Porém, a característica mais marcante destes materiais que torna tão especiais não é somente o fato desses não responderem linearmente ao campo elétrico aplicado, mas sim o fato de exibirem uma polarização espontânea mesmo ausência na de um campo elétrico externo (XU, 1991).

### 3.5 ESTRUTURA PEROVSKITA

Os materiais ferroelétricos possuem vários tipos de estrutura que podem ser classificadas de acordo ao arranjo estrutural dos átomos na célula unitária como tungstênio-bronze, Aurivillius e perovskita. Cada uma dessas estruturas possuem suas propriedades e características físicas bem definidas, no entanto, a estrutura que tem sido talvez mais estudada, é a perovskita, por sua simplicidade e seus parâmetros físicos, em relação às outras estruturas, fato que tem proporcionado uma grande gama de aplicações. O nome de perovskita é atribuído por analogia com a estrutura observada no mineral titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ).

Na fórmula química da estrutura perovskita ( $\text{ABO}_3$ ), deve-se levar em consideração que os íons A apresentam um raio-iônico superior ao raio-iônico dos íons localizados no sítio B da estrutura, de modo que o sítio A é geralmente ocupado por átomos de Ba, Pb, Ca, Sr, entre outros, enquanto o sítio B é geralmente ocupados por íons de Ti, Zr, Fe, Nb, entre outros. A polarização espontânea é uma consequência do posicionamento dos íons  $A^+$ ,  $B^+$  e  $O^{2-}$  dentro da célula unitária da estrutura perovskita

Figura 5 : A estrutura ideal do composto de perovskita  $\text{ABO}_3$



Fonte:[22]

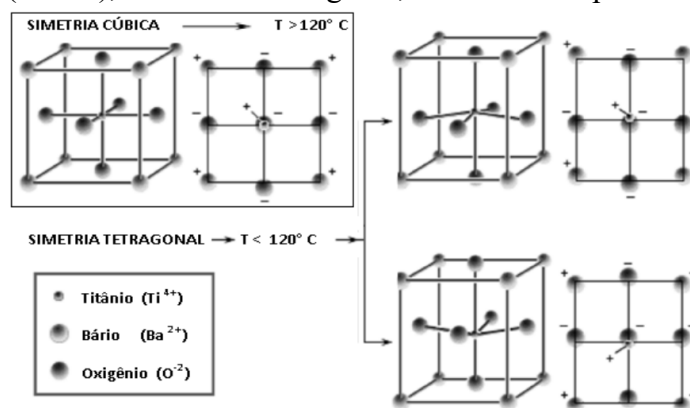
### 3.6 TITANATO DE BÁRIO ( $\text{BaTiO}_3$ ou BT)

O Titanato de Bário (BT) é um óxido com alta aplicabilidade no mercado de componentes eletrônicos em função, principalmente, de sua ferroeletricidade. A sua estrutura molecular é do tipo perovskita ( $\text{ABO}_3$ ) com simetria tetragonal em temperatura ambiente. Nessa estrutura, cada íon de  $\text{Ba}^{2+}$  e de  $\text{Ti}^{4+}$  envolvido por doze e seis íons  $\text{O}^{2-}$ , respectivamente. Os íons de  $\text{Ba}^{2+}$  estão localizados nos vértices da célula unitária e contribuem cada um com 1/8 de seu volume. Os íons  $\text{O}^{2-}$ , localizados no centro de cada face, contribuem cada um com 1/2 de seu volume para a formação da célula unitária. Os íons  $\text{Ti}^{4+}$  podem ocupar duas posições, acima ou abaixo do alinhamento com o centro da célula unitária, não coplanares com os átomos de oxigênio, contribuindo com todo o seu volume na formação da célula unitária. Desta maneira, a célula unitária de BT possui 1 íon bário, 3 íons oxigênio e 1 de titânio. Os posicionamentos dos íons de  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{O}^{2-}$  geram uma assimetria de cargas em temperatura ambiente dentro da célula unitária, ocasionando na formação de uma polarização espontânea que, por sua vez, resulta na característica de ferroeletricidade do BT (Claudinei Cerconi, 2013).

Os materiais ferroelétricos exibem uma alteração estrutural com o aumento da temperatura, passando da fase ferroelétrica para uma fase paraelétrica onde a polarização espontânea desaparece. A temperatura dessa transição é chamada de temperatura de Curie e é nela que a constante dielétrica apresenta o seu máximo.

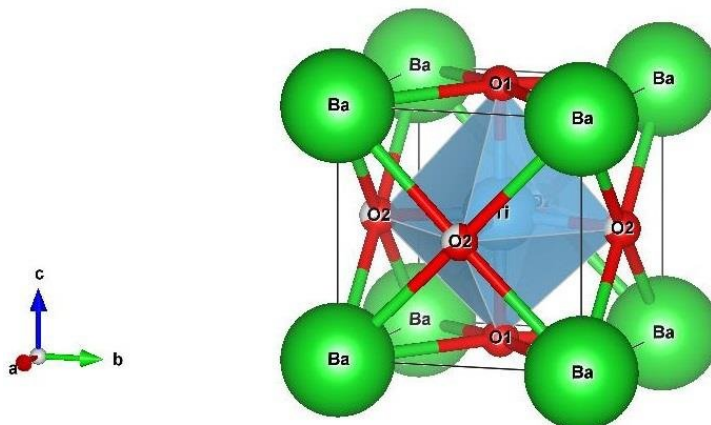
No BT essa transição de fase ocorre, em geral, a aproximadamente  $120^\circ\text{C}$ , onde o material passa da fase tetragonal para uma fase com simetria cúbica, onde todos os íons adotam posições simétricas ocasionando no desaparecimento da polarização espontânea (Fig. 5).

**Figura 6 :** Representação esquemática do  $\text{BaTiO}_3$  na sua forma cúbica, acima da temperatura de Curie ( $120^\circ\text{C}$ ), e na forma tetragonal, abaixo da temperatura de Curie.



Fonte: [23], 2013

Figura 7: Célula unitária da Estrutura Tetragonal do BaTiO<sub>3</sub>



Fonte: [24]

### 3.7 TITANATO DE BÁRIO DOPADO COM EURÓPIO 3+ (BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>)

O BT é um material cerâmico amplamente estudado devido às suas propriedades ferroelétricas, dielétricas e piezoelétricas. No entanto, quando o BT é dopado com európio trivalente (Eu<sup>3+</sup>) que atuará como centro emissor de luz introduzindo a propriedade fotoluminescente no material e tornando-o particularmente interessante para diversas outras aplicações. Por exemplo, o BaTiO<sub>3</sub>:Eu pode ser utilizado como material de fósforo em LEDs vermelhos, contribuindo para a geração de luz vermelha. Além disso, o material pode ser explorado na fabricação de displays emissores de luz vermelha, oferecendo uma alternativa aos sistemas convencionais.[28,29, 32]

Por outro lado, as propriedades fotoluminescentes do BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> dependem tanto da concentração do dopante quanto das condições de síntese[34-36]. Em particular, a emissão do Eu<sup>3+</sup> é sensível ao ambiente cristalino, permitindo a sua utilização como sonda de modificações estruturais. Por exemplo, Arnab De e Rajeev Ranjan [37], acompanhando as modificações relacionadas com a transição Stark hipersensível <sup>5</sup>D<sub>0</sub> – <sup>7</sup>F<sub>2</sub> do Eu<sup>3+</sup> em função da composição Ba(Ti<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> e com auxílio da difração de raios X, concluem que a intensificação dessa transição nestes materiais pode ser associada a heterogeneidades estruturais locais relacionadas com a transição da tetragonal - ortorrômbica. Portanto, a introdução do Eu<sup>3+</sup> no BT pode permitir não só novas aplicações como mapear possíveis alterações estruturais ocasionadas durante o processamento a laser.

### 3.8 SINTERIZAÇÃO A LASER

A sinterização a laser em filmes finos é um processo utilizado para promover a ligação de partículas ou a transformação de materiais em filmes finos utilizando feixes de laser de alta energia. Essa técnica é amplamente aplicada em diversas áreas, como eletrônica, optoeletrônica, energia, sensores, entre outras.

O processo de sinterização a laser envolve a exposição seletiva de um filme fino a um feixe de laser de alta potência e alta densidade de energia. A energia fornecida pelo laser é



absorvida pelo material, gerando calor suficiente para fundir e/ou reorganizar as partículas presentes no filme fino. Esse aquecimento controlado permite a formação de ligações interpartículas, promovendo a densificação e o fortalecimento do filme.

Existem diferentes técnicas de sinterização a laser em filmes finos, sendo uma das mais comuns é a sinterização seletiva a laser, onde o feixe de laser é direcionado para áreas específicas do filme fino, permitindo a fusão seletiva das partículas nessas regiões. Essa abordagem é utilizada, por exemplo, na fabricação de circuitos impressos e na criação de padrões complexos em dispositivos eletrônicos.

A sinterização a laser oferece várias vantagens em comparação com técnicas convencionais de processamento de filmes finos, tais como:

- Alta precisão: A sinterização seletiva a laser permite a criação de padrões complexos e detalhados em filmes finos, possibilitando a fabricação de dispositivos de alta resolução.
- Tempo de processamento reduzido: O aquecimento rápido e direcionado do feixe de laser acelera o processo de sinterização, reduzindo o tempo necessário para a conclusão do filme fino.
- Menor consumo de energia: A sinterização a laser requer menos energia em comparação com métodos convencionais, como o forno resistivo, tornando-o uma opção mais eficiente.

No entanto, é importante destacar que a sinterização a laser também apresenta desafios e limitações. A otimização dos parâmetros do processo, como potência ideal do laser, velocidade de varredura e atmosfera de processamento são essenciais para garantir a qualidade e a uniformidade do filme fino. Além disso, é importante considerar as características e propriedades do material do filme fino, bem como os requisitos específicos da aplicação desejada. Diferentes materiais podem apresentar comportamentos diferentes durante o processo de sinterização a laser, exigindo ajustes nos parâmetros do processo.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 MATERIAIS: VIDRARIAS E EQUIPAMENTOS

Os materiais utilizados foram:

#### 4.1.1 Vidrarias

- Lâminas de microscópio (Marca Kasvi),
- Beckers,
- Pipetas,
- Placas petri,
- Seringas.

#### 4.1.2 Equipamentos e ferramentas utilizados:

- Balança analítica,
- Estufa,
- Máquina de corte de baixa velocidade (Buehler IsoMet),
- Ultrassom,
- Plasma cleaner,
- Spin-Coater,
- Chapa aquecedora,
- Agitador magnético,
- Forno de fusão,
- Microscópio de varredura eletrônica (MEV, HITACHI),
- Espectrofotômetro Lambda 1050 UV-Vis-NIR,
- Cortadora a laser Epilog,
- Microscópio de varredura por sondas com Raman integrado Nanonics MV4000,
- Espectrometro Raman Horiba Scientific Xplora.

## 4.2 DESCRIÇÃO DOS PROCEDIMENTOS

### 4.2.1 Pechini

A solução utilizada neste trabalho não foi sintetizada por nós, ela foi fornecida por um colaborador já preparada, pelo professor Ronaldo Santos da Silva, do instituto de física da Universidade Federal de Sergipe. Onde ela foi feita da seguinte forma:

"Soluções de bário e titânio foram preparadas dissolvendo  $\text{BaCO}_3$  (Alfa Aesar, 99,95%) e  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  (Alfa Aesar, 97%) em água destilada. Em seguida, ácido cítrico (CA) foi adicionado às soluções na proporção molar de ( $\text{BaCO}_3$  ou  $\text{TiO}_2$ ):CA = 1:3 e 1:6, respectivamente. As soluções de ácido cítrico foram misturadas (70-80 °C) com etilenoglicol (EG), na proporção em massa de CA:EG = 3:2, a fim de promover a polimerização do citrato por reação de poliesterificação. A solução foi aquecida até 150 °C para secar a resina."(Ronaldo Silva, 2006)[47].

### 4.2.2 Limpeza

Os substratos escolhidos foram vidros de microscópio cortados em dimensão de 2 x 2 cm. Antes da deposição, os substratos foram limpos em três etapas: (i) quatro sessões de limpeza em uma câmara de ultrassom; (ii) secagem na estufa; (iii) limpeza por plasma. Na primeira sessão de limpeza por ultrassom as lâminas de vidro são postas em uma solução com detergente dentro de um béquer. Na segunda sessão, as lâminas são colocadas dentro do béquer com água destilada para remover possíveis resíduos de detergente. Na terceira sessão, o substrato é colocado dentro de um béquer com acetona e por fim, na quarta sessão, os substratos são imersos em álcool isopropílico. Cada sessão durou aproximadamente cinco minutos.

Após a limpeza por ultrassom os substratos são secos na estufa e levados para a câmara de limpeza por plasma. A limpeza por plasma se mostrou uma etapa muito importante, pois aumenta a aderência da solução ao substrato durante a deposição.

### 4.2.3 Deposição

A viscosidade da solução utilizada na etapa de deposição foi medida utilizando o método Cannon-Fenske e apresentou um valor de 893,2 cP.

Para deposição, o substrato foi colocado no spin coater, de forma que ele ficasse bem centralizado. Em seguida, a solução foi depositada no centro do substrato e foi iniciado o processo de spin coating (revestimento por rotação). A deposição do material foi feita a 3000 rpm, com uma aceleração angular de 100 rpm/s. Foi estabelecido um teste de qualidade da deposição de modo que o substrato segue para a secagem apenas quando a deposição ficasse visualmente homogênea. Caso a deposição apresentasse algum tipo de inomogeneidade novas deposições eram realizadas na tentativa de correção. Após a etapa de deposição o filme era encaminhado para a etapa de secagem.

#### 4.2.4 Secagem

Nessa etapa, após a seção de deposição por spin-coating, o filme é aquecido a 150°C por cerca de 20 minutos, para evaporar o solvente da solução e formar uma camada coesa na superfície do substrato.

#### 4.2.5 Tratamento térmico

Após finalizadas as etapas de deposição e secagem, os substratos são submetidos a um processo de tratamento térmico para eliminação de matéria orgânica, chamado de pré-calcinação, seguido por um processo de calcinação, para a formação do filme óxido-cerâmico.

Nessa etapa, os substratos foram colocados em um forno com uma taxa de aquecimento entre 9 e 10°C/min (em média, visto que não havia o controle desse parâmetro no forno utilizado). O forno foi aquecido até 550 °C (onde levava uma hora para chegar nesse patamar, sendo sua temperatura inicial a temperatura ambiente, por volta de 25°C) e permanecia nesse patamar por duas horas, depois o forno foi desligado e a temperatura diminuiu de forma livre. Essas condições foram obtidas a partir de testes preliminares que serão apresentados na seção de resultados (na Seção 5.1.1).

Após a etapa de calcinação, foi utilizada uma inspeção visual nos filmes para um controle de qualidade e selecionar aqueles a serem tratados à laser. A sinterização a laser se deu com duas condições distintas, potência de 11% e potência de 13%, em ambos os casos com a amostra posicionada no foco do feixe. A potência do laser de CO<sub>2</sub> utilizado é de 50 Watts. Durante o procedimento de sinterização o laser varreu a região tratada com 10% da velocidade máxima do equipamento, o que corresponde aproximadamente a 142.4 mm/s.

O comprimento de onda do laser utilizado tinha por volta de 10 micrômetros, o equipamento utilizado foi a cortadora a laser Epilog, um equipamento comercial. A parametrização do processo foi feita no programa Corel Draw 2007, onde era selecionada a área em que o laser iria passar, também era selecionada a opção de gravar, não de cortar, assim como a velocidade de potência do laser também eram escolhidos, no momento da impressão. Infelizmente não foi possível estimar a temperatura atingida pelo laser no filme.

Após a etapa de sinterização, os filmes foram caracterizados utilizando microscópio óptico, MEV e fotoluminescência.

#### 4.2.6 Caracterização dos filmes

Para a caracterização da microestrutura dos filmes foi utilizada a técnica de microscopia óptica, com aumento de 100 vezes, para analisar as diferentes regiões onde o filme teve e não teve tratamento a laser.

Da mesma forma foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura, para analisar a microestrutura dos filmes, onde foram feitos aumentos de 25, 500, 1500 e 5000 vezes e por meio do software ImageJ foi possível estimar a espessura do filme, onde esse programa faz uma estimativa utilizando os pixels da imagem a partir do tamanho da barra de escala da figura. Primeiro se parametrizar as distâncias a partir da medição do tamanho da barra de escala da imagem por seus pixels e a partir disso o programa conseguia estimar distâncias na figura e por meio disso foi possível fazer uma estimativa dos filmes a partir dos defeitos apresentados, como regiões que se desprenderam do filme, porém alguns defeitos apresentados, como apenas trincas ou rachaduras, não era possível fazer a medição do filme.

Nos filmes produzidos pelo método convencional foram realizadas medidas de absorção óptica para estimar o gap óptico do material produzido. Não foi possível fazer as medidas de absorção óptica no filme que teve tratamento térmico.

Por fim, no filme que teve tratamento térmico no laser, foram realizadas medidas de fotoluminescência usando um sistema Nanonics MultiView 4000<sup>TM</sup> com Raman integrado, com excitação em 532 nm, e com resolução local.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 FILMES PRODUZIDOS EM FORNO CONVENCIONAL

A primeira etapa do trabalho consistiu na definição das condições de preparo dos filmes utilizando o processo convencional de tratamento térmico em forno resistivo, com o intuito de obter condições ótimas de deposição e tratamento térmico, para elas então serem utilizadas em uma amostra tratado usando o laser de CO<sub>2</sub>.

Os filmes produzidos em forno convencional também tiveram uma caracterização microestrutural, no MEV, e óptica, com espectroscopia de absorção UV-VIS, onde foi possível estimar o band-gap óptico. Os resultados da caracterização dos filmes são melhor descritos nas seções a seguir.

#### 5.1.1 Testes preliminares

Testes iniciais de limpeza, viscosidade e deposição foram realizados com uma solução teste. A partir desses primeiros testes foi possível: (i) aperfeiçoar a limpeza do substrato, melhorando a aderência do material ao substrato; (ii) determinar a condição de deposição como viscosidade e parâmetros de deposição; (iii) entender a importância do tratamento térmico para uma melhor morfologia do filme produzido e uma otimização no uso do forno.

Foram sintetizadas 5 amostras em diferentes condições de tratamento térmico e de deposição, e se encontram na Tabela 1. Como parâmetro de qualidade de deposição foi estabelecido que os filmes passariam para a etapa seguinte apenas se apresentassem uma deposição homogênea e sem falhas como bolhas ou regiões não depositadas, caso necessário, mais de uma deposição foi realizada para fins corretivos.

Tabela 1: Tabela com as condições de deposição e de forno de cada amostra

<b>Amostra</b>	<b>Condição de deposição</b>	<b>Condição de forno</b>
BT4	Uma etapa de velocidade, 3000 rpm por 60 segundos	600°C por 5h
BT7	Uma etapa de velocidade, 3000 rpm por 60 segundos	600°C por 2h
BT9	Três etapas de velocidade, com a sequência de 1000, 2000 e 3000 rpm, com duração de 1 minuto cada	600°C por 2h
BT10 e BT13	Uma etapa de velocidade, 3000 rpm por 60 segundos	550°C por 3h

Após a deposição, os filmes passaram para a etapa de secagem, antes da calcinação. Após a secagem todos os filmes apresentaram visual translúcido e uma coloração amarronzada. Após a secagem dos filmes passaram pelo tratamento térmico como descrito na Tabela 1. Após o tratamento térmico foi verificado visualmente a qualidade de cada uma das amostras. Na amostra BT4 o filme foram identificadas trincas, assim como os filmes BT7 e BT9, e ficaram visualmente não homogêneos e com regiões se desprendendo do substrato, apesar das amostras BT7 e BT9 terem apresentado um aspecto melhor do que o BT4. As amostras BT10 e BT13 ficaram visualmente bem homogêneas, bem agregadas ao substrato e com o filme BT10 aparentemente menos transparente do que o filme BT13. A diferença de homogeneidade nesse caso significa que algumas regiões ficaram mais ou menos transparentes.

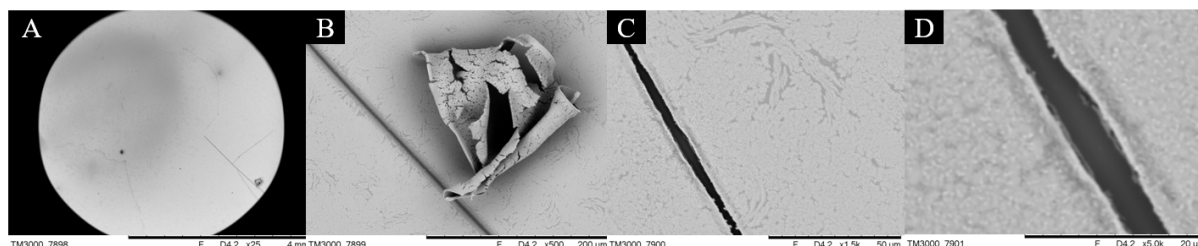
### 5.1.2 Análise microestrutural por MEV

Uma inspeção mais detalhada dos filmes produzidos foi realizada utilizando um MEV. As imagens obtidas são mostradas nas figuras 8 a 12. Todas as figuras seguem uma mesma sequência de aumento, 25 vezes para as figuras com índice A, 500 vezes para B, 1500 vezes para C e 5000 vezes para D. Para as amostras BT4, BT7 e BT9 é possível observar que houve a formação do filme (figs. 8 a 12A). Também é possível observar algumas rachaduras nos filmes que, na realidade, são trincas interfaciais onde houve um processo de desprendimento do filme do substrato (figs. 8B-D à 10B-D). Esse processo é geralmente ocasionado por tensões superficiais durante o tratamento térmico do filme fino. Além disso, no filme BT4, nota-se um possível detrito, (fig. 8B) provavelmente proveniente do desprendimento de uma parte do filme durante o manuseio da amostra.

A partir das trincas encontradas nos filmes foi possível fazer uma estimativa da espessura, a partir do programa Imagej. A amostra BT9 apresentou uma espessura média de aproximadamente 500 nm e a amostra BT7 uma média de aproximadamente 610 nm. Nas amostras em que foi possível medir a espessura foram obtidos vários valores de espessura diferentes no momento das medições, o que mostra a não homogeneidade dos filmes e explica também a diferença visual de transparência entre as regiões em um mesmo filme, visto a olho nu.

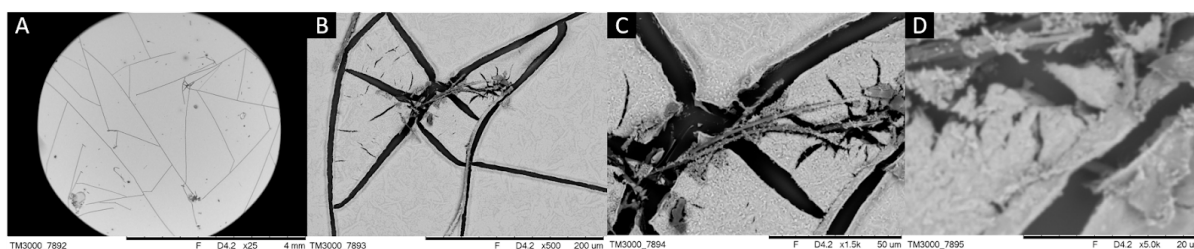
As figuras 11 e 12 mostram as imagens das amostras BT10 e BT13, respectivamente. A partir destas imagens é possível confirmar a melhor homogeneidade dessas amostras, sem defeitos morfológicos como trincas. Porém, as imagens com maior aumento mostram o que pode ser a formação de um crescimento anômalo de grãos em algumas regiões. A partir dos resultados de MEV obtidos, pode-se concluir que as modificações realizadas durante o processamento das amostras foram essenciais para aprimorar a qualidade dos filmes cerâmicos.

Figura 8- Imagens de MEV da amostra BT4; (A) imagem geral da amostra mostrando a formação do filme; as imagens (B),(C) e (D) estão mais aumentadas e detalham o aparecimento de defeitos como trincas.



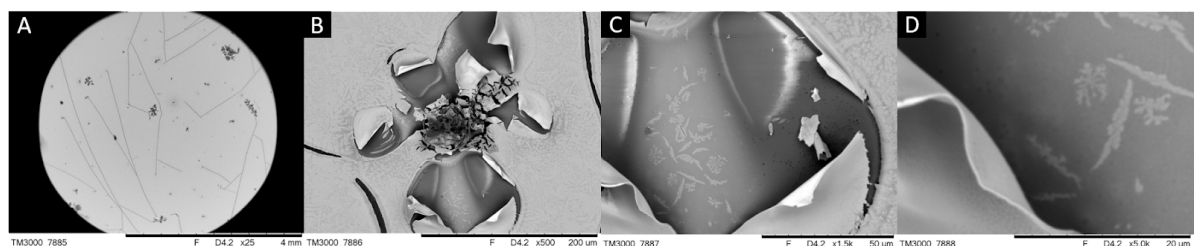
Fonte: Autor próprio

Figura 9- Imagens de MEV da amostra BT7, (A) imagem geral da amostra mostrando a formação do filme; as imagens (B),(C) e (D) estão mais aumentadas e detalham o aparecimento de defeitos como trincas.



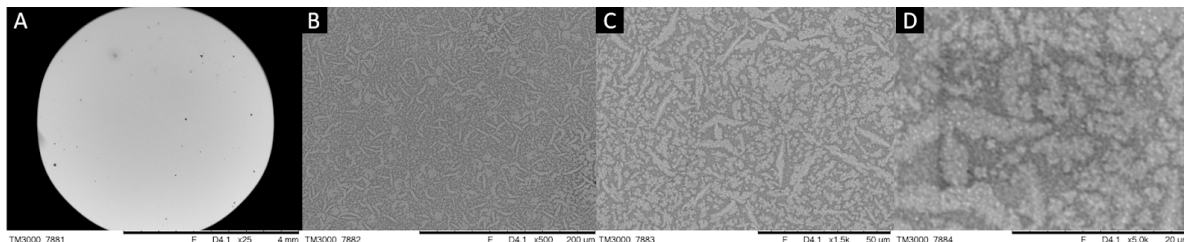
Fonte: Autor próprio

Figura 10 - Imagens de MEV da amostra BT9, (A) imagem geral da amostra mostrando a formação do filme; as imagens (B),(C) e (D) estão mais aumentadas e detalham o aparecimento de defeitos como trincas.



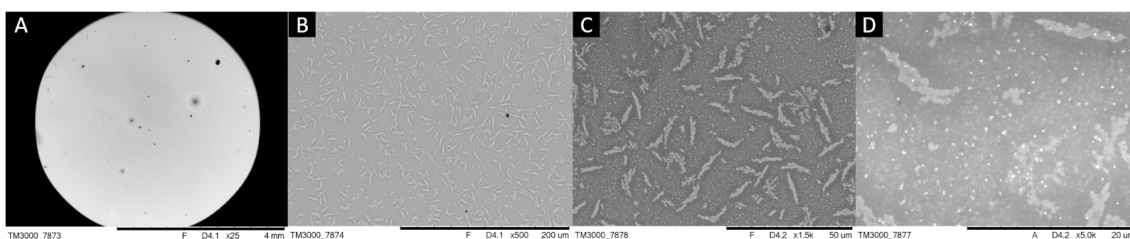
Fonte: Autor próprio

Figura 11- Imagens de MEV da amostra BT10, (A) imagem geral da amostra mostrando a formação do filme; as imagens (B),(C) e (D) estão mais aumentadas e detalham a superfície do filme



Fonte: Autor próprio

Figura 12- Imagens de MEV da amostra BT13, (A) imagem geral da amostra mostrando a formação do filme; as imagens (B),(C) e (D) estão mais aumentadas e detalham a superfície do filme.



Fonte: Autor próprio

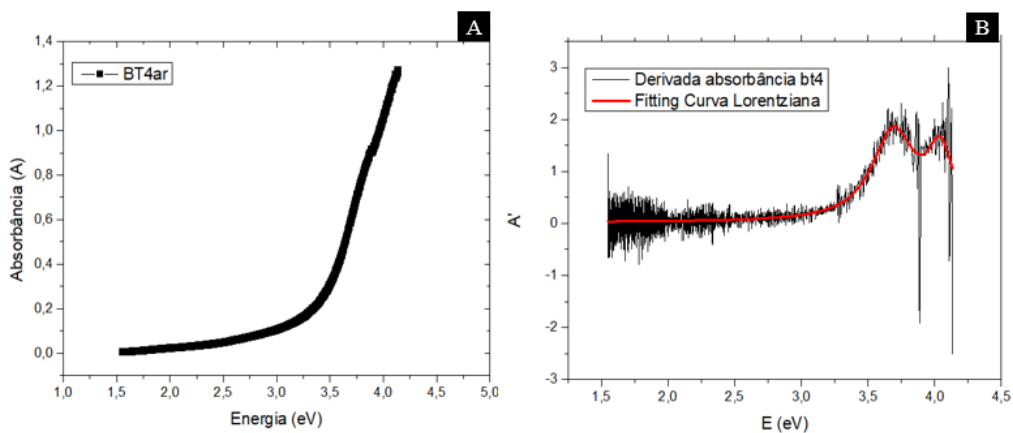
### 5.1.3 Espectroscopia de absorção UV-Vis

Os resultados das medidas de espectroscopia de absorção e a primeira derivada de cada uma das curvas estão apresentados nas figuras de 13 a 17. Analisando as figuras é possível ver que todas as amostras têm curva de absorbância semelhante: transparentes para fótons com energia menor do que 3 eV e absorvendo gradativamente fótons com energias maiores. Este resultado é coerente com o fato de que todas as amostras são do mesmo composto, BaTiO<sub>3</sub>:Eu. Apesar da dopagem com Eu, não foi possível identificar as absorções características desses íons. Isto se deve, provavelmente, à baixa concentração do dopante utilizado nessas amostras e/ou às condições de medidas. Por fim, é possível observar o surgimento de uma certa irregularidade na região entre 2 e 3 eV, melhor definido na amostra BT13. Esta irregularidade pode ser devido a reflexões internas totais que são comumente observadas em filmes finos, ou também podem estar relacionadas com a formação de alguma fase secundária no processo de fabricação.

A energia do gap óptico foi estimada para cada uma das amostras a partir do gráfico da derivada da absorção. Nestes gráficos, o ponto de máximo da primeira derivada representa a máxima taxa de absorção e, portanto, pode servir como uma estimativa semi-quantitativa da energia de gap do material. Os valores encontrados do primeiro pico para os filmes produzidos variaram entre 3,6 e 3,75 eV e estão próximos aos valores da literatura, 3,7eV [48].

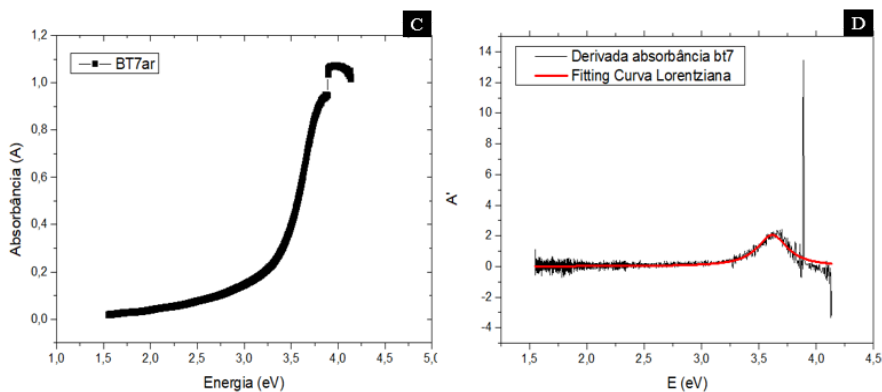


Figura 13 - Gráfico de absorvância (A) com sua respectiva derivada e aproximação lorentziana (B) Amostra BT4.



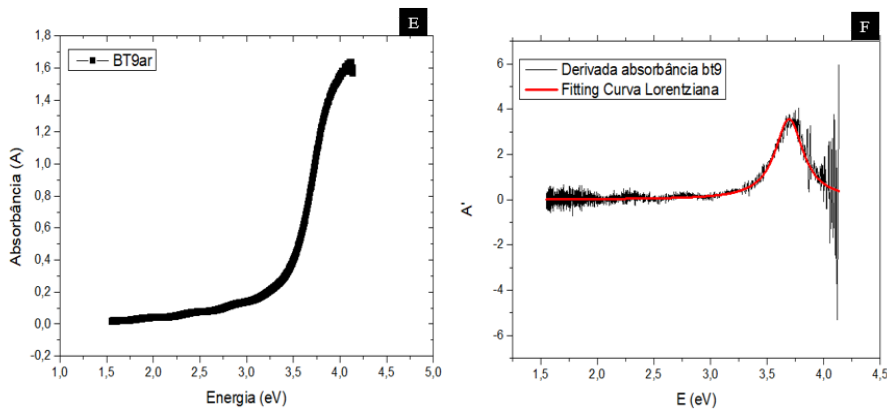
Fonte: Autor próprio

Figura 14- Gráfico de absorvância (C) com sua respectiva derivada e aproximação lorentziana (D). Amostra BT7.



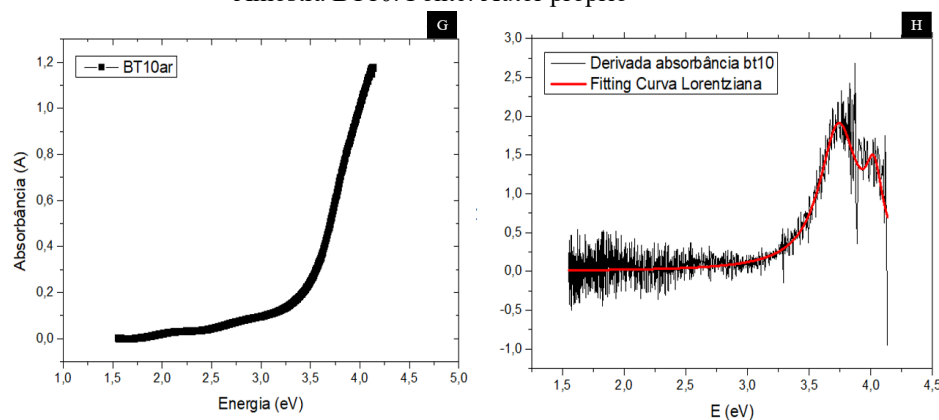
Fonte: Autor próprio

Figura 15 - Gráfico de absorvância (E) com sua respectiva derivada e aproximação lorentziana (F). Amostra BT9.



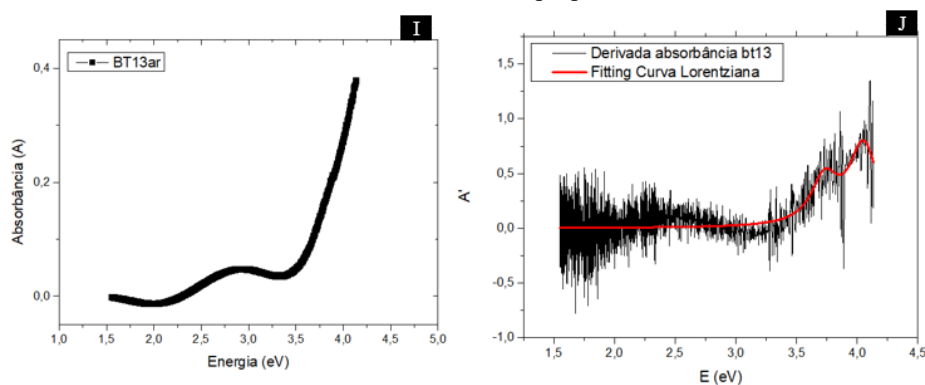
Fonte: Autor próprio

Figura 16 - Gráfico de absorvância (G) com sua respectiva derivada e aproximação lorentziana (H).  
Amostra BT10. Fonte: Autor próprio



Fonte: Autor próprio

Figura 17 - Gráfico de absorvância (I) com sua respectiva derivada e aproximação lorentziana (J).  
Amostra BT13. Fonte: Autor próprio



Fonte: Autor próprio

#### 5.1.4 Conclusão parcial

A partir dos filmes obtidos pelo processo de forno convencional conseguimos obter uma condição ideal para produção de filmes, que foi a condição dos filmes BT10 e BT13, por apresentarem uma maior homogeneidade em sua superfície, verificada tanto visualmente quanto no MEV, onde foi possível confirmar a melhor homogeneidade dessas amostras, sem defeitos morfológicos como trincas. Também foi observado que apesar das diferenças nas microestruturas todos os filmes apresentaram comportamentos semelhantes para absorção no UV-Vis e o bandgap óptico foi de aproximadamente 3,7 eV. Portanto, as condições do BT10 e BT13 foram selecionadas para a próxima etapa da investigação, a influência do tratamento com o laser de CO<sub>2</sub>. Os resultados obtidos com o tratamento térmico encontram-se na seção a seguir.

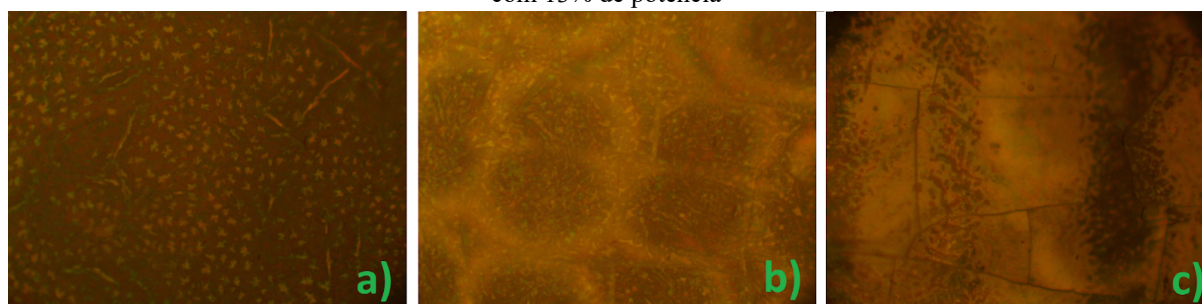
## 5.2 TRATAMENTO UTILIZANDO LASER DE CO<sub>2</sub>

Nesta seção serão apresentados os resultados do tratamento a laser dos filmes previamente produzidos de forma convencional usando a mesma metodologia do BT10 e BT13, onde foi utilizada a amostra BT6. Foram selecionados alguns filmes e nestes selecionados foram tratadas algumas regiões com diferentes condições de potência do laser, 11 e 13%. A comparação entre partes que passaram pelo tratamento usando o laser de CO<sub>2</sub> e partes que não passaram por esse tratamento foi realizada através das análises de microscopia óptica, MEV e fotoluminescência.

### 5.2.1 Microscopia Óptica

A fim de avaliar mudanças na superfície dos filmes após o tratamento a laser, foram realizadas algumas imagens de microscopia óptica comparando as regiões tratadas e não tratadas. A Figura 18 mostra a comparação entre a região não tratada (a) e as duas regiões com diferentes potências do laser, 11% (b), 13% (c). Pode-se notar que antes do tratamento a laser a superfície apresenta uma característica homogênea com um aspecto liso e sem trincas (fig. 18a). Nas imagens referentes às regiões tratadas com o laser (figs. 18b e 18c) pode-se observar uma mudança no aspecto geral da superfície, apresentando locais mais claros e mais escuros, principalmente com 13% de potência onde se vê claramente a trilha do feixe e o surgimento de trincas. Sugerimos aqui que as trincas estão relacionadas com efeitos térmicos devido à abrupta mudança de temperatura causada pela passagem do laser.

Figura 18: Imagens do filme fino obtidas no microscópio óptico com aumento de 100 vezes. a) Região onde o laser não passou. b) Região onde o laser passou com 11% de potência, c) Região onde o laser passou com 13% de potência

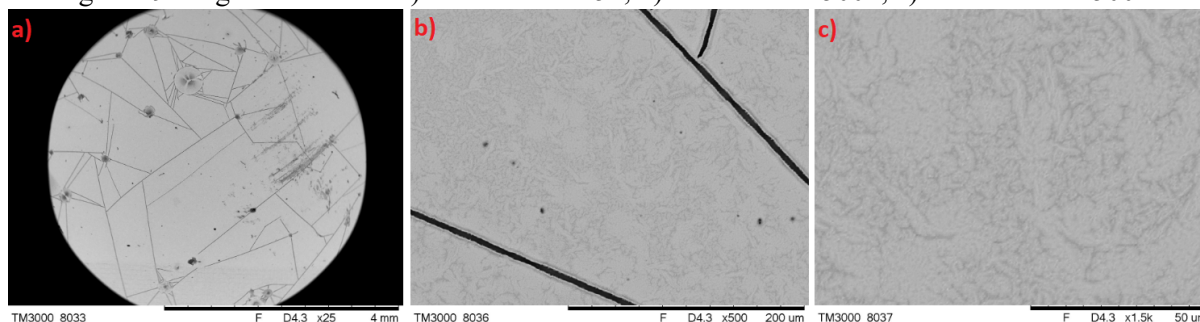


Fonte: Autor próprio

### 5.2.2 Análise microestrutural por MEV

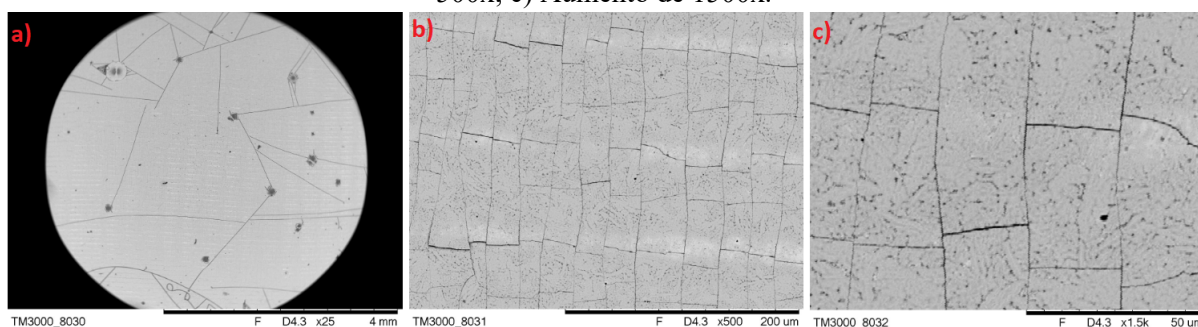
O MEV foi utilizado para avaliar com mais detalhes a superfície do filme e sua microestrutura, principalmente, com a finalidade de observar os detalhes das modificações com o tratamento a laser. As Figuras 19 a 21 mostram as imagens de MEV para as regiões não tratada, tratada com 11% e 13%, respectivamente.

Figura 19: Região sem laser a) Aumento de 25x; b) Aumento de 500x; c) Aumento de 1500x.



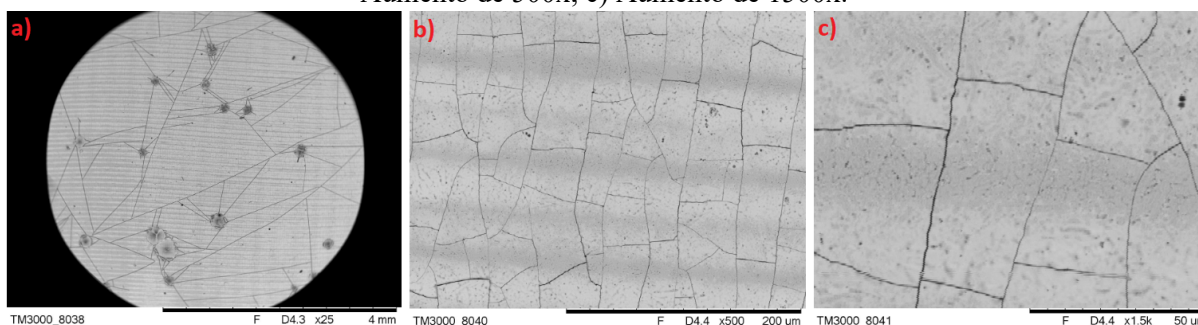
Fonte: Autor próprio

Figura 20: Imagens de mev onde o laser com 11% de potência a) Aumento de 25x; b) Aumento de 500x; c) Aumento de 1500x.



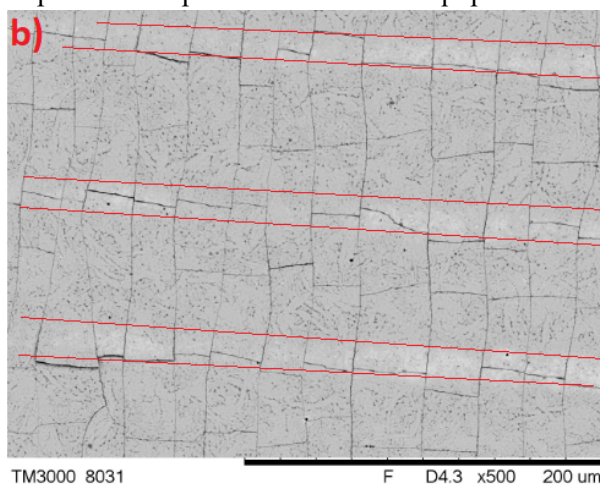
Fonte: Autor próprio

Figura 21: Imagens de mev onde o laser com 13% de potência passou. a) Aumento de 25x; b) Aumento de 500x; c) Aumento de 1500x.



Fonte: Autor próprio

Figura 22: linhas traçadas na Figura 20b) para evidenciar o caminho trilhado pelo laser, onde ele passou com potência de 11% do equipamento.



Fonte: Autor próprio

A partir das imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura é possível observar com mais clareza algumas características nos filmes por exemplo, mesmo com o aumento de 25x são observadas trincas em todas as situações, mesmo antes do filme passar por tratamento térmico. Entretanto, um aumento de 500x permite observar uma mudança microestrutural do filme, na figura 19 (não tratado) o filme apresenta um aspecto liso e homogêneo entre os duas grandes trincas, já nas figuras 20 e 21 (tratadas a laser) é possível observar que o filme está com aspecto rugoso e rachado, característicos de várias pequenas trincas ocasionadas pela passagem do laser. Além disso, é possível observar os caminhos trilhados pelo laser, como destacado na Figura 22. O aumento de 1500x permite observar que, além de algumas trincas, o laser também induziu o surgimento de poros na superfície do filme. Portanto, estes resultados mostram que o laser produziu modificações na superfície do filme induzidas por um aumento local da temperatura durante a passagem do feixe.

### 5.2.3 Fotoluminescência

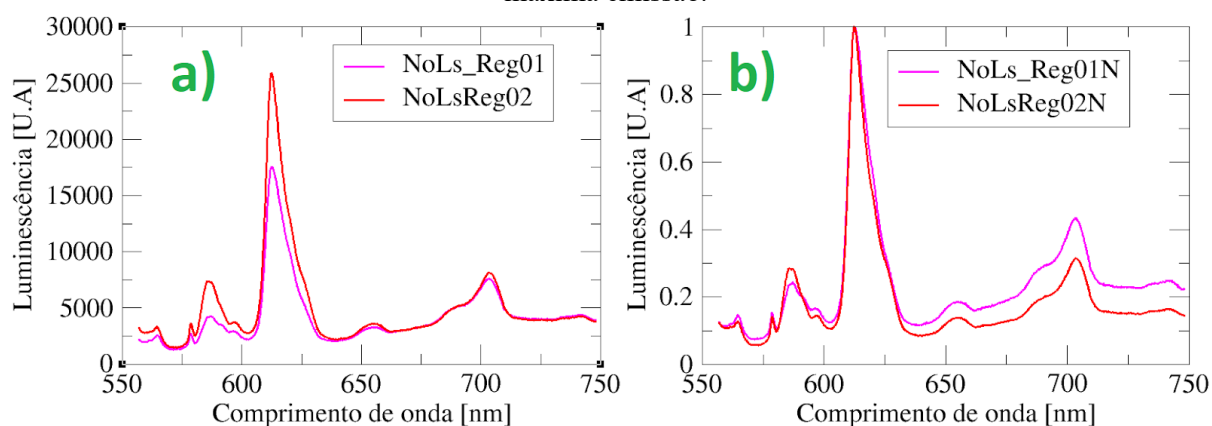
Com a finalidade de obter o espectro de luminescência para avaliar a emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  e possíveis alterações devido ao tratamento à laser, foram realizadas medidas de fotoluminescência com resolução espacial da ordem de alguns micrômetros, onde foram comparadas a região não tratada com as regiões tratadas.

As figuras 23 a 25 mostram os resultados obtidos para cada condição testada. Para cada uma das condições foram realizadas no mínimo duas medidas de emissão fotoluminescente em regiões distintas que foram selecionadas de acordo com as imagens de microscopia óptica, chamadas de região clara e região escura. Essas regiões são caracterizadas por uma menor ou maior incidência do laser durante o tratamento, respectivamente. Em cada uma das figuras 23 a 25 são apresentadas as curvas originais (a) e as curvas normalizadas pela emissão máxima (b). A normalização foi feita para fazer uma comparação visual das curvas mantendo as proporções originais.

Em todos os espectros observamos a emissão típica do  $\text{Eu}^{3+}$ , caracterizada pelas transições dos níveis  ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$  dentro da subcamada 4f. Ao se normalizar pelo pico de maior

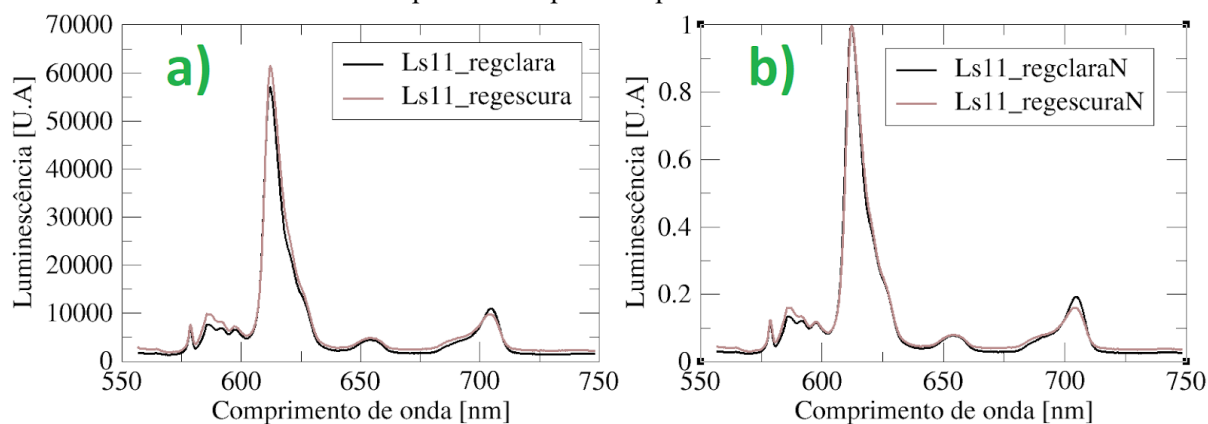
emissão de cada curva ( ${}^5D_0-{}^7F_2$ ), observamos que há pouca diferença entre os resultados obtidos dentro de uma mesma condição de potência, figuras 24 b) e 25 b). Portanto, apesar da diferença observada na microscopia óptica, as regiões clara e escura apresentam emissão luminescente semelhantes. Na figura 23 b) observamos um descasamento das curvas a partir de 630 nm, provavelmente devido à relação sinal ruído e diferenças da linha de base que podem causar distorções na curva. A fim de eliminar as distinções causadas por diferenças de linha de base e proporcionar uma melhor comparação entre cada uma das condições de processamento, foi feito um tratamento gráfico realizando a remoção linha de base de cada uma das curvas, onde foi utilizada uma função cúbica para para simular as linhas de base e em seguida subtrair esta linha de base da curva original. O resultado desse tratamento gráfico encontra-se na figura 26, onde as curvas estão normalizadas pela emissão  ${}^5D_0-{}^7F_2$  e estão sobrepostas para uma comparação visual. Pode-se observar que há uma mudança na intensidade relativa entre as emissões do  $\text{Eu}^{3+}$  a depender do tratamento realizado, principalmente entre a amostra sem tratamento e as tratadas com o laser de  $\text{CO}_2$ .

Figura 23: Região sem laser a) Curvas obtidas no teste de luminescência na região não tratada pelo laser, comparando regiões diferentes do filme; b) Curvas normalizadas por seus respectivos picos de máxima emissão.



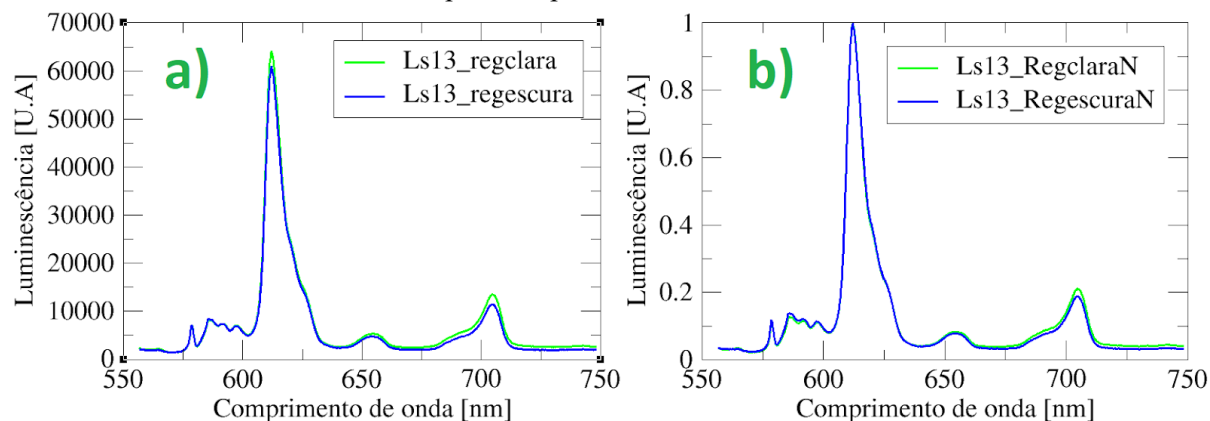
Fonte: Autor próprio

Figura 24: Laser com 11% de potência a) Curvas obtidas no teste de luminescência, com 11% de potência do laser, comparando duas regiões diferentes do filme (clara e escura); b) Curvas normalizadas por seus respectivos picos de máxima emissão.



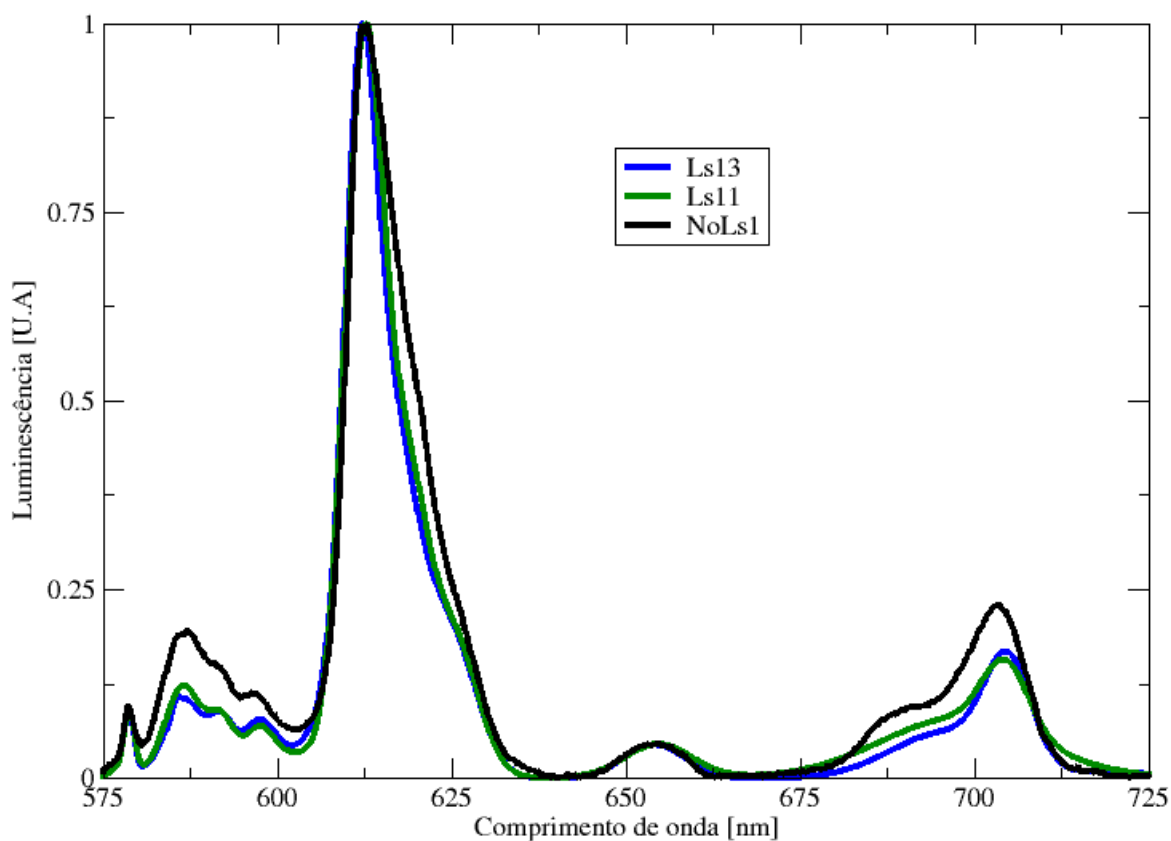
Fonte: Autor próprio

Figura 25: Laser com 13% de potência a) Curvas obtidas no teste de luminescência, com 13% de potência do laser, comparando duas regiões do filme (clara e escura); b) Curvas normalizadas por seus respectivos picos de máxima emissão.



Fonte: Autor próprio

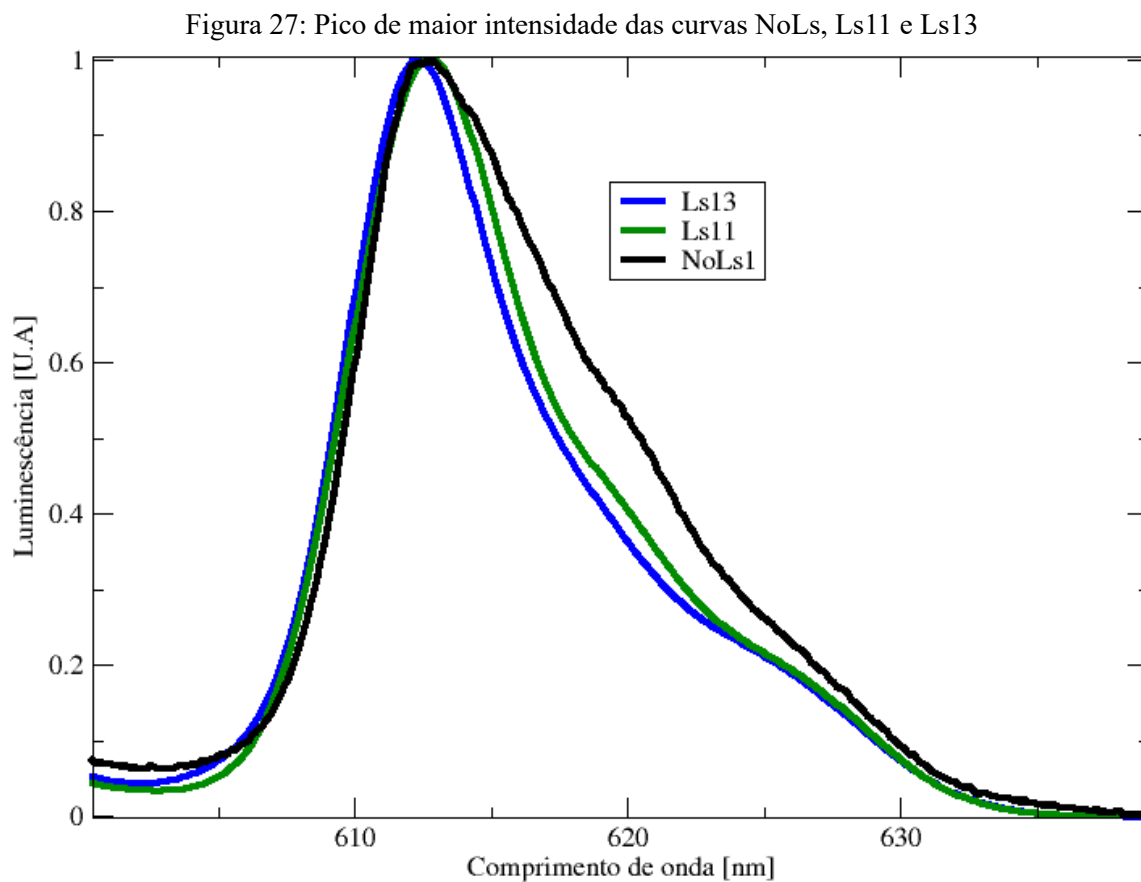
Figura 26: Comparação entre as curvas de luminescência normalizadas pelo pico, após remoção da linha de base, onde NoLs1 (Não teve tratamento térmico com o laser), Ls13 (Tratamento térmico com com potência de 13% do laser) e Ls11 (Tratamento térmico com potência de 11% do laser)



Fonte: Autor próprio

A figura 27 apresenta em destaque o pico da emissão principal  ${}^5D_0-{}^7F_2$ . Pode-se notar um estreitamento no pico ao comparar as regiões onde o laser passou (Ls13 e Ls11) com a região onde o laser não passou (NoLs1). Comparando também as curvas Ls13 e Ls11 (onde o laser passou com uma potência de 13% e 11%, respectivamente) também houve um

estreitamento do pico, mas agora com uma variação menor. Estas mudanças na emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  sugerem uma modificação no campo cristalino em torno do íon ocasionada pelo tratamento com o laser de  $\text{CO}_2$ . Portanto, sugere-se que essa modificação do ambiente cristalino se deve ao aumento de temperatura durante a passagem do laser, que pode estar ocasionando alterações estruturais no material como a cristalização.



Fonte: Autor próprio



## 6. CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como finalidade a produção de filmes finos de BT:Eu em substratos de baixo custo sinterizados em forno e usando um laser de CO<sub>2</sub>. Os filmes foram depositados com sucesso utilizando a solução Pechini de BT:Eu e o método de spin coating. Estudos das condições de deposição mostraram que tanto a viscosidade da solução como a limpeza dos substratos são determinantes para a qualidade da deposição. Por sua vez, também foi observado que esses mesmos fatores são importantes na produção dos filmes com uma morfologia adequada, ou seja, filmes que preencham todo o substrato com o mínimo de imperfeições. O tratamento térmico também mostrou ter grande influência no resultado final do filme. Estas conclusões puderam ser obtidas a partir de inspeções visuais e imagens de MEV, onde, nas amostras tratadas a 600 °C foi obtida a formação do filme em todo o substrato, mas com algumas imperfeições, provavelmente devido ao aparecimento de tensões superficiais durante o tratamento térmico. Entretanto, as amostras BT10 e BT13, tratadas a 550 °C, apresentaram os melhores resultados, seja nas inspeções visuais ou através das medidas de MEV. Estes filmes se mostraram homogêneos e com poucas falhas perceptíveis. Portanto, com esta etapa foi concluída com sucesso a fabricação dos filmes por spin-coating sinterizado em forno convencional.

Uma vez definidos os parâmetros da síntese convencional, foram realizados testes de tratamento utilizando o laser de CO<sub>2</sub>. De acordo com as observações visuais no microscópio óptico e no MEV foi possível constatar mudanças microestruturais nas regiões sinterizadas a laser em comparação com regiões que não foram sinterizadas com laser. Em particular, observou-se que o tratamento a laser induziu a formação de trincas devido ao processo de aquecimento e resfriamento rápido.

Por fim foi testada a propriedade de fotoluminescência das amostras e observou-se que a luminescência das regiões que passaram pelo processamento a laser apresentaram picos mais estreitos e melhor resolvidos, indicando que essas regiões possuem uma maior cristalinidade induzida pelo tratamento a laser.

Portanto, pode ser concluído que é possível sintetizar filmes de BT em substratos de vidro e que o processamento a laser é uma alternativa na sinterização ou tratamento térmico desses filmes. Além disso, a luminescência do Eu<sup>3+</sup> é um parâmetro promissor para ser utilizado no controle do resultado final do processamento a laser, ou seja, agindo com um teste de prova do processamento.

## 7. REFERÊNCIAS

- [1] SILVA, D. C. et al. Laser sintering and influence of the Dy concentration on BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> persistent luminescence ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, n. 6, p. 3629-3634, 2021.
- [2] DÓRIA, Aline R. et al. Ultra-fast synthesis of Ti/Ru<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub> anodes with superior electrochemical properties using an ionic liquid and laser calcination. **Chemical Engineering Journal**, v. 416, p. 129011, 2021.
- [3] VARSHNEY, Gaurav; DEBNATH, Sunandita; SHARMA, Ajay Kumar. Tunable circularly polarized graphene antenna for THz applications. **Optik**, v. 223, p. 165412, 2020.
- [4] LEI, Jincheng et al. The effect of laser sintering on the microstructure, relative density, and cracking of sol-gel-derived silica thin films. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 103, n. 1, p. 70-81, 2020.
- [5] SANTOS, J. C. A. et al. Structural, microstructural, and luminescent properties of laser-sintered Eu-doped YAG ceramics. **Optical Materials**, v. 89, p. 334-339, 2019.
- [6] ALSULTANY, Forat H. et al. Effects of CW CO<sub>2</sub> laser annealing on indium tin oxide thin films characteristics. **Soft Nanoscience Letters**, v. 4, n. 04, p. 83, 2014.
- [7] ALSULTANY, Forat H.; HASSAN, Z.; AHMED, Naser M. Catalyst-free growth of ZnO nanowires on ITO seed layer/glass by thermal evaporation method: effects of ITO seed layer laser annealing temperature. **Superlattices and Microstructures**, v. 92, p. 68-79, 2016.
- [8] HONG, Ruijin et al. Influences of CO<sub>2</sub> laser irradiation on the structure and photoluminescence of zinc oxide thin films. **Thin Solid Films**, v. 485, n. 1-2, p. 262-266, 2005.
- [9] PELLI, Stefano et al. Direct laser writing of ridge optical waveguides in silica-titania glass sol-gel films. **Optical Materials**, v. 5, n. 1-2, p. 119-126, 1996.
- [10] FUENTES, S. et al. Effects of Eu substitution on luminescent and magnetic properties of BaTiO<sub>3</sub> nanomaterials. **Journal of alloys and compounds**, v. 569, p. 52-57, 2013.
- [11] HE, Yongqing et al. Fabrication and characterizations of Eu<sup>3+</sup> doped PAN/BaTiO<sub>3</sub> electrospun piezoelectric composite fibers. **Materials Letters**, v. 314, p. 131888, 2022.8
- [12] ZARPELON, Fabiana. **Preparação, Caracterização e Aplicação de Filmes Finos de PAH/PAA com Nanopartículas de Prata no Tratamento Microbiológico de Efluentes Industriais para Reuso**. 2013. Tese de mestrado – PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2013.
- [13] DOS SANTOS, CÁSSIO MORILLA. **CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> E La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> PRODUZIDOS VIA SÍNTESE QUÍMICA**. 2007. Tese de mestrado – Faculdade de ciências de Bauru da Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2007
- [14] K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali e N. B. Larsen. **Studies of spin-coated polymer films**. The Royal Society of Chemistry. Roskilde, Dinamarca. 14 de maio de 2013. Seção C. Disponível em <<https://sci-hub.tw/https://doi.org/10.1039/C3PC90008H>>. Acesso em: 25/05/2020
- [15] MELO, Luciana de Oliveira. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopados com Li<sup>+</sup> visando possível aplicação em arquitetura**. 2001.

Tese de mestrado – Institutos de Química, Física e Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, São Paulo, Brasil. 2001

[16] Nirajan Sahu. B Parija. S Panigrahi. **Fundamental understanding and modeling of spin coating process : A review**. Indian J. Phys. Rourkela, Orissa, Índia. 2009

[17] RAMOS DE LIMA, Bruno Henrique. **ANÁLISE ESTRUTURAL DE FILMES FINOS DE HEMATITA PRODUZIDOS POR SPIN-COATING PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO**. Tese de Mestrado – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, São Paulo, Brasil. 2010

[18] M. SAYER. K. SREENIVAS. **Ceramic Thin Films: Fabrication and Applications**. Science. 02 de março de 1990. Volume 247. Março de 1990.

[19] SAMPAIO, David Vieira. **Estudo do sistema Sr1-a-b Al2O4:EuDyb sinterizado a laser e a vácuo**. 2016. Tese de doutorado – Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, Sergipe, Brasil. 2016

[20] BRAGA, A. N. S. et al. Influência do tipo de solvente na síntese de mulita pelo método Pechini. *Cerâmica*, v. 65, p. 388-393, 2019.

[21] BERNARDES, Jakeline de Carvalho. **Produção de Nanopartículas de Titanato de Bário via Método de Pechini**. 2013. Trabalho de conclusão de curso – Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá. Maringá, São Paulo, Brasil. 2013

[22] ZHAO, Jinzhu. **First-principles study of ferroelectricity in oxide superlattices**. 2013.

[23] CERCONI, Claudinei; GONZÁLEZ-BORRERO, Pedro Pablo. Preparação e caracterização de pós e filmes finos de BaTiO<sub>3</sub> sintetizados via método Pechini. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 18, p. 1510-1524, 2013.

[24] SAMANTA, Arindam; NATH, Tapan. **Structural and Electrical properties study of Nanostructured Perovskite Oxides  $Ba_{1-x}Nd_xTi_{1-y}Cr_yO_3$  (x=0.05, 0.10 & y=0.05, 0.10) prepared via Solid State method**. 2018.

[25] XU, Yuhuan. *Ferroelectrics materials and their applications*. Netherlands: Elsevier Science Publisher, 1991.

[26] CAMARGO, Shiva do Valle. **Confecção e caracterização de dosímetros luminescentes de cerâmicas de BaTiO<sub>3</sub> nanoestruturadas**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

[27] LI, Jian et al. (Ed.). **Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2020**. Springer Nature, 2020.

[28] GONZÁLEZ PENGUELLY, Brenely. **Elaboración de películas de alto espesor de BaTiO<sub>3</sub> y Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopadas con Eu<sup>3+</sup>**. 2016

[29] GARCIA HERNANDEZ, MARGARITA. **SISTEMAS LUMINISCENTES DE POLVOS Y PELICULAS NANOESTRUCTURADOS DE BaTiO<sub>3</sub>: Ln (Ln= Eu<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>) PREPARADOS POR METODOS DE QUIMICA SUAVE**. Tese de Doutorado. 2009

[30] CAMARGO, Shiva do Valle. **Confecção e caracterização de dosímetros luminescentes de cerâmicas de BaTiO<sub>3</sub> nanoestruturadas**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

[31] SITKO, Dorota. Dielectric spectroscopy study of barium titanate ceramics doped with europium ions. *Phase Transitions*, v. 87, n. 10-11, p. 1002-1010, 2014.

[32] MANEESHYA, L. V. et al. Europium incorporated barium titanate thin films for optical applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 25, p. 2507-2515, 2014.

[33] LU, Da-Yong; SUN, Xiu-Yun; TODA, Masayuki. Electron spin resonance investigations and compensation mechanism of europium-doped barium titanate ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 45, n. 11R, p. 8782, 2006.

- [34] PRIYA, Ruby et al. Structural and photoluminescence properties of Eu<sup>3+</sup>-activated BaTiO<sub>3</sub> phosphors. **Journal of Molecular Structure**, v. 1249, p. 131609, 2022.
- [35] LEE, K. T.; OSMAN, R. A. M.; POOPALAN, P. Optical characteristics and luminescence of amorphous BaTiO<sub>3</sub> thin films doped with Eu<sup>3+</sup>. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 553, p. 120515, 2021.
- [36] STREK, W. et al. Optical behavior of Eu<sup>3+</sup>-doped BaTiO<sub>3</sub> nano-crystallites prepared by sol-gel method. **Optical Materials**, v. 24, n. 1-2, p. 15-22, 2003.
- [37] DE, Arnab; RANJAN, Rajeev. Synergistic role of poling in enhancing structural heterogeneity in perovskite piezoelectrics. **Physical Review B**, v. 98, n. 9, p. 094111, 2018.
- [38] ANTONELLI, E.; HERNANDES, A. C. Sinterização de filmes espessos de Ba (Ti<sub>0</sub>, 85Zr<sub>0</sub>, 15) O<sub>3</sub> por varredura laser. **Cerâmica**, v. 55, p. 94-99, 2009.
- [39] MACEDO, Zélia Soares; HERNANDES, Antonio Carlos. Laser sintering of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> ferroelectric ceramics. **Materials Letters**, v. 55, n. 4, p. 217-220, 2002.
- [40] MACEDO, Z. S.; HERNANDES, Antônio Carlos. A quantitative analysis of the laser sintering of bismuth titanate ceramics. **Materials Letters**, v. 59, n. 27, p. 3456-3461, 2005.
- [41] MACEDO, Z. S.; HERNANDES, Antônio Carlos. Sinterização ultra-rápida de materiais cerâmicos usando radiação laser. **Cerâmica**, v. 46, p. 196-199, 2000.
- [42] SILVA, Ronaldo Santos da. **Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de Ba<sub>1-x</sub>CaxTiO<sub>3</sub> (0 menor igual x menor igual 0.30) sinterizadas a laser**. 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [43] ANTONELLI, Eduardo et al. Thick film laser sintering: an evidence for two-step process. **The Open Crystallography Journal**, v. 6, n. 1, 2013.
- [44] DE BRITO, Francisco Iranilson Gomes; MEDEIROS, Katarine F.; LOURENÇO, Jorge Magner. Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó. **Holos**, v. 3, p. 204-211, 2007.
- [45] WAETJEN, Anja M. et al. Slurry deposition by airbrush for selective laser sintering of ceramic components. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 1, p. 1-6, 2009.
- [46] MACEDO, Zélia Soares. **Sinterização a laser e caracterização física dos compostos Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> e Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>**. 2003. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [47] SILVA, Ronaldo Santos da; HERNANDES, Antônio Carlos. Laser sintering of BaTiO<sub>3</sub> ceramics obtained from nanometric powders. In: **Materials science forum**. Trans Tech Publications Ltd, 2006. p. 1216-1220.
- [48] MACARIO, Leilane Roberta. **Efeito das terras raras nas propriedades óticas do BaM'O. IND. 3'(M== Zr, Ti)**. 2010.
- [49] OLIVEIRA, Marco Aurélio de. **Investigação das propriedades físicas do sistema titanato de bário modificado com íons doadores nos sítios A e/ou B**. 2017.
- [50] SOUSA, Fernanda LC et al. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TITANATO DE BÁRIO, DOPADOS COM EURÓPIO E NEODÍMIO. **Eclética Química**, v. 38, p. 54-60, 2013.