



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE COMPUTAÇÃO**

OSVALDO CORRÊA

**DESENVOLVIMENTO DE PASTA DE MICRO GRAFITE IMERSO EM MATRIZ
VÍTREA PARA APLICAÇÃO EM SENSORES PIEZORESISTIVOS**

**DEVELOPMENT OF MICROGRAPHITE PASTE IMMERSE IN GLASS
MATRIX FOR APPLICATION IN PIEZORESISTIVE SENSORS**

Campinas

2022

OSVALDO CORRÊA

DESENVOLVIMENTO DE PASTA DE MICRO GRAFITE IMERSO EM MATRIZ
VÍTREA PARA APLICAÇÃO EM SENSORES PIEZORESISTIVOS

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica na Área de Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica.

Thesis presented to the Faculty of Electrical Engineering and Computing of the State University of Campinas as part of the requirements for obtaining the title of Doctor in Electrical Engineering in the area of Electronics, Microelectronics and Optoelectronics.

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
PELO ALUNO OSVALDO CORRÊA, E
ORIENTADA PELO PROF. DR. JACOBUS
WILLIBRORDUS SWART

Orientador: Prof. Dr. Jacobus Willibrordus Swart

Co-orientador: Prof. Dr. Stanislav Mochkalev

CAMPINAS

2022

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

C817d Corrêa, Osvaldo, 1961-
Desenvolvimento de pasta de micro grafite imerso em matriz vítrea para aplicação em sensores piezoresistivos / Osvaldo Corrêa. – Campinas, SP : [s.n.], 2022.

Orientador: Jacobus Willibrordus Swart.

Coorientador: Stanislav A. Mochkalev.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Detectores. 2. Sensores inteligentes. 3. Sensores táteis. I. Swart, Jacobus Willibrordus, 1950-. II. Mochkalev, Stanislav A., 1952-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Development of micrographite paste immerse in glass matrix for application in piezoresistive sensors

Palavras-chave em inglês:

Detectors

Smart sensors

Tactile sensors

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Doutor em Engenharia Elétrica **Banca**

examinadora:

Jacobus Willibrordus Swart [Orientador]

José Alexandre Diniz

Fabiano Fruett

Nilton Itiro Morimoto

Marcelo Ornaghi Orlandi

Data de defesa: 30-03-2022

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Elétrica

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-8619-2239>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/4265509027095257>

Comissão examinadora – Tese de doutorado defendida por Osvaldo Corrêa, RA192722 e aprovada em 30 de Março de 2022 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores*:

Prof. Dr. Jacobus Willibrordus Swart (orientador)
FEEC/UNICAMP

Prof. Dr. Prof. Dr. José Alexandre Diniz
FEEC/UNICAMP

Prof. Dr. Fabiano Fruett
FEEC/UNICAMP

Dr. Nilton Itiro Morimoto
LSI/USP

Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi
LIEQ/UNESP- Araraquara

A Ata da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros da Comissão Examinadora, encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço a Deus, por todo contexto criado, proporcionando um ambiente desafiador, na busca do saber.

Agradeço aos meus pais José Corrêa (In Memoriam) e Catarina Cutschera Corrêa, pela orientação, pelos ensinamentos de valores éticos, que balizam a minha vida.

Agradeço ao Prof. Dr. Jacobus Willibrordus Swart pelo apoio incondicional desde a aceitação como orientador, assim como em momentos de reflexão, durante o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Stanislav A. Moshkalev, pelas dezenas de discussões e orientações. Muito conhecimento absorvido, experiências compartilhadas, sempre me apoiando e orientando em momentos difíceis.

Agradeço a Dra. Raluca Savu, pelas inúmeras discussões, auxílio no laboratório sem as quais não seria possível realizar este trabalho.

Agradeço a engenheira Mara A. Canesqui, do laboratório CCSNano, por todo apoio na caracterização das amostras e por toda paciência em me ouvir nos momentos filosóficos.

Agradeço ao químico, Dr. Pompeu Pereira de Abreu Filho, por toda orientação na formulação e fabricação das matrizes vítreas para baixa temperatura, além disso, agradeço muito, pelas inúmeras aulas e discussões sobre o tema, o que permitiu a concretização desse projeto.

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvida uma nova tecnologia de fabricação de filmes piezoresistivos baseados numa fase condutora de micro grafite (MG) e matriz vítrea, para aplicação em substrato de alumina, com temperatura de sinterização reduzida de 600°C.

Foram produzidos dispositivos piezoresistivos a partir de pastas compósitas de MG (Micrograf HC 30 e Micrograf 99503UJ) cujas superfícies foram modificadas de hidrofóbicas para hidrofílicas. Esta modificação foi feita misturando-se as partículas do MG com uma solução aquosa de carboximetil celulose de sódio (CMCNa); onde as regiões hidrofóbicas das cadeias anfílicas da CMCNa, dissolvidas no meio aquoso, estabeleceram ligações de van der Waals com a superfície, também hidrofóbica, do MG.

Estas partículas hidrofílicas foram essenciais para a formação dos filmes piezoresistivos, permitindo a molhabilidade das partículas de frita de vidro e boa aderência ao substrato de alumina, formando um filme com frita de vidro e MG homogeneamente distribuídas em meio aquoso.

As formulações das fritas de vidro com temperatura de sinterização reduzida são baseadas no sistema Bi-B-Zn, e foram testadas nas preparações das pastas com as seguintes composições (% Mol): 30Bi₂O₃ / 55B₂O₃ / 15ZnO; 30Bi₂O₃ / 51B₂O₃ / 4SiO₂ / 15ZnO; 30Bi₂O₃ / 45B₂O₃ / 10SiO₂ / 15ZnO e 30Bi₂O₃ / 48B₂O₃ / 10SiO₂ / 2Al₂O₃ / 10ZnO. Nestas composições as porcentagens de Bi₂O₃ foram mantidas constantes (30 % Mol) para a obtenção de vidros com temperaturas de sinterização de 600°C evitando as perdas do MG por oxidação.

Os filmes piezoresistivos preparados com uma matriz vítrea composta por 30Bi₂O₃ / 48B₂O₃ / 10SiO₂ / 2Al₂O₃ / 10ZnO, apresentaram os melhores resultados, com resposta linear à deformação. Tais resultados foram atribuídos às presenças do SiO₂ e Al₂O₃.

Os filmes piezoresistivos foram impressos por processo serigráfico e apresentaram boa rigidez, permanecendo íntegros mesmo após as múltiplas aplicações de deformação.

Foram testados o Micrograf HC 30 e Micrograf 99503UJ com dimensão lateral média das partículas de 30 e 3 µm, respectivamente. A melhor aderência foi obtida com o Micrograf 99503UJ, sendo atribuída à dimensão lateral média das

partículas de 3 μm e uma densidade (0,21 g/cm^3), maior em relação ao o Micrograf HC 30 (0,12 g/cm^3).

A estabilidade estrutural do filme piezoresistivo foi testada em dispositivo em configuração cantiléver, por meio da aplicação de uma carga de 600 gF, que foi carregada e descarregada sucessivamente por 1000 vezes. Como resultado, apresentou um erro com carga de $\pm 0,12\%$ e, sem carga de $\pm 0,13\%$ em relação aos valores médios, abaixo do erro máximo permitido em sensores de pressão para o mercado automotivo (Garside 2022).

Foi produzido um protótipo de sensor de pressão em substrato de alumina, similar aos sensores de pressão comumente usados na indústria automotiva, exceto a composição dos materiais piezoresistivos onde, ao invés de usar RuO_2 foi utilizado o micro grafite como fase condutora.

Ao ser submetido à pressão, apresentou uma resposta linear, mostrando uma possibilidade promissora, obtendo-se uma sensibilidade de 3mV/V.

Palavras-chave: filme piezoresistivo, filme condutor, pasta piezoresistiva, filme espesso, sensor de pressão, frita de vidro, micro grafite.

ABSTRACT

In this work, a new technology for manufacturing piezoresistive films based on a conductive phase of micro graphite (MG) and glass matrix was developed, for application on alumina substrate, with a reduced sintering temperature of 600°C. Piezoresistive devices were produced from MG composite pastes (Micrograf HC 30 and Micrograf 99503UJ) whose surfaces were modified from hydrophobic to hydrophilic. This modification was made by mixing the MG particles with an aqueous solution of sodium carboxymethyl cellulose (CMCNa); where the hydrophobic regions of the amphiphilic chains of CMCNa, dissolved in the aqueous medium, established van der Waals bonds with the surface, also hydrophobic, of MG.

These hydrophilic particles were essential for the formation of piezoresistive films, allowing the wettability of the glass frit particles and good adhesion to the alumina substrate, forming a film with glass frit and MG homogeneously distributed in an aqueous medium.

The reduced sintering temperature glass frit formulations are based on the Bi-B-Zn system and were tested in the paste preparations with the following compositions (% Mol): 30Bi₂O₃ / 55B₂O₃ / 15ZnO; 30Bi₂O₃ / 51B₂O₃ / 4SiO₂ / 15ZnO; 30Bi₂O₃ / 45B₂O₃ / 10SiO₂ / 15ZnO and 30Bi₂O₃ / 48B₂O₃ / 10SiO₂ / 2Al₂O₃ / 10ZnO. In these compositions, the percentages of Bi₂O₃ were kept constant (30 % Mol) to obtain glasses with sintering temperatures of 600°C, avoiding MG losses by oxidation.

Piezoresistive films prepared with a vitreous matrix composed of 30Bi₂O₃ / 48B₂O₃ / 10SiO₂ / 2Al₂O₃ / 10ZnO, showed the best results, with linear response to deformation. Such results were attributed to the presence of SiO₂ and Al₂O₃.

The piezoresistive films were printed by serigraphic process and showed good rigidity, remaining intact even after multiple deformation applications.

Micrograf HC 30 and Micrograf 99503UJ with average lateral particle size of 30 and 3 µm, respectively, were tested. The best adhesion was obtained with the Micrograf 99503UJ, being attributed to the average lateral dimension of the particles of 3 µm and a density (0.21 g/cm³), higher in relation to the Micrograf HC 30 (0.12 g/cm³).

The structural stability of the piezoresistive film was tested in a device in a cantilever configuration, by applying a load of 600 gF, which was loaded and

unloaded successively for 1000 times. As a result, it presented an error with load of $\pm 0.12\%$ and, without load, of $\pm 0.13\%$ in relation to the average values, below the maximum error allowed in pressure sensors for the automotive market (3.0%). A prototype of a pressure sensor was produced on an alumina substrate, similar to the pressure sensors commonly used in the automotive industry, except for the composition of piezoresistive materials where, instead of using RuO_2 , micro graphite was used as the conductive phase.

When submitted to pressure, it presented a linear response, showing a promising possibility, obtaining a sensitivity of 3mV/V .

Keywords: piezoresistive film, conductive film, piezoresistive paste, thick film, pressure sensor, glass frit, micro graphite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Composição típica (em massa) de uma pasta piezoresistiva comercial.....	26
Figura 2 - Variações da viscosidade da pasta durante o processo de impressão.....	29
Figura 3 - Fluxograma do processo de produção de filmes espessos (*).	32
Figura 4 - (A) Layout de um sensor com trilhas condutoras de Ag e filmes de RuO ₂ . (B) Vista de corte.....	34
Figura 5 - Extensômetro (<i>Strain Gage</i>).....	36
Figura 6 - Curva de comportamento da resistividade x fração de volume de partículas condutoras.	40
Figura 7 - Ilustração do sistema percolativo.....	41
Figura 8 - Microestrutura e mecanismo de condução por tunelamento em filmes piezoresistivos.	43
Figura 9 - Modelo de tunelamento-percolação de Balberg.....	44
Figura 10 - Fluxograma de preparação das fritas de vidro.....	49
Figura 11 - Cadinho de grafite sintético (dimensões indicadas) contendo a mistura dos componentes da frita de vidro.	51
Figura 12 - Forno usado para fundir a mistura dos componentes da frita de vidro.....	51
Figura 13 - Curvas de aquecimento durante a fusão da frita. Curva azul aquecimento programado pelo usuário e a vermelha a resposta da temperatura real do forno.	52
Figura 14 - Processo de vazamento da frita de vidro fundida sobre uma placa de grafite sintético.	52
Figura 15 - Frita de vidro após o vazamento sobre a base de grafite sintético.	53
Figura 16 - (A) Frita de vidro solidificada sobre a base de grafite sintético, (B) Bismuto metálico (Bi ⁰) segregado, e (C) Frita de vidro peneirada (200 mesh).	53
Figura 17 - Moinho almofariz com pistilo e panela de alumina.....	54
Figura 18 - Processo de fabricação da frita de vidro: (A) Etapa de fusão a 900°C. (B) e (C) Vazamento na água gelada.....	55
Figura 19 - Frita de vidro após o vazamento na água gelada.....	55
Figura 20 - Frita de vidro após a moagem no moinho almofariz e peneiramento numa peneira de 200 mesh (74 µm).	55
Figura 21 - Filmes condutores de Ag/Pt para possibilitar o contato elétrico do filme de Micrograf 99503UJ através dos fios de Cu soldados.....	59

Figura 22 - (A) Aplicação com rodo de poliuretano da pasta de Ag/Pt sobre a tela serigráfica. (B) Filmes de Ag/Pt sobre o substrato de alumina.	60
Figura 23 - Sequência de operações nas preparações dos filmes piezoresistivos sobre os substratos de alumina com o espalhamento da pasta condutora com rodo de poliuretano.	62
Figura 24 - (A) Aplicação com rodo de poliuretano da pasta condutora sobre a tela serigráfica. (B) Filmes de Micrograf 99503UJ impressos sobre o substrato de alumina. (C) Filmes de Micrograf 99503UJ depositados sobre os filmes de Ag/Pt por serigrafia.	63
Figura 25 - Amostras de filmes piezoresistivos de Micrograf 99503UJ com as espessuras indicadas.	63
Figura 26 - Amostra de filmes condutores de Micrograf 99503UJ (R1 e R2) com as espessuras indicadas.	64
Figura 27 - Filme piezoresistivo aplicado sobre o substrato de alumina engastado em configuração cantiléver.	65
Figura 28 - Arranjo experimental para as determinações das sensibilidades ($\Delta R/R$) com o tensionamento dos substratos, usando-se o multímetro, Agilent 34401A (digital 6 ½ dígitos).	67
Figura 29 - Arranjo experimental para as determinações das sensibilidades (mV/V) e ($\Delta R/R$), através do incremento da tensão mecânica de 0 a 800 gF.	68
Figura 30 - (A) Amostra 110 com dois filmes piezoresistivos. (B) Diagrama elétrico para ½ ponte de Wheatstone usada nas medições.	69
Figura 31 - Arranjo experimental e diagrama elétrico para a ponte de Wheatstone usada nas determinações das sensibilidades (mV/V) das amostras.	70
Figura 32 - Impressão serigráfica manual.	72
Figura 33 - (A) Impressora serigráfica. (B) Mecanismo de impressora serigráfica. (C) e (D) Desenhos das impressões. (E) Espalhamento da pasta com o rodo de poliuretano. (F) Filmes piezoresistivos impressos sobre o substrato tridimensional de alumina.	72
Figura 34 - (A) Base da impressora serigráfica com o substrato posicionado para a impressão. (B) Deslocamento automático da base da impressora com o substrato para a impressão.	73
Figura 35 - Difratoograma do grafite, Plano (002) (*) (Joint Committee on Powder Diffraction Standards – JCPDS 00-008-0415)	75

Figura 36 – Distribuição de frequência do tamanho e porcentagem de distribuição acumulada das partículas para o Micrograf 99503UJ.....	76
Figura 37 – Análise termogravimétrica (TGA).....	77
Figura 38 - Difratoograma de raios X para amostra 10 (30Bi ₂ O ₃ 55B ₂ O ₃ 15ZnO).....	79
Figura 39 - Difratoograma de raios X para amostra 30 (30Bi ₂ O ₃ 55B ₂ O ₃ 15ZnO).....	79
Figura 40 - Distribuição de frequência e porcentagens das distribuições acumuladas das partículas para a amostra 38 após a primeira moagem no moinho almofariz.	80
Figura 41 - Distribuição de frequência e porcentagens das distribuições acumuladas das partículas para a amostra 38 após a segunda moagem no moinho de alta energia com bolas de alumina.	82
Figura 42 - (A) Difratoograma da amostra de filme piezoresistivo preparada usando-se uma pasta condutora com Micrograf 99503UJ + Frita de vidro (30Bi ₂ O ₃ 48B ₂ O ₃ 10SiO ₂ 2Al ₂ O ₃ 10ZnO) + CMCNa e impressa sobre um substrato de alumina.....	86
Figura 43 - (A) Difratoograma de raios X para a amostra 38 (30Bi ₂ O ₃ 48B ₂ O ₃ 10SiO ₂ 2Al ₂ O ₃ 10ZnO), na forma de pó.....	87
Figura 44 - Tratamento térmico da mistura sólida Micrograf HC 30 + Frita de vidro.....	89
Figura 45 - Tratamento térmico da mistura sólida Micrograf 99503UJ + Frita de vidro.....	90
Figura 46 - Resultado do tratamento térmico da mistura sólida (0,16 g de Micrograf 99503UJ + 1 g da Frita de vidro) mostrado na figura anterior (Figura 45 A).....	91
Figura 47 - Resultado do tratamento térmico da mistura sólida (0,16 g de Micrograf 99503UJ + 1 g da Frita de vidro) mostrado na figura anterior (Figura 46).....	91
Figura 48 - Tratamento térmico da mistura sólida Micrograf HC 30 + Frita de vidro e os pontos condutores a não condutores do filme obtido. Modelagem mostrando as diferenças em relação aos volumes ocupados pelo Micrograf HC 30 e pela frita de vidro na mistura.	92
Figura 49 - Resultado do tratamento térmico da mistura sólida (0,16 g de Micrograf 99503UJ + 1 g da Frita de vidro) mostrado na figura anterior (Figura 48).....	93

Figura 50 - Dados experimentais do tratamento térmico para a pasta contendo Micrograf HC 30 + Frita de vidro + CMCNa.	95
Figura 51 - Dados experimentais do tratamento térmico para a pasta contendo Micrograf 99503UJ + Frita de vidro + CMCNa.	96
Figura 52 - (A) Frita de vidro solidificada sobre uma placa de grafite sintético, (B) Bismuto metálico segregado.....	97
Figura 53 - (A) Preparação feita com cadinho de grafite sintético. (B) Preparação feita com cadinho de alumina.	98
Figura 54 - (A) Preparação feita com a fusão de uma mistura sólida de $30\text{Bi}_2\text{O}_3$ $55\text{B}_2\text{O}_3$ 15ZnO (30 % Mol) na presença de em fragmento de grafite sintético num cadinho de alumina.....	99
Figura 55 - Cadeia de carboximetil celulose de sódio (CMCNa) com caráter anfifílico.	101
Figura 56 – Modelagem do sistema piezoresistivo.	102
Figura 57 – Dados experimentais da preparação de uma pasta úmida contendo Micrograf 99503UJ + Frita de vidro + H_2O , deposição sobre um substrato de alumina e tratamento térmico.	103
Figura 58 - Dados experimentais da preparação de uma pasta úmida contendo Micrograf 99503UJ + Frita de vidro + CMCNa, deposição sobre substrato de alumina e tratamento térmico.	104
Figura 59 - Resposta da amostra 59 com carga.	106
Figura 60 - Respostas obtidas das amostras 65, 66 e 102 com carga preparadas com as fritas de vidro indicadas.	108
Figura 61 - Variações das resistências ($\Delta R/R_0$) em função do tempo após as tensões mecânicas dos filmes sob ações das cargas.	110
Figura 62 - Filme piezoresistivo (Amostra 102).....	111
Figura 63 - Microscopias eletrônicas de varredura da superfície do filme piezoresistivo (Amostra 102). Barras de escala 50 μm (A) e 10 μm (B).	111
Figura 64 - Microscopias eletrônicas de varredura da superfície de fratura do filme piezoresistivo (Amostra 102). Barras de escala 500 μm (A) e 40 μm (B).	112
Figura 65 - Microscopias eletrônicas de varredura da interface filme / substrato de alumina (Amostra 102). Barras de escala: 10 μm (A) e (B).	112

Figura 66 - Resposta da resistência elétrica em função da relação de massa Micrograf 99503UJ : Frita de vidro.	114
Figura 67 - Respostas obtidas para as resistências elétricas nas tensões mecânicas para a amostra 102.	115
Figura 68 - Respostas da amostra 105, sob carga.	116
Figura 69 - Respostas obtidas da amostra 110, sob carga.	117
Figura 70 - (A) Amostra 110. (B) Diagrama elétrico da ponte de Wheatstone.	118
Figura 71 - (A) Resposta com carga (600gF) e sem carga, ao longo de 1000 ciclos.	119
Figura 72 - (A) Substrato de alumina com os filmes piezoresistivos de Micrograf 99503UJ e condutor de Ag/Pt. (B) Diagrama elétrico da ponte de Wheatstone. (C) Fios de cobre soldados para as conexões externas.	120
Figura 73 - (A) Substrato de alumina com os filmes de micro grafite Micrograf 99503UJ e de Ag/Pt. (B) Vista 3D do substrato. (C) Vista em corte do substrato. (D) Simulação da deformação da membrana de alumina do substrato.	121
Figura 74 - (A) Respostas do dispositivo piezoresistivo em função da pressão aplicada.	122
Figura 75 - (A) Arranjo experimental para testar o filme piezoresistivo de micro grafite Micrograf 99503UJ como sensor de pressão. (B) Montagem do sensor para os testes de pressão.	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - das amostras: 10 (A), 12 (B) e 13 (C).....	50
Tabela 2 - Composição das amostras: 30 (D), 38 (E).....	56
Tabela 3 - Relações de massa Micrograf 99503UJ: Frita de vidro e relações de volume Frita de vidro: Micrograf 99503UJ nas misturas sólidas.	57
Tabela 4 - Diâmetros acumulados para o Micrograf 99503UJ.	77
Tabela 5 - Diâmetros acumulados para a amostra 38 após, a primeira.....	81
Tabela 6 - Diâmetros acumulados para a amostra 38 após, a segunda moagem.	81
Tabela 7 - Componentes usados na formulação da frita (amostra 10) e determinados por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX).	83
Tabela 8 - Componentes usados na formulação da frita (amostra 38) e determinados por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX).	83
Tabela 9 - Componentes usados na formulação da frita (amostra 30) e determinados por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX).	84
Tabela 10 - Relações de massa Micro grafite: Frita de vidro e relações de volume Frita de vidro: Micro grafite nas misturas sólidas.	88

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
RESUMO.....	6
ABSTRACT	8
LISTA DE FIGURAS.....	10
LISTA DE TABELAS	15
SUMÁRIO.....	16
CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	20
1.1. Introdução.....	20
1.2. Objetivos.....	23
CAPITULO II: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1. Pastas piezoresistivas	25
2.1.1. Fritas de vidro.....	26
2.1.2. Fase condutora.....	27
2.1.3. Fase orgânica (veículo)	28
2.1.4. Aditivos	30
2.2. Filmes espessos.....	30
2.3. Processo de produção de filmes espessos.....	31
2.4. Interações matriz vítrea / substrato.....	33
2.4.1. Aderência dos filmes piezoresistivos ao substrato	34
2.5. Piezoresistividade.....	35
2.5.1 Tipos de sensores piezoresistivos	36
2.5.2 Propriedades elétricas dos sensores piezoresistivos	37
2.6. Mecanismos de condução em filmes piezoresistivos	40
CAPÍTULO III: MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
3.1. Materiais	46
3.2. Metodologia	47
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	75

4.1.	Caracterizações físico-químicas do micro grafite (Micrograf 99503UJ)	75
	77
4.2.	Caracterizações físico-químicas das fritas de vidro	78
4.2.1.	Difração de raios X	78
4.2.2.	Distribuição de tamanho das partículas	80
4.2.3.	Espectrometria de Fluorescência de Raios X	82
4.3.	Caracterização do filme piezoresistivo por difração de raios X	84
4.4.	Formulação das misturas sólidas de Micrograf HC 30 e Micrograf 99503UJ com a frita de vidro (30Bi ₂ O ₃ 55B ₂ O ₃ 15ZnO)	87
4.5.	Diferenças entre filmes obtidos a partir das pastas com Micrograf HC 30 e com Micrograf 99503UJ + Matriz vítrea + CMCNa	94
4.6.	Efeitos das composições dos cadinhos nas preparações das fritas de vidro	97
4.6.1	Cadinho de grafite sintético	97
4.7.	A função da carboximetil celulose de sódio (CMCNa)	99
4.8.	Formulações das fritas de vidro	104
4.9.	Efeitos das adições de SiO ₂ e Al ₂ O ₃	105
4.10.	Efeitos das composições das matrizes vítreas na estabilidade dos dispositivos	109
4.11.	Microscopias eletrônicas de varredura	110
4.12.	Fabricação de filmes piezoresistivos com diferentes relações de massas Micrograf 99503UJ : Frita de vidro	113
4.13.	Características piezoresistivas dos filmes condutores	114
4.14.	Análise da estabilidade do filme piezoresistivo	117
4.15.	Impressões dos dispositivos piezoresistivos para sensores de pressão	119
4.16.	Resposta do dispositivo piezoresistivo (sensor de pressão) em função da pressão aplicada	122
	CAPÍTULO V: CONCLUSÃO	126

5.1.	Conclusões finais.....	126
5.2.	Contribuições científicas e tecnológicas	129
5.3.	TRABALHOS FUTUROS.....	130
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131
	Apêndice I	138
	Apêndice II	138
	Apêndice III	139
	Apêndice IV	141
	Anexos	143

CAPÍTULO I
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

A motivação para a produção dos sensores piezoresistivos de filme espesso se justifica pela simplicidade de processo e inúmeras aplicações, envolvendo desde sistemas remotos para medições de variáveis nas explorações de petróleo até a construção de instrumentos para a medicina. Há sensores para monitorar tensões mecânicas em macros e microssistemas (Larry, Rosenberg et al. 1980, Golonka 1987, White and Turner 1997, Hrovat, Belavič et al. 2005, Fiorillo, Critello et al. 2018).

Tais aplicações projetam um crescimento do mercado global para sensores de pressão de USD 11,38 bilhões em 2019 com uma estimativa de aumento para USD 24,84 bilhões em 2027, e um CAGR (Compound Annual Growth Rate) de 10 % entre 2020-2027.

No Brasil, o tamanho do mercado para sensores de pressão de filme espesso piezoresistivos, baseado em óxido de rutênio pode ser estimado considerando-se apenas o setor automobilístico, cuja produção em 2020 foi de 2.951.446 unidades (Anuário da Indústria Automobilística Brasileira 2020 - ANFAVEA). Admitindo-se cada veículo com três sensores de pressão cerâmicos (com preço de R\$35,00) é possível vislumbrar o tamanho expressivo deste mercado (R\$ 310 milhões).

Todos os sistemas sensoriais baseados em filmes espessos piezoresistivos, além de serem robustos, produzidos em grande escala e aplicados em vários setores industriais, têm em comum a mesma tecnologia, ou seja: a tecnologia de filmes espessos (*Thick-film technology*). Nesta tecnologia os filmes espessos piezoresistivos são obtidos a partir de misturas de pós inorgânicos com veículos orgânicos formando pastas piezoresistivas.

As pastas piezoresistivas são produzidas em escala industrial, e um exemplo da mais comercializada no mercado global é a DP 2041-10k Ω (Dupont 2022)

Os inconvenientes das pastas piezoresistivas comercializadas são os usos dos óxidos de rutênio e do α -Terpineol. O α -Terpineol, é um solvente tóxico e com vapores irritantes, exigindo equipamentos de proteção individual e sistemas de exaustão eficientes durante o processamento e uso das pastas.

O uso do óxido de rutênio (RuO_2 e $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$) se justifica pela estabilidade térmica (TCR) e resistência à oxidação e eletro migração (Maeder, Jacq et al. 2015). Entretanto, os óxidos de rutênio apresentam alguns inconvenientes por serem constituídos de rutênio, que é um metal do grupo da platina (8B) (Platinum-Group Metals ou PGMs), pouco abundante na crosta terrestre (Haxel 2022).

Adicionalmente, a composição dos PGMs extraída varia de acordo com a formação geológica. Por exemplo, PGMs extraídos na África do Sul contém em média 11 % de rutênio enquanto os extraídos na Rússia apenas 2 %. Tais situações de escassez e de preços elevados (US\$ 8,00/g) vêm desencorajando os investimentos em P&D industrial na busca de novas tecnologias dependentes do rutênio.

Tais inconvenientes elevam os preços das pastas comerciais de óxidos de rutênio, que são comercializadas por até US\$ 15,00/g, tendo como referência a pasta DP 2041-10k Ω (Dupont 2022).

Os problemas relacionados ao rutênio justificam as motivações para a produção de filmes piezoresistivos contendo micro grafite. Tais motivações estão baseadas nas vantagens do micro grafite, como veremos nesta tese, tais como:

i) estabilidade em altas temperaturas (não oxida até 600 °C), alta condutividade (plano basal = 2 a 3 x 10⁵ S/m, a 20°C), inerte e ausência de eletro migração mesmo em temperaturas elevadas;

ii) preço 1300 vezes inferior ao do Ru⁰ (US\$ 8,434.00 / kg) (Garside 2022) tomando-se como referência o preço de R\$ 34,80/kg (US\$ 6.35/kg - USD = R\$ 5,48) para o micro grafite (Micrograf 99503UJ) usado nas preparações dos filmes espessos piezoresistivos neste projeto;

iii) disponibilidade por ser o micro grafite um derivado da grafita, que é um minério abundante, do qual o Brasil é um dos líderes mundiais, com reservas lavráveis de 70 x 10⁶ toneladas (Olson 2022).

Outras motivações foram:

i) a possibilidade de preparação das pastas piezoresistivas em meio aquoso, usando-se uma solução aquosa de carboximetil celulose de sódio (CMCNa) como veículo, podendo ser preparada nas condições ambientes e descartada como efluente sem oferecer risco ecológico;

ii) a função da CMCNa na preparação das pastas piezoresistivas, é essencial pois, transforma as partículas hidrofóbicas do micro grafite em hidrofílicas. **Essa transformação é um conceito inédito e representa uma inovação novo uso para a CMCNa.** Outra vantagem da CMCNa é que se trata de um biopolímero derivado da celulose produzido em escala, comercializado com grau alimentício e com um preço de R\$ 20,00/kg;

iii) a possibilidade do uso de uma frita de vidro preparada substituindo-se o PbO (tóxico) pelo Bi_2O_3 com uma composição que possibilitou uma temperatura de sinterização de 600°C , apresentando uma boa aderência ao substrato de alumina. Essa temperatura de sinterização é determinante no processo, impedindo as perdas do micro grafite por oxidação, sob ar, que ocorrem acima de 600°C (Jiang, Nadeau et al. 2000).

1.2. Objetivos

O objetivo principal desse projeto foi o desenvolvimento de uma tecnologia de produção de filmes espessos piezoresistivos baseados numa fase condutora de micro grafite.

Para o desenvolvimento desta tecnologia foram desenvolvidas metodologias para as preparações das fritas de vidro contendo óxidos de bismuto (Bi_2O_3), boro (B_2O_3), silício (SiO_2), alumínio (Al_2O_3) e zinco (ZnO), e uma pasta piezoresistiva com uma fase condutora de micro grafite e um veículo com uma solução de carboximetil celulose de sódio (CMCNa) em meio aquoso.

O objetivo principal pode ser dividido em:

- i) Produção de pastas condutoras, tendo como fase condutora o micro grafite em meio aquoso e na ausência de solventes orgânicos tóxicos, comumente usados nas pastas piezoresistivas à base de rutênio;
- ii) Produção de fritas de vidro isentas de PbO , baseadas em Bi_2O_3 , para serem usadas como estruturas vítreas para suportar as partículas de micro grafite nos filmes condutores piezoresistivos e aderente ao substrato de alumina;
- iii) Produção em escala de laboratório de sensores piezoresistivos a partir das pastas condutoras baseadas em micro grafite depositadas sobre substratos de alumina.

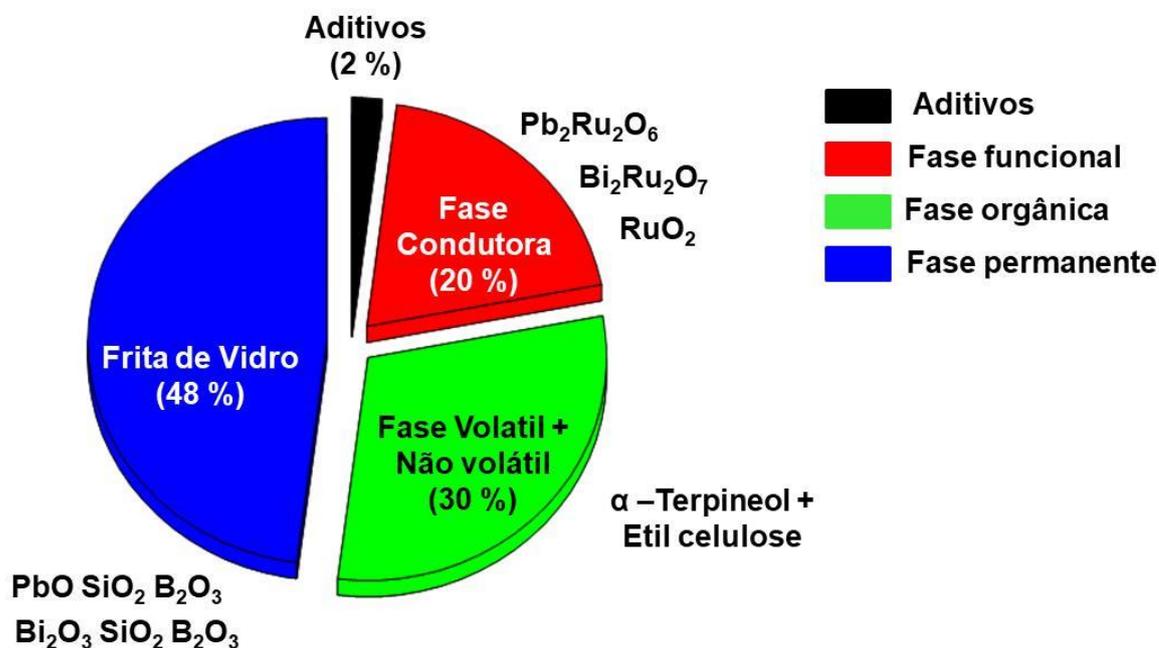
CAPÍTULO II
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

CAPÍTULO II: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Pastas piezoresistivas

As pastas piezoresistivas vêm sendo usadas na fabricação de dispositivos de filmes espessos (com espessuras típicas entre 10 e 100 μm) há quase 60 anos baseadas numa composição contendo: i) uma estrutura vítrea (*Permanent Binder*) para suportar a fase condutora e possibilitar a aderência ao substrato constituída por fritas de vidro, tais como borosilicatos de Pb ou de Bi; ii) uma fase condutora funcional de partículas de óxidos condutores, tais como: RuO_2 , $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ou $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ e iii) uma fase orgânica (veículo) composta por uma fase volátil (solvente: α -terpineol) e uma fase não volátil (polímero: etil celulose). Adicionalmente, estão presentes pequenas quantidades de dispersantes e plastificantes para melhorar a homogeneidade e a reologia da pasta facilitando a aplicação sobre os substratos. Outros óxidos também são adicionados como aditivos em pequenas quantidades para modificar o coeficiente térmico de resistência (*Temperature Coefficient of Resistance- TCR*) (Casale 1967, Iles 1968, Hamer 1972, Kuzel, Broukal et al. 1981, Inokuma, Taketa et al. 1982, Hrovat, Holc et al. 2001) ou o coeficiente de expansão térmica (*Temperature Coefficient of Expansion- TCE*). A figura 1 apresenta a composição típica de uma pasta condutora piezoresistiva. Tais pastas são aplicadas em processos cuja temperatura de sinterização pode variar entre 500 e 850 $^\circ\text{C}$.

Figura 1 - Composição típica (em massa) de uma pasta piezoresistiva comercial.



Fonte: (Vionnet Menot 2005).

2.1.1. Fritas de vidro

As fritas de vidro têm as funções mais importantes nas propriedades piezoresistivas e mecânicas dos filmes espessos, uma vez que, suas composições definem o processo de sinterização, onde ocorre a imersão e fixação das partículas condutoras no interior da estrutura vítrea, e a aderência do filme espesso ao substrato. As fritas de vidro também definem as temperaturas de sinterização durante o tratamento térmico e a otimização do coeficiente de expansão térmica (TCE), que deve ser próximo ao TCE do substrato, evitando as trincas e perdas de aderência.

As propriedades acima mencionadas, são obtidas, conforme as composições das fritas de vidro, tais como: PbO SiO_2 B_2O_3 e Bi_2O_3 SiO_2 B_2O_3 , onde o PbO e o Bi_2O_3 , são óxidos, que aumentam ou reduzem, as temperaturas de sinterização e

fusão (Maeder 2013). O SiO_2 e B_2O_3 , são considerados como formadores da estrutura básica da frita de vidro. O B_2O_3 é usado para reduzir a temperatura de sinterização ou amolecimento T_s (*Softening Temperature*) da frita de vidro, e o SiO_2 , aumenta a T_s , aumentando a rigidez mecânica da estrutura vítrea. As variações das concentrações entre estes três componentes, Bi_2O_3 SiO_2 B_2O_3 , permite ajustar o TCE do filme ao do substrato.

Outra propriedade importante da frita de vidro é a sua distribuição granulométrica, que influencia diretamente na transformação térmica da estrutura vítrea durante o processo de sinterização e, conseqüentemente, nos níveis de confinamento e distribuição das partículas condutoras imersas na matriz vítrea, afetando assim a resistividade e rigidez mecânica do filme. Além disso, a composição da matriz vítrea, influencia o coeficiente térmico resistivo (TCR), o fator de ganho (item 2.5.2) e os mecanismos de condução por tunelamento e percolação em piezoresistores. A denominação matriz vítrea significa a frita de vidro sinterizada, responsável pelo suporte das partículas condutoras no filme condutor.

2.1.2. Fase condutora

A fase condutora é outro componente da pasta que, pela sua morfologia e concentração, determina as propriedades elétricas do filme espesso. A granulometria, área superficial específica (m^2/g) e morfologia das partículas da fase condutora são parâmetros importantes para a formação de um filme condutor contínuo.

Os pós condutores utilizados na formulação são geralmente óxidos metálicos bem cristalizados de dimensões nanométricas e de formato normalmente esférico. A maioria das pastas piezoresistivas estão baseadas em óxidos de rutênio (RuO_2 , $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ e $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$), devido às suas estabilidades térmicas, resistências à oxidação e eletromigração. A concentração dos óxidos de rutênio mencionados e suas granulometrias, determinam entre outras propriedades os valores das resistividades (Yamaguchi elizuka 1990, Tamborin, Piccinini et al. 1997).

O projeto desenvolvido nessa tese, tem como principal objetivo a substituição dos óxidos de rutênio usados nas pastas piezoresistivas pelo micro grafite. Para possibilitar o seu uso, as partículas de micro grafite com dimensões laterais de $3\mu\text{m}$, tiveram suas superfícies transformadas, de hidrofóbicas para hidrofílicas, ao se ligarem às cadeias poliméricas da carboximetil celulose de sódio (CMCNa). O

resultado foram partículas compósitas de micro grafite e CMCNa hidrofílicas, que possibilitaram a molhabilidade com a frita de vidro, o que foi decisivo, para a obtenção de uma pasta homogênea, em meio aquoso, e um filme consistente e aderente ao substrato de alumina.

O comportamento das partículas condutoras de micro grafite é totalmente diferente em relação aos óxidos de rutênio. Primeiro, durante o processo de sinterização, os oxigênios presentes nas estruturas dos óxidos de rutênio podem formar ligações químicas com a estrutura da matriz vítrea e influenciar diretamente nas propriedades piezoresistivas dos filmes piezoresistivos. O mesmo não acontece, com as partículas compósitas hidrofílicas do micro- grafite e CMCNa, que durante o tratamento térmico a 600°C, têm a CMCNa carbonizada pelo oxigênio atmosférico e voltam a ser hidrofóbicas. Durante a sinterização, as partículas de micro grafite, agora hidrofóbicas, não estabelecem nenhuma ligação química com a matriz vítrea e o substrato de alumina, ambos hidrofílicos. O sódio presente na carboximetil celulose de sódio não é eliminado durante a sinterização ficando incorporado na estrutura da matriz vítrea.

2.1.3. Fase orgânica (veículo)

A fase orgânica define as propriedades reológicas, otimizando a aplicabilidade na serigrafia (*screen-printing*) e a homogeneização da pasta. A sua remoção durante o tratamento térmico não afeta o processo de formação e adesão do filme espesso através da sinterização da frita de vidro produzindo a matriz vítrea.

Poucos detalhes são dados na literatura em relação às composições da fase orgânica (*organic binder*). Prudenziati, M. (Prudenziati 1994.) fornece alguns detalhes sobre alguns veículos orgânicos com foco nas suas propriedades reológicas.

Os veículos orgânicos, são compostos principalmente por uma fase volátil (solvente: α -terpineol) e uma fase não volátil (polímero: etil celulose) Adicionalmente, pequenas quantidades de dispersantes e plastificantes estão presentes, para melhorar a homogeneidade e aplicabilidade das pastas.

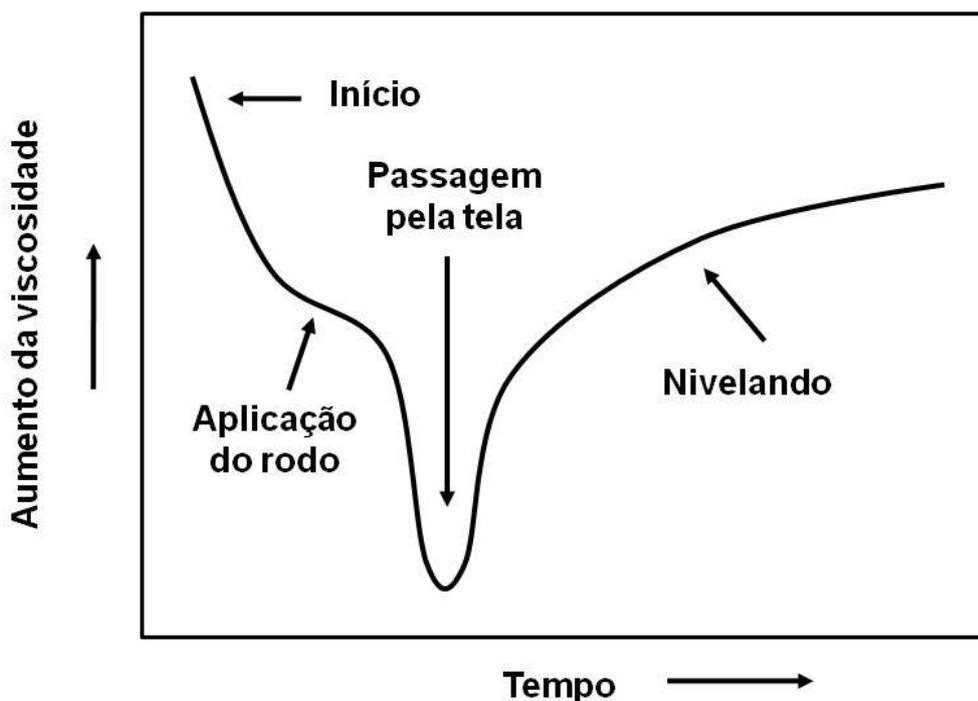
Uma boa definição na impressão dos filmes requer um comportamento chamado pseudoplástico ou tixotrópico da pasta (Baudry 1978). Essa função é complexa e a viscosidade passa por vários estágios durante o processo de serigrafia (*screen-printing*). Por exemplo, inicialmente sem esforço (stress) mecânico, a

viscosidade da pasta deve ser alta, para evitar o seu escoamento através da malha da tela, mas com o deslocamento do rodo sua viscosidade é reduzida, permitindo a sua passagem através da malha. Após a impressão no substrato, as trilhas impressas precisam reter as suas geometrias, portanto, a viscosidade tem que aumentar, retornando a um valor próximo do inicial.

A figura 2 mostra as variações da viscosidade de uma pasta nos seus diferentes estágios durante o processo serigráfico de impressão.

Após o processo serigráfico, o veículo orgânico, é removido durante o tratamento térmico. A parte volátil (α -terpineol) evapora a 150°C, e a parte não volátil (polímero: etil celulose), que assegura a coesão do filme é carbonizada entre 300 e 500°C, durante o processo de cura (*Burn out*).

Figura 2 - Variações da viscosidade da pasta durante o processo de impressão.



Fonte: (Vionnet Menot 2005).

2.1.4. Aditivos

A Os aditivos, são geralmente adicionados na composição da frita de vidro, na forma de óxidos pulverizados. Há diferentes tipos de aditivos (Inokuma eTaketa 1987) que são usados para vários propósitos, tais como:

- i) O TiO_2 , CdO e MnO_2 , que são modificadores negativos do TCR (*Temperature Coefficient of Resistance*), e óxidos de cobre ou metais preciosos que deslocam o TCR para valores positivos;
- ii) O aumento na concentração da fase condutora, contribui para um decréscimo da resistividade e aumento do TCR. Em muitos casos são adicionados aditivos, que funcionam como modificadores negativos ou positivos do TCR, aumentando ou diminuindo as resistividades;
- iii) Para reduzir a fração da fase condutora com o aumento do fator de ganho (*Gauge Factor* - GF) (Canali, Malavasi et al. 1980, Carcia, Suna et al. 1983, Prudenziati 1989.).

2.2. Filmes espessos

A tecnologia de filmes espessos foi desenvolvida há aproximadamente 60 anos, para produção de circuitos híbridos, condutores, resistores e capacitores, indutores e componentes para todos os segmentos industriais, tais como: militar, automotivo, tecnologias de informação, computação e instrumentação. O uso desta tecnologia, se expandiu no mercado mundial rapidamente, devido à sua excelente performance, confiabilidade, processos simples, de baixo investimento e adaptabilidade à miniaturização dos circuitos (Lefort, Djafari et al. 2000, Hindrichsen, Thomsen et al. 2006, Ernst, Bramlage et al. 2015).

A tecnologia das pastas piezoresistivas, está baseada em fases funcionais de óxido de rutênio e/ou rutenato de chumbo ou de bismuto. Trata-se de uma área onde os resultados de P&D, são confidenciais, por pertencerem às indústrias civis e militares. Portanto, são escassos na literatura artigos e patentes, discutindo as propriedades, as aplicações e a produção dos dispositivos eletrônicos com filmes espessos com espessura de deposição entre 4 e 100 μm .

Atualmente, os processos industriais e de laboratório, produzem dispositivos com filmes espessos a partir de pastas condutoras, usando-se impressoras

serigrafias, similares às comumente usadas nas impressões de logomarcas em tecidos e plásticos.

A diferença é o grau de sofisticação, devido à precisão exigida na obtenção dos filmes espessos a partir das pastas úmidas. Tais impressoras, controlam as espessuras entre 2 e 200 micrometros, apresentam boa definição de impressão, maior que 50 micrometros, portanto, são ideais para produção de sensores.

O processo de sinterização, é feito num forno túnel, com esteira contínua, com aquecimento infravermelho, que normalmente possui de 5 a 12 zonas com temperaturas controladas, possibilitando a definição de perfis térmicos, precisos entre 200 e 1050°C. Além disso, o forno túnel pode trabalhar com atmosferas controladas sob ar atmosférico e gases inertes tais como: N₂ e Argônio.

Isto possibilita a evaporação lenta da fase orgânica, seguida da sua carbonização sem a formação de poros e ou trincas nos filmes.

Após a evaporação do solvente, em um secador, o dispositivo, entra num forno túnel com esteira passando por regiões com gradientes de temperatura crescentes (até 850°C), numa atmosfera de ar controlada, para promover a eliminação dos resíduos de carbono elementar, remanescentes da carbonização da fase orgânica, e finalmente a sinterização da frita de vidro.

Após o processo de sinterização, é feito o ajuste da resistência elétrica do filme usando lasers pulsados que evaporam uma parte do filme Para isso, são efetuadas pequenas restrições na largura do resistor, reduzindo o fluxo de corrente e, conseqüentemente, aumentando a resistência elétrica

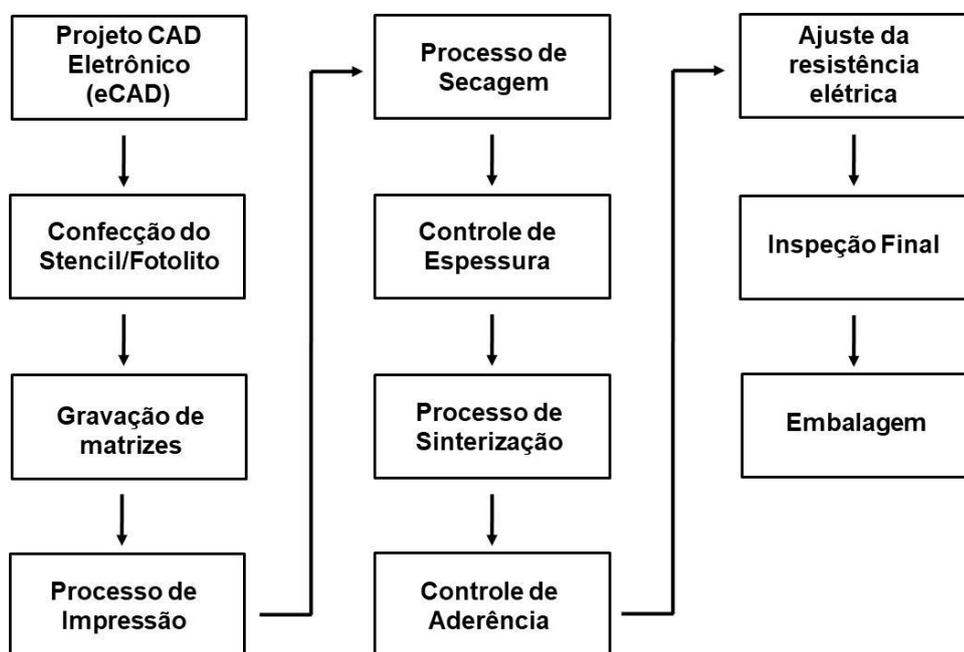
Este processo é feito automaticamente, por um equipamento que ajusta a resistência do filme ao valor desejado (*Laser Trimmer System*).

2.3. Processo de produção de filmes espessos

A produção de filmes espessos, é uma tecnologia simples e de baixo custo, considerando-se todo o ciclo, desde a ideia inicial no laboratório, até a prova de conceito e finalmente a comercialização (Belavic, Hrovat et al. 2007, Hayat eMarty 2014, Aleksandrova eAndreev 2021). Trata-se de uma tecnologia consagrada em aplicações microeletrônicas há décadas (White eTurner 1997, Sophocleous, Contat-Rodrigo et al. 2020).

O fluxograma do processo, de produção de dispositivos eletrônicos com as tecnologias de filmes espessos, encontra-se apresentado na Figura 3.

Figura 3 - Fluxograma do processo de produção de filmes espessos (*).



Fonte: O próprio autor.

(*) Os detalhes de cada uma das etapas do fluxograma (Figura 3) encontram-se descritos no anexo.

As aplicações dos dispositivos com filmes espessos são inúmeras, tais como: células fotovoltaicas, circuitos integrados híbridos, sensor de nível de combustível, sensor de pressão de óleo, sensor de pressão de combustível, sensor de pressão do ar do sistema do freio automotivo, sensor de posição do retrovisor, sensor de posição do farol, sensor de controle de posição do banco, sensor de controle de posição de suspensão ativa, sensor de posição do pedal do acelerador, sensor de controle de posição da válvula de entrada de ar combustível, elemento aquecedor do desembaçador do vidro, elemento aquecedor do banco do motorista, sensor de detonação, sistemas C-MEMS (*Ceramic - Micro Electro Mechanical Systems*) (Hindrichsen, Thomsen et al. 2006), eletrodos para células de combustível (*Fuel Cells*), sensores magneto-resistivos de suspensão ativa automotiva, elementos sensores piezoresistivos, elementos sensores piezelétricos (Hindrichsen, Thomsen et

al. 2006, Belavic, Hrovat et al. 2007, Jacq, Maeder et al. 2009, Hayat eMarty 2014, Ernst, Bramlage et al. 2015, Sophocleous, Contat-Rodrigo et al. 2020, Aleksandrova eAndreev 2021). Estas são apenas algumas das milhares de aplicações da tecnologia de filme espesso (Beyene, Moderegger et al. 2003, Grabham, Beeby et al. 2004, Schüler, Asmus et al. 2009, Tiwari, Singh et al. 2010, Chen, Evans et al. 2011, Hire, Gaikwad et al. 2011, Ahmed, Hossain et al. 2016, Happonen, Ritvonen et al. 2016).

2.4. Interações matriz vítrea / substrato

As interações matrizes vítrea / substrato, têm um papel fundamental na tecnologia de filme espesso. Tais interações são responsáveis pela aderência da matriz vítrea aos substratos, com a formação de ligações químicas e difusão de íons na interface matriz vítrea / substrato. Os resultados disponíveis na literatura, estão baseados em filmes piezoresistivos de óxidos de rutênio e filmes condutores de Ag, depositados sobre substratos de alumina com 96% Al_2O_3 e 4% SiO_2 . Tais substratos, apresentam alta estabilidade dimensional, entre - 40°C até 200°C, e nas temperaturas de sinterização de até 850°C, portanto, são intensamente aplicados em sensores automotivos.

Os substratos de alumina, são comercializados em diferentes formas geométricas e peças moldadas, conforme o layout mostrado na Figura 4 B.

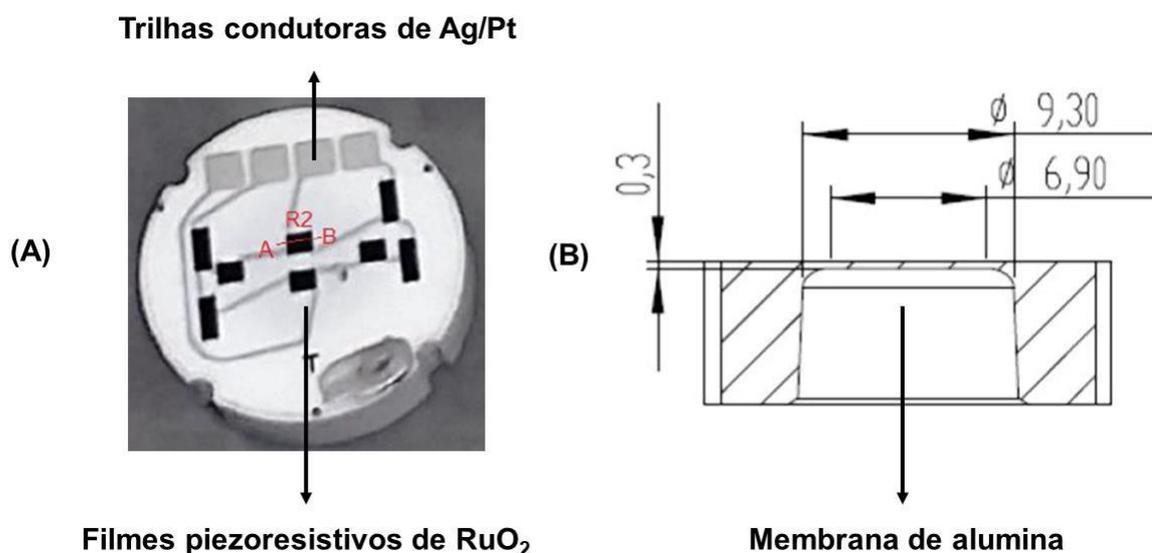
Quando esses substratos são aplicados em sensores piezoresistivos, os filmes piezoresistivos são impressos sobre membranas de alumina, numa configuração de ponte de Wheatstone (Figura 4 A), obtendo-se assim maior fator de ganho e sensibilidade. Essas membranas, podem ter espessuras de 150 a 1000 micrometros, dependendo da pressão máxima de trabalho do sensor.

A espessura e o diâmetro da membrana, definem a pressão máxima de trabalho do sensor, sempre respeitando-se o limite de elasticidade da membrana (Figura 4 B).

O processo de produção de sensores piezoresistivos (Figura 4 A) basicamente é composto por duas impressões. A primeira impressão é para a formação das trilhas condutoras e terminais de conexão usando uma pasta condutora de Ag/Pt ou ouro. Após esta impressão, o substrato passa por processo de tratamento térmico a 850°C. Os terminais de conexão, permitem que sejam soldados fios conectando-se ao circuito eletrônico para tratamento do sinal.

Uma segunda impressão é feita com uma pasta piezoresistiva, contendo óxidos de rutênio que formarão os sensores (filmes espessos piezoresistivos) sobre as trilhas condutoras.

Figura 4 - (A) Layout de um sensor com trilhas condutoras de Ag e filmes de RuO_2 . (B) Vista de corte.



Fonte: O próprio autor.

2.4.1. Aderência dos filmes piezoresistivos ao substrato

A aderência do filme piezoresistivo ao substrato depende das reações químicas e difusões de íons na interface matriz vítrea / substrato. Portanto, a composição da fritada de vidro, além de ter que proporcionar uma temperatura de sinterização adequada na obtenção da matriz vítrea, também precisa ter na sua composição óxidos, que possam reagir com o substrato, formando aluminatos metálicos, que são os responsáveis pela aderência. Uma aderência fraca, simplesmente inviabiliza a produção do sensor piezoresistivo que será exposto a milhões de ciclos de tensão mecânica durante sua vida útil.

Um exemplo de estudo das reações ocorrendo na interface matriz vítrea /substrato, foi reportado para a deposição de filmes de Ag sobre substratos de alumina, a partir de pastas contendo partículas de prata e uma matriz vítrea baseadas

em misturas de óxidos de Bi_2O_3 B_2O_3 ZnO (Yang, Sun et al. 2019). Constatou-se que nos tratamentos térmicos a 550°C e 600°C , a matriz vítrea começa a cristalizar na interface e reage com o Al_2O_3 do substrato, formando o aluminato de zinco (ZnAl_2O_4), identificado por microscopia eletrônica de transmissão e por difração de raios X. A formação do ZnAl_2O_4 , agrega forte aderência da matriz vítrea com o substrato.

2.5. Piezoresistividade

A palavra piezoresistividade, deriva do grego *piezein*, que significa pressionar, e se une à palavra resistividade que é uma característica física que os materiais possuem de resistirem ao fluxo de corrente elétrica. A piezoresistividade está intimamente ligada ao processo de condução, refletindo na resistência elétrica do material, bem como suas características geométricas (comprimento e área).

Portanto, o efeito piezoresistivo, consiste na alteração da resistência elétrica de um material condutor ou semicondutor, por meio da aplicação de uma tensão mecânica.

A piezoresistividade foi descoberta por Lord Kelvin, em 1856, que foi o primeiro cientista a constatar que as resistências elétricas do cobre e do ferro aumentavam, sob ação de uma tensão mecânica. Segundo Kelvin, a resistência elétrica aumenta com o aumento da tensão e decresce com a redução da tensão aplicada ao corpo (Thomson 1857).

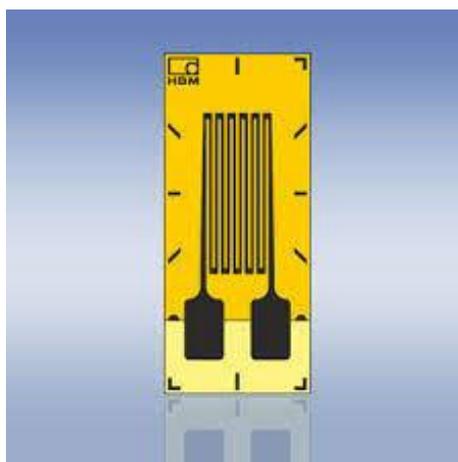
Após a descoberta de Kelvin, a primeira aplicação prática do efeito da piezoresistividade ocorreu apenas nos anos 30 (do século XX), onde usando-se filamentos de metais sobre um filme fixado numa superfície verificou-se que, quando a superfície sofria uma tensão mecânica a resistência elétrica do filamento de metal era alterada, e esta alteração podia ser medida. Este dispositivo foi chamado de extensômetro (*Strain Gauge*), Figura 5.

Em geral, todos os materiais possuem uma determinada piezoresistividade, mas para os materiais condutores, semicondutores e compósitos como, por exemplo, filmes espessos piezoresistivos, as variações das resistências elétricas são maiores (Stassi, Cauda et al. 2014).

Esta característica torna esses materiais apropriados para aplicações em sensores piezoresistivos.

Estes elementos sensores, são usados como transdutores que convertem a tensão mecânica, a que estão submetidos, em um sinal elétrico permitindo relacionar a tensão elétrica obtida na saída da ponte de Wheatstone em função da tensão mecânica aplicada.

Figura 5 - Extensômetro (*Strain Gage*).



Fonte: <https://www.hbm.com/en/4561/ly-linear-strain-gauges-with-1-measurement-grid/>.

2.5.1 Tipos de sensores piezoresistivos

Basicamente encontramos no mercado dois tipos de sensores piezoresistivos, os C-MEMS (Ceramic –Micro Electro Mechanical Systems), para aplicações em ambientes críticos com temperatura ambiente de -40°C a 180°C , normalmente usados em aplicações automotivas e nos MEMS semicondutores, normalmente aplicados em instrumentos médicos e ambientes com temperatura controlada.

Os sensores piezoresistivos, são passivos e, portanto, necessitam de um estímulo externo, por exemplo, os sensores de pressão, os quais, necessitam de uma fonte de excitação externa normalmente fornecida por uma fonte de tensão.

Sob tensão mecânica, o piezoresistor, converte esta tensão mecânica em um sinal elétrico proporcional a tensão mecânica aplicada, por esta razão é chamado de transdutor pois, converte uma grandeza mecânica em outra, elétrica.

Os sensores piezoresistivos estão entre os primeiros dispositivos classificados como sistemas microeletrônicos (MEMS - *Micro Electro Mechanical Systems*), cujas características principais são a miniaturização, leveza e baixa dissipação de energia (Barlian, Park et al. 2009).

Atualmente, a tecnologia dos sistemas MEMS está associada a materiais piezoresistivos, que permitem o desenvolvimento de diversos dispositivos tais como: acelerômetros (Roy, Sarkar et al. 2014, Zhang, Shi et al. 2015), sensores de pressão (Singh, Joyce et al. 2015), giroscópios (Walther, Savoye et al. 2012), sensores táteis (Thanh-Vinh, Binh-Khiem et al. 2014), entre outros (Li, Li et al. 2014).

2.5.2 Propriedades elétricas dos sensores piezoresistivos

As propriedades elétricas que caracterizam os sensores piezoresistivos incluindo os baseados em filmes piezoresistivos obtidos a partir das pastas piezoresistivas são:

i) A resistência elétrica (R) cujo valor pode ser expresso:

$$R = \rho \cdot l / A = \rho \cdot l / w \cdot t \quad (1)$$

onde:

l = comprimento

A = área transversal do condutor (que no caso por se tratar de um formato de paralelepípedo, é a razão entre w e t , podendo variar conforme a forma geométrica do objeto)

w = largura

t = espessura

ρ ($\Omega \cdot m$) = resistividade do material

Na equação acima considera-se um resistor na condição ideal, tendo um perfil retangular e seu material resistivo uniformemente distribuído ao longo da sua estrutura.

Na tecnologia de filmes espessos piezoresistivos a resistência de folha (*Sheet Resistance*) (R_s) é a mais comumente usada e corresponde à resistência de um quadrado (comprimento = largura) podendo ser expressa como:

$$R_s = R/N_s \quad (2)$$

onde $N_s =$ Comprimento (l) / Largura (w) que representa o número de quadrados ao longo do caminho do fluxo da corrente elétrica.

Combinando as equações 1 e 2 obtém-se $R_s = \rho/t$.

Um grande intervalo de valores de resistência de folha pode ser obtido dependendo da concentração da fase condutora. Os valores usuais variam entre 0,1 e 10 G Ω /quadrado.

ii) Fator de ganho (*Gauge Factor* - GF)

A variação da resistência elétrica de um filme espesso piezoresistivo sob ação de uma carga (strain) é parcialmente devida à tensão, ou seja, mudanças nas dimensões do filme, e parcialmente devido à alteração na resistividade específica resultante das mudanças microestruturais.

O fator de ganho (GF), é normalmente definido como:

$$GF = (\Delta R/R) / (\Delta L/L) = (\Delta R/R) / \mathcal{E} \quad (3)$$

onde:

$\Delta R/R = (R_t - R) / R$, e R_t é o valor final da resistência elétrica do resistor tensionado transversalmente, e R é o valor da resistência elétrica na ausência de tensão;

$\Delta L/L = (L_t - L) / L$, e L_t é o comprimento final do resistor tensionado, e L é o valor do comprimento na ausência de tensão;

$\mathcal{E} = \Delta L/L$ (Tensão mecânica)

Tomando-se como referência a orientação do resistor e respeitando-se a direção da componente de deformação (\mathcal{E}) dominante, os fatores de ganhos longitudinal (GFI) e transversal (GFt), podem ser definidos como:

$$GF_l = (\Delta R_l/R_l) / (\Delta L_l/L_l) = (\Delta R_l/R_l) / \mathcal{E} \quad (4)$$

$$GF_t = (\Delta R_t / R_t) / (\Delta W_t / W_t) = (\Delta R_t / R_t) / \mathcal{E} \quad (5)$$

onde:

R_l e R_t , são as resistências elétricas com orientações longitudinal e transversal;

GF_l , é medido quando o fluxo de corrente está em paralelo com a aplicação da tensão \mathcal{E} ;

GF_t , é medido quando a tensão \mathcal{E} , está aplicada perpendicularmente ao sentido da corrente.

O fator ganho (GF) para filmes espessos geralmente encontram-se entre 3 e 35 (Walther, Savoye et al. 2012, Singh, Joyce et al. 2015). Valores altos de ganhos observados são devidos às mudanças microestruturais, que alteram a condutividade específica. Para uma resistência de folha (R_s) de 10 k Ω /quadrado é usual um valor de $GF = 12$. Este valor, entretanto, é fortemente dependente de alguns parâmetros microestruturais, tais como: a natureza e tamanho das partículas condutoras, as interações com o substrato, as condições de tratamento térmico etc.

iii) Coeficiente Térmico de Resistência

O coeficiente térmico de resistência (*Temperature Coefficient of Resistance* - TCR) é dado pela razão entre a resistência do dispositivo durante a variação da temperatura e a resistência na temperatura inicial (ou de referência).

$$TCR = \frac{R_T - R_{25}}{R_{25}(T - 25)} \times 10^{-6} \text{ (ppm/}^\circ\text{C)} \quad (6)$$

onde:

R_{25} = resistência a 25°C (ohms)

R_T = resistência na temperatura T (ohms)

T = temperatura da medida de R_T

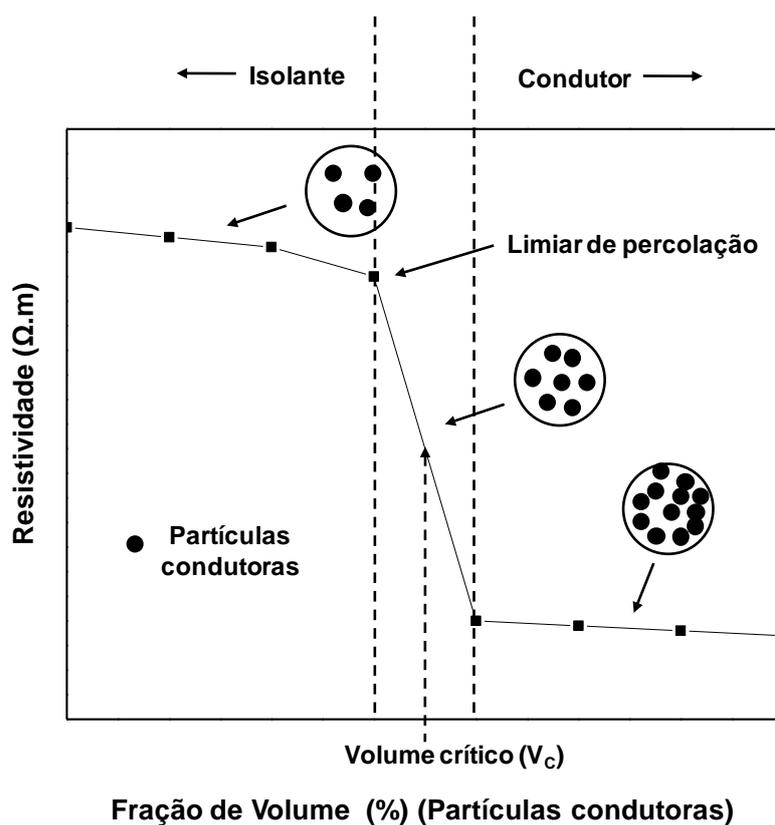
A dependência da temperatura com a resistência (R) pode variar de maneira significativa e não linear, assim, pode ser caracterizada por dois TCRs; o TCR quente (hot TCR - HTCR) onde a temperatura (T) pode variar entre 80 e 120°C e o TCR frio (cold TCR - CTCR) onde a temperatura (T) pode variar entre 0 e - 40 °C. Estas

temperaturas não são padronizadas e podem variar de acordo com as aplicações (Inokuma e Taketa 1987).

2.6. Mecanismos de condução em filmes piezoresistivos

Os filmes piezoresistivos apresentam diferentes processos de condução numa mesma estrutura, tais como: processo de condução por percolação, tunelamento e, apresentam uma microestrutura desordenada, raramente encontrada em outros compósitos do tipo isolante / condutor.

Figura 6 - Curva de comportamento da resistividade x fração de volume de partículas condutoras.



Fonte: Ruschau e Newnham (1992).

A condutividade elétrica dos filmes, depende da formação de caminhos contínuos da corrente elétrica entre as partículas condutoras de uma extremidade a outra do filme (por percolação e/ou tunelamento), e alterações das resistências

elétricas por tensões mecânicas, que provocam reduções nos contatos elétricos entre a partículas condutoras.

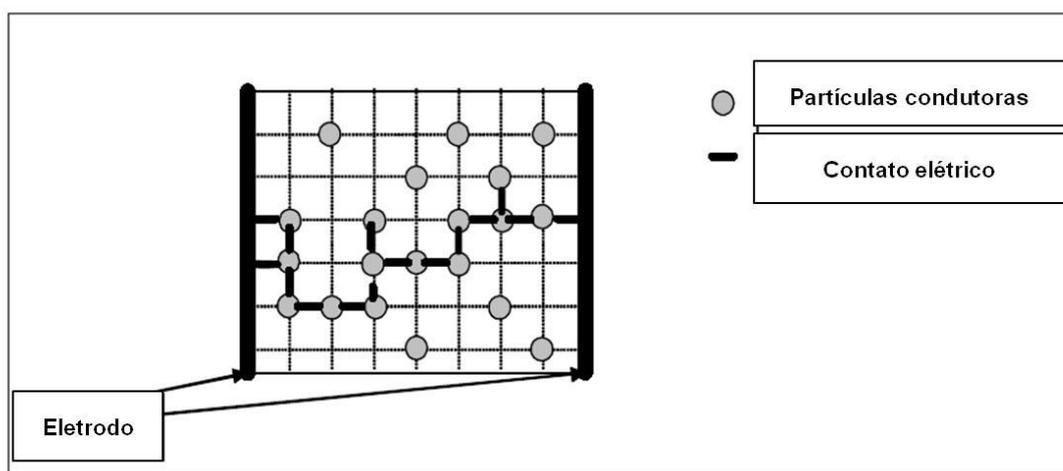
A percolação, é um conceito matemático que estuda a formação da conectividade, a longa distância, em sistemas desordenados. Esta teoria, se aplica para estudos de transição isolante/condutor, em sistemas desordenados, tais como, os filmes piezoresistivos, e mostra que a referida transição, ocorre numa concentração crítica (C_c) ou volume crítico (V_c), das partículas condutoras (Figura 6).

Embora o modelo da percolação, chamado de modelo de transporte universal, se aplique a sistemas menos desordenados, por si só, não pode explicar o mecanismo de condução eletrônica em filmes piezoresistivos (Malliaris e Turner 1971, Kirkpatrick 1973, Seager e Pike 1974, Webman, Jortner et al. 1975, De Gennes 1976., Ottavi, Clerc et al. 1978, Nan 1983, Vionnet-Menot, Grimaldi et al. 2005).

Neste modelo, considera-se um sistema com partículas dispersas aleatoriamente, numa matriz isolante e ocupando posições regulares dentro da estrutura conforme, Figura 7.

As partículas vizinhas só estarão eletricamente conectadas se estiverem diretamente ligadas. Na ausência de ligações diretas o transporte eletrônico inter-partículas não existe.

Figura 7 - Ilustração do sistema percolativo.



Fonte: Seager e Pike (1974).

Outro modelo que pode ser aplicado, é o do tunelamento quântico, onde as partículas podem transpor uma barreira de energia classicamente proibida. Isto é, uma partícula

condutora, pode escapar de regiões cercadas por barreiras potenciais, mesmo sendo sua energia cinética menor em relação à energia potencial da barreira (Shante e Kirkpatrick 1971).

Considerando-se os aspectos microestruturais, os filmes piezoresistivos de óxidos de rutênio, pertencem à classe dos materiais cujas propriedades de condução, estão diretamente relacionadas aos fenômenos de percolação e tunelamento (Ewen e Robertson 1981). Portanto, tais filmes exibem: i) um limiar de percolação (*percolation threshold*) e ii) um comportamento progressivo da transição isolante/condutor que permite o controle das propriedades piezoresistivas em função da fração de volume da fase condutora.

Muitos estudos têm sido feitos, para a elucidação dos mecanismos de condução de filmes piezoresistivos, especialmente próximos do limiar de percolação. A maioria das evidências sugerem que, a condução eletrônica entre partículas na temperatura ambiente é dominada por um processo de tunelamento (Seager e Pike 1974, Ewen e Robertson 1981, Prudenziati 1983, Grimaldi, Maeder et al. 2003, Vionnet-Menot, Grimaldi et al. 2005, Johner, Grimaldi et al. 2008).

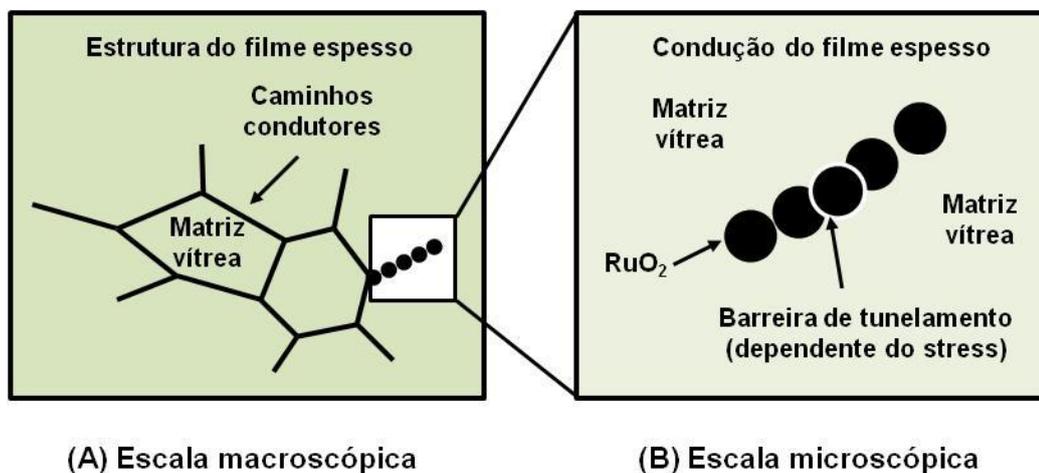
Propriedades importantes dos filmes piezoresistivos, derivam de uma microestrutura "segregada", Figura 8 A, e um processo de condução inter-partículas, não dominado pelo contato direto, mas por um transporte eletrônico através de uma fina camada vítrea isolante ou ar entre as partículas adjacentes caracterizando o processo de tunelamento (Malliaris e Turner 1971).

O processo de tunelamento depende fortemente da distância entre os contatos, o que explica a origem da alta sensibilidade dos filmes piezoresistivos submetidos a tensão mecânica (*Strains*).

A condução eletrônica é dependente das camadas isolantes finas da matriz vítrea entre as partículas condutoras.

No caso dos filmes piezoresistivos, a resistência elétrica é alterada quando está sob ação de uma tensão mecânica. A tensão mecânica aplicada na estrutura vítrea promove um afastamento entre partículas condutoras, restringindo o fluxo de elétrons no filme. Esta perturbação modifica a resposta elétrica, que depende do contato entre as partículas condutoras.

Figura 8 - Microestrutura e mecanismo de condução por tunelamento em filmes piezoresistivos.



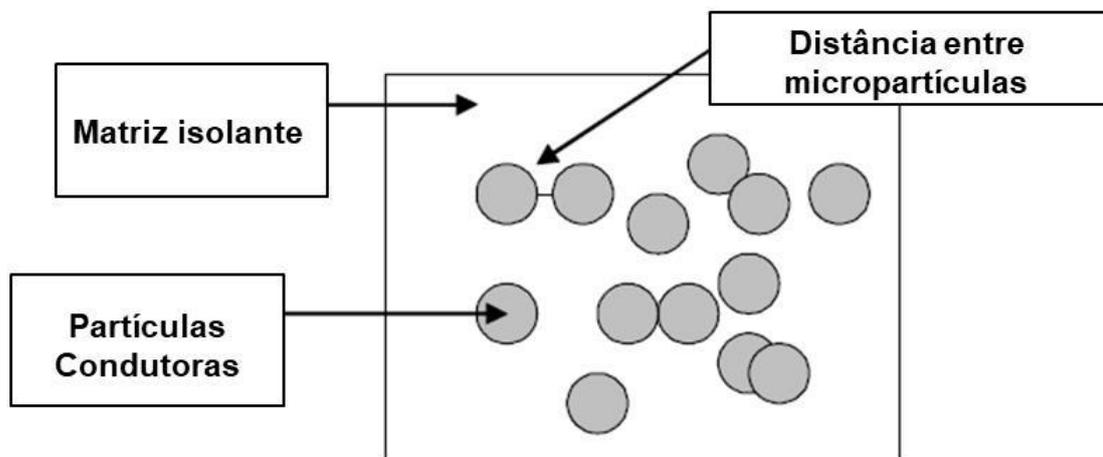
Fonte: Seager e Pike (1974).

Interpretações dos resultados têm levado à proposição de um mecanismo baseado num modelo de tunelamento-percolação, proposto por Balberg (Grimaldi, Maeder et al. 2003).

Este modelo pode ser aplicado onde o tunelamento entre micropartículas é o principal mecanismo de transporte eletrônico (Figura 9).

Os filmes piezoresistivos de óxidos de rutênio, seguem este modelo de tunelamento-percolação, proposto por Balberg, com a predominância do mecanismo de tunelamento. Com relação aos filmes piezoresistivos baseados no micro grafite, não existe na literatura estudos sobre quais mecanismos de condução podem ser aplicados. Entretanto, considerando-se os estudos já feitos, sobre os mecanismos de condução nos filmes piezoresistivos baseados nos óxidos de rutênio, pode-se imaginar que a condução nos filmes piezoresistivos baseados em micro grafite também ocorra através de um mecanismo de percolação-tunelamento.

Figura 9 - Modelo de tunelamento-percolação de Balberg.



Fonte: Balberg (1987).

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

CAPÍTULO III: MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Os micro grafites usados foram fornecidos pela Nacional de Grafite, Itapecerica, MG: i) Micrograf HC 30 com as seguintes especificações: C \geq 99,5 %; umidade \leq 0,5 %; cinzas \leq 0,5 %; $d_{10} = 9,1 \mu\text{m}$, $d_{50} = 25,8 \mu\text{m}$, $d_{90} = 25,8 \mu\text{m}$; densidade aparente = 0,6 g/in³ (0,044 g/cm³) e área superficial (Arslan-Alaton, Gursoy et al.) = 25,0 m²/g e ii) Micrograf 99503UJ com as seguintes especificações: C \geq 99,5 %; umidade \leq 0,5 %; cinzas \leq 0,5 %; $d_{10} = 1,4 \mu\text{m}$, $d_{50} = 2,8 \mu\text{m}$, $d_{90} = 5,2 \mu\text{m}$, densidade aparente = 1,6 g/in³ (0,12 g/cm³) e área superficial (Arslan-Alaton, Gursoy et al.) = 25,0 m²/g. As densidades aparentes determinadas para o Micrograf HC 30 e Micrograf 99504UJ usados nos experimentos foi de 0,12 g/cm³ e 0,21 g/cm³, respectivamente, portanto, acima do valor típico especificado.

A carboximetil celulose de sódio (CMCNa) usada foi da marca Denver fornecida pela Denver Especialidades Químicas, Cotia, SP. Trata-se do lote 99752 com as seguintes especificações: pureza (base seca) = 99,4 %; umidade = 8,7 %; pH da solução 4 % = 6,9 e coeficiente de viscosidade (solução 4 %, 25°C) = 90 cP.

Os cadinhos usados nas preparações das fritas de vidro foram de grafite sintético e de alumina.

Outros insumos usados foram:

Óxido de bismuto (Bi₂O₄) PA – Neon;

Óxido de zinco (ZnO) P.A. – Neon;

Óxido de alumínio (Al₂O₃) P.A. – Neon;

Óxido de silício (α -SiO₂) – Neon;

Ácido bórico (H₃BO₃) P.A. – Neon;

Pasta condutora de Ag/Pt Heraeus C4729A;

Placa de alumina espessura 630 μm - 3M;

Fio de cobre esmaltado AWG 24;

Fio de solda Best, Sn/Pb (64/47).

3.2. Metodologia

3.2.1 *Determinações da densidade aparente (Tapped density)*

A densidade aparente foi determinada adicionando-se uma massa conhecida da frita de vidro em pó, numa proveta graduada.

O volume inicial foi observado e, em seguida, a proveta foi manualmente impactada repetidamente sobre uma superfície sólida, até o volume inicial ser compactado e ficar reduzido a um valor estável.

A densidade foi então determinada dividindo-se a massa conhecida, pelo volume final após a compactação.

3.2.2 *Determinações de distribuição do tamanho das partículas*

As determinações de distribuições dos tamanhos das partículas foram feitas num analisador de tamanho de partículas marca Sympatec GmbH, modelo Helos. O referido analisador baseia-se no fenômeno de espalhamento do feixe de laser pelas partículas segundo os modelos apresentados pelas teorias de Mie e Fraunhofer.

As amostras foram analisadas na forma de pó (3 g), sendo dispersas em água. A dispersão resultante circula continuamente pela ação de uma bomba peristáltica entre o tanque e a cela onde ocorre a passagem do feixe de laser.

O analisador Helos permitiu determinações na faixa entre 0,2 e 80 μm e funcionou com um laser de He-Ne ($\lambda=830\text{ nm}$) e potência de 3 mW.

3.2.3 *Difração de raios X*

Os difratogramas de raios-X, foram obtidos usando-se um difratômetro Panalytical Empyrean DRX 04, acoplado a um gerador da mesma marca com radiação Cu-K α ($\lambda=1,5418\text{ \AA}$), gerada a 40 kV com corrente de 30 mA e filtrada num filtro de níquel. As amostras, na forma de pó, foram compactadas num porta-amostra de alumínio com fundo de fita adesiva e expostas à radiação usando-se uma velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)\cdot\text{min}^{-1}$. As janelas (slits) usadas foram as seguintes: divergente

slit=0,5⁰, scattering slit=0,5⁰ e receive slit=0,3 mm. A calibração do ângulo de varredura (2θ) foi feito usando-se silício policristalino.

As amostras dos filmes piezoresistivos sobre os substratos de alumina foram expostas à radiação nas mesmas condições experimentais mencionadas acima.

3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) foram feitas usando um microscópio FIB (*focused ion beam*) modelo Dual FIB SEM Nanolab 200.

3.2.5 Espectrometria de fluorescência de raios X

As análises por espectrometria de fluorescência de raios X foram feitas usando-se um espectrômetro de fluorescência de raios X, marca Malvern Panalytical, modelo Zetium.

As amostras, na forma de pó, foram prensadas e as composições química analisadas na calibração STD⁻¹ (Standarless), relativa à análise sem padrões dos elementos químicos entre o flúor e o urânio.

3.2.6 Termogravimetria

As análises termogravimétricas (TGA) foram feitas usando-se um analisador TA-Instruments, modelo Q50. As amostras com massas entre 6 e 7 mg foram acondicionadas em cadinhos de alumina durante as análises.

Usou-se uma velocidade de aquecimento de 10 °C min.⁻¹.

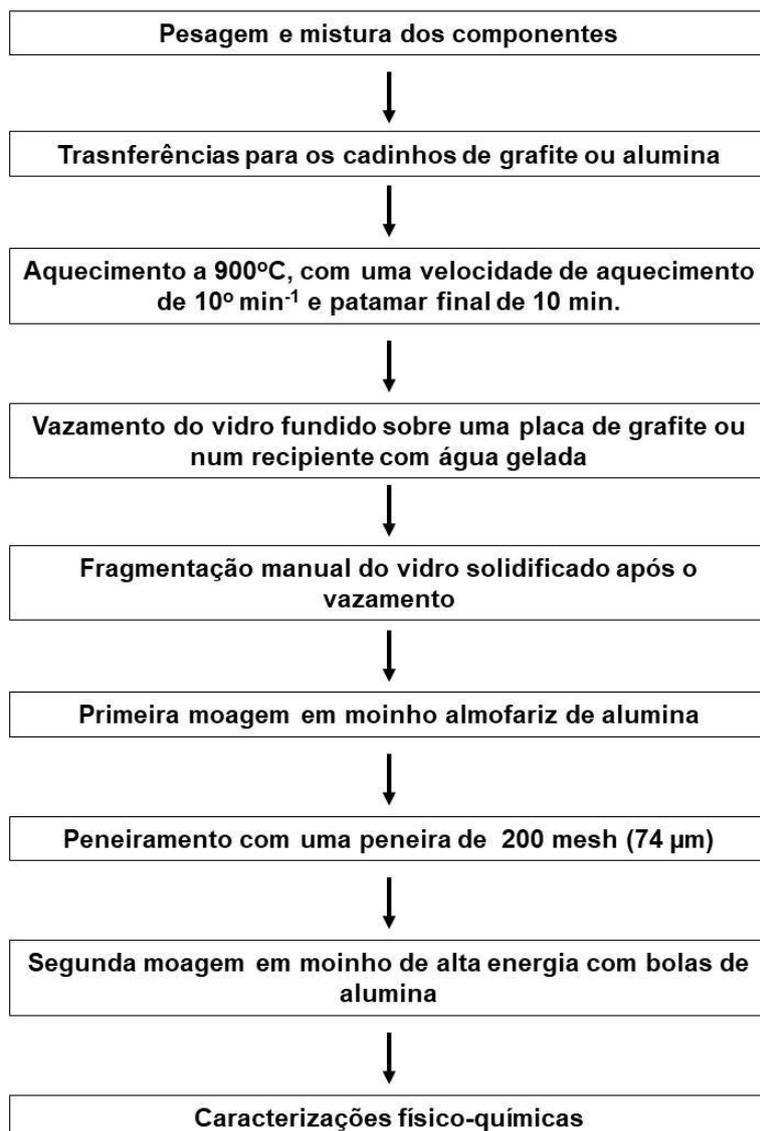
3.2.7 Preparações das fritas de vidro com cadinho de grafite sintético

As fritas de vidro foram preparadas conforme o fluxograma apresentado na Figura 10, e formuladas inicialmente com os óxidos de bismuto (Bi₂O₃), de boro (B₂O₃)

e de zinco (ZnO) (Tabela 1). Em seguida, foram preparadas amostras acrescentando-se SiO₂ (Tabela A e B).

Foram desenvolvidas três fritas de vidro (Amostras 10, 12, e 13) com as composições indicadas na tabela 1.

Figura 10 - Fluxograma de preparação das fritas de vidro.



Fonte: O próprio autor.

Tabela 1 - Composição das amostras: 10 (A), 12 (B) e 13 (C).

(A)

Amostra 10 (30Bi ₂ O ₃ 55B ₂ O ₃ 10ZnO)					
Composição	% Mol	Mol (g/mol)	Massa (g)	Nº de moles	Fração Molar
Bi ₂ O ₃	30	465,96	124,9	0,27	0,30
B ₂ O ₃	55	69,61	34,2 (60,6*)	0,49	0,55
ZnO	15	81,39	10,9	0,13	0,15
Total	100		170,0 (196,4*)	0,89	1,00

(B)

Amostra 12 (30Bi ₂ O ₃ 51B ₂ O ₃ 4SiO ₂ 15ZnO)					
Composição	% Mol	Mol (g/mol)	Massa (g)	Nº de moles	Fração Molar
Bi ₂ O ₃	30	465,96	11,04	0,023	0,30
B ₂ O ₃	51	69,61	2,80 (4,97*)	0,040	0,51
SiO ₂	4	60,08	0,19	0,0032	0,04
ZnO	15	81,39	10,9	0,012	0,15
Total	100		14,99 (17,16*)	0,0782	1,00

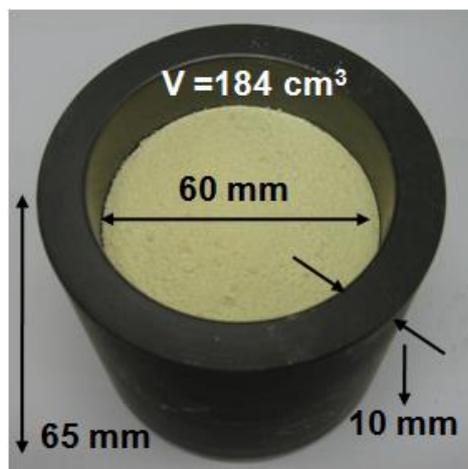
(C)

Amostra 13 (30Bi ₂ O ₃ 45B ₂ O ₃ 10SiO ₂ 15ZnO)					
Composição	% Mol	Mol (g/mol)	Massa (g)	Nº de moles	Fração Molar
Bi ₂ O ₃	30	465,96	11,07	0,023	0,30
B ₂ O ₃	45	69,61	2,48 (4,40*)	0,035	0,45
SiO ₂	10	60,08	0,47	0,0078	0,10
ZnO	15	81,39	0,96	0,012	0,15
Total	100		14,98 (16,90*)	0,0778	1,00

(*) Massas considerando-se como fonte de boro H₃BO₃.

Os reagentes foram homogeneizados num béquer de plástico e transferidos para um cadinho de grafite sintético (Figura 11). Em seguida, o cadinho foi transferido para o forno (Figura 12), na temperatura ambiente e, aquecido até 900°C nas condições indicadas na Figura 13. Após a fusão, o material fundido, foi derramado sobre uma placa de grafite sintético Figuras 14 e 15.

Figura 11 - Cadinho de grafite sintético (dimensões indicadas) contendo a mistura dos componentes da frita de vidro.



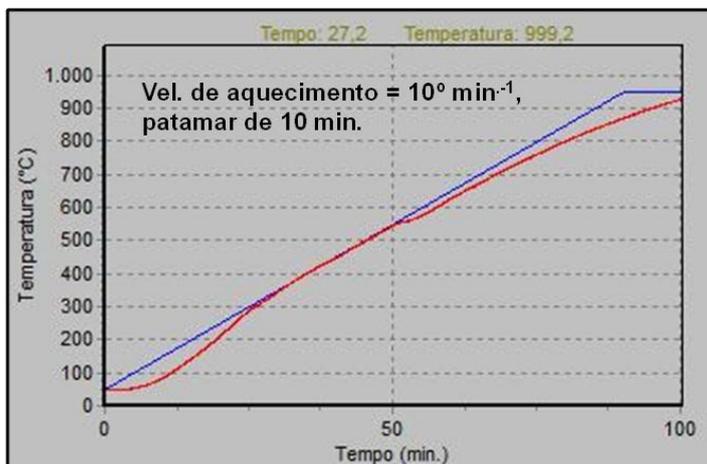
Fonte: O próprio autor.

Figura 12 - Forno usado para fundir a mistura dos componentes da frita de vidro.



Fonte: O próprio autor.

Figura 13 - Curvas de aquecimento durante a fusão da frita. Curva azul aquecimento programado pelo usuário e a vermelha a resposta da temperatura real do forno.



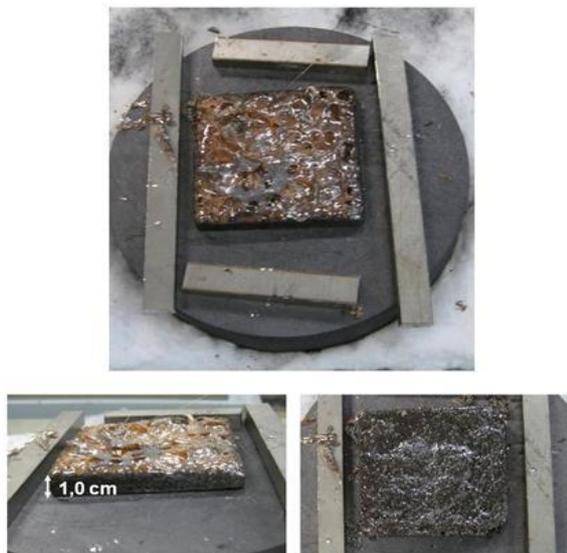
Fonte: O próprio autor.

Figura 14 - Processo de vazamento da frita de vidro fundida sobre uma placa de grafite sintético.



Fonte: O próprio autor.

Figura 15 - Frita de vidro após o vazamento sobre a base de grafite sintético.



Fonte: O próprio autor.

Figura 16 - (A) Frita de vidro solidificada sobre a base de grafite sintético, (B) Bismuto metálico (Bi^0) segregado, e (C) Frita de vidro peneirada (200 mesh).



Fonte: O próprio autor.

Após o vazamento e solidificação, a frita de vidro solidificada foi fragmentada manualmente, com auxílio de um martelo, para facilitar o processo de moagem e possibilitou a retirada do bismuto metálico (Bi^0) segregado (Figura 16). Em

seguida, foi feita uma moagem (10 minutos) usando-se um moinho almofariz de alumina (Mortar Mill) da marca Retsch (Figura 17) e um peneiramento com uma peneira de 200 mesh (74 μm) resultando num pó (Figura 16 C) com granulometria média de 18,78 μm (item 4.2.2). A densidade aparente da frita de vidro na forma de pó foi de 3,38 g/cm^3 .

Figura 17 - Moinho almofariz com pistilo e panela de alumina.

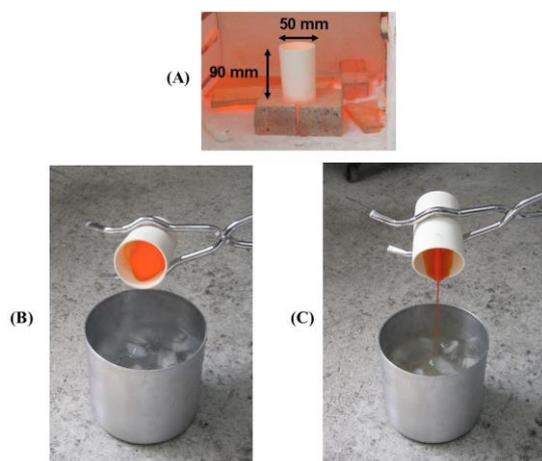


Fonte: O próprio autor.

3.2.8 ***Preparações das fritas de vidro com cadinho de alumina***

Após as primeiras fundições das fritas de vidro com cadinho de grafite sintético, foram feitos novos desenvolvimentos seguindo-se os mesmos processos já descritos no item 3.2.7, exceto, duas alterações. A primeira foi a substituição do cadinho de grafite sintético por um cadinho de alumina e a segunda foi o resfriamento rápido da frita de vidro fundida num recipiente com água gelada (Figura 18). Ao entrar em contato com a água gelada a frita de vidro fundida solidificou na forma de fragmentos (Figura 19). Em seguida, foi feita a moagem com o moinho almofariz (Figura 17) por 10 minutos e o peneiramento com uma peneira de 200 mesh (74 μm) obtendo-se a amostra na forma de pó (Figura 20). A referida amostra foi, em seguida, submetida a uma segunda moagem usando-se um moinho de alta energia com bolas de alumina para reduzir a granulometria a um valor médio abaixo de 3 μm .

Figura 18 - Processo de fabricação da frita de vidro: **(A)** Etapa de fusão a 900°C. **(B)** e **(C)** Vazamento na água gelada.



Fonte: O próprio autor.

Figura 19 - Frita de vidro após o vazamento na água gelada.



Fonte: O próprio autor.

Figura 20 - Frita de vidro após a moagem no moinho almofariz e peneiramento numa peneira de 200 mesh (74 μ m).



Fonte: O próprio autor.

Foram desenvolvidas duas amostras usando-se cadinhos de alumina. Uma primeira amostra com a composição 35Bi₂O₃ 55B₂O₃ 10ZnO (Tabela 2 D). e outra amostra acrescentando-se SiO₂ e Al₂O₃ na sua composição (Tabela 2 E).

As amostras mencionadas foram identificadas como amostras 30 e 38 com as composições apresentadas nas tabelas 2 D e 2 E, respectivamente.

Tabela 2 - Composição das amostras: 30 (D), 38 (E).

(D)

Amostra 30 (30Bi ₂ O ₃ 55B ₂ O ₃ 10ZnO)					
Composição	% Mol	Mol (g/mol)	Massa (g)	Nº de moles	Fração Molar
Bi ₂ O ₃	30	465,96	12,5	0,027	0,30
B ₂ O ₃	55	69,61	3,42 (6,06*)	0,049	0,55
ZnO	15	81,39	1,05	0,013	0,15
Total	100		16,96 (19,61*)	0,0890	1,00

(E)

Amostra 38 (30Bi ₂ O ₃ 48B ₂ O ₃ 10SiO ₂ 2Al ₂ O ₃ 10ZnO)					
Composição	% Mol	Mol (g/mol)	Massa (g)	Nº de moles	Fração Molar
Bi ₂ O ₃	30	465,96	36,90	0,079	0,30
B ₂ O ₃	48	69,61	8,82 (15,67*)	0,126	0,48
SiO ₂	10	60,08	1,58	0,026	0,10
Al ₂ O ₃	2	101,96	0,54	0,0053	0,02
ZnO	10	81,39	2,15	0,0264	0,10
Total	100	-	49,99 (56,84*)	0,2627	1,00

(*) Massas considerando-se como fonte de boro H₃BO₃.

A amostra 38 com a composição 30Bi₂O₃ 48B₂O₃ 10SiO₂ 2Al₂O₃ 10ZnO, após ser testada em algumas pastas piezoresistivas, foi considerada como composição ideal em relação as demais amostras, passando a ser usada em todas as preparações de pastas piezoresistivas.

Usando-se a mesma composição da amostra 38, foram desenvolvidas 7 formulações de frita de vidro, com massas totais dos componentes para cada formulação de 189 g, resultando na obtenção de 180 g de frita de vidro em cada formulação, após as moagens.

3.2.9 Composições das misturas sólidas Micrograf HC 30 + Frita de vidro e Micrograf 99503UJ + Frita de vidro

As misturas sólidas foram feitas misturando-se 0,16 g de Micrograf HC 30 e 0,16g de Micrograf 99503UJ + 1 g de frita (Amostra 10 (30Bi₂O₃ 55B₂O₃ 15ZnO), item 3.2.7) em ambas as misturas.

3.2.10 Composições das misturas sólidas Micrograf 99503UJ + Frita de vidro

As misturas sólidas foram feitas misturando-se o Micrograf 99503UJ e as fritas de vidro com a mesma composição da amostra 38 (item 3.2.8, Tabela 2).

Foram feitas as misturas com as relações de massas Micrograf 99503UJ : Frita de vidro e do volume de Frita de vidro : Micrograf 99503UJ apresentadas na tabela 3.

Tabela 3 - Relações de massa Micrograf 99503UJ: Frita de vidro e relações de volume Frita de vidro: Micrograf 99503UJ nas misturas sólidas.

Misturas Micrograf 99503UJ + Frita de vidro			
Micrograf 99503UJ (g)	Frita (g)	Relação de massa (Micrograf 99503UJ : Frita)	Relação de volume (Frita : Micrograf 99503UJ)
0,12	1,2	1 : 10	0,6 : 1
0,030	1,2	1 : 40	2,5 : 1
0,015	1,2	1 : 80	5 : 1

3.2.11 Formulações das pastas (Micrograf 99503UJ + Frita + CMCNa)

As pastas foram formuladas adicionando-se nas misturas sólidas obtidas (Tabela 3) uma solução aquosa 2 % (m/m) de carboximetil celulose de sódio (CMCNa). A massa da solução aquosa de CMCNa (2 % (m/m)) adicionada nas pastas foi de 0,44 g em todas as preparações. A relação de massas Micrograf 99503UJ : CMCNa nas pastas foi de 1 : 0,07. As misturas, após as adições da solução de CMCNa, foram homogeneizadas com uma espátula e, em seguida, as pastas

condutoras obtidas foram transferidas, espalhadas ou impressas sobre as placas de alumina.

3.2.12 *Formulações das pastas (Micrograf 99503UJ + Frita de vidro + H₂O*

As pastas foram formuladas a partir de uma mistura sólida obtida com uma relação de massa Micrograf 99503UJ: Frita de vidro de 1:10 (Tabela 3) e acrescentando-se 0,44 g de água deionizada. A mistura, após a adição da água deionizada, foi homogeneizada com uma espátula e, em seguida, a pasta obtida foi transferida e espalhada sobre uma placa de alumina.

3.2.13 *Aplicação / Impressão dos filmes condutores de Ag/Pt sobre substratos de alumina*

3.2.13.1 Aplicação

Os filmes condutores Ag/Pt foram depositados sobre os substratos de alumina para possibilitar os contatos elétricos dos filmes de Micrograf 99503UJ durante as medições das resistências e tensões elétricas. Para a obtenção dos filmes condutores, foi usada a pasta de Ag/Pt Heraeus C4729A, espalhada com um rodo de poliuretano sobre o substrato de alumina, na presença de máscaras feitas com fitas para delimitar as dimensões dos filmes. Após a aplicação da pasta, os filmes depositados foram mantidos em repouso por cerca de 15 minutos, retirando-se as máscaras em seguida.

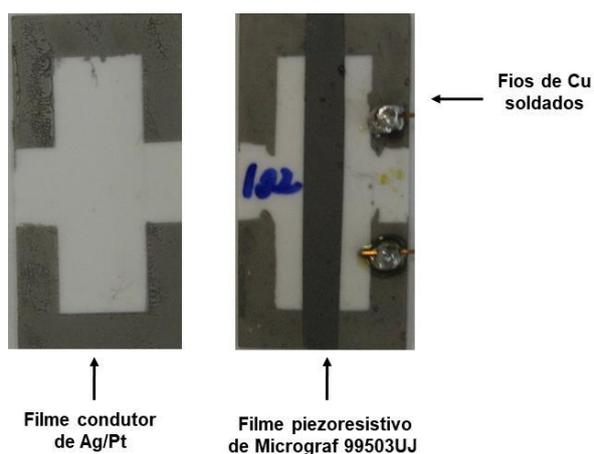
A seguir, os filmes passaram por processo de secagem em secador infravermelho por 15 minutos, para eliminação do solvente da pasta (α -Terpineol). Em seguida, foi inserido em forno sob ar atmosférico, em perfil térmico definido sendo o tempo de permanência no patamar a temperatura de 850°C, de 10 minutos. Esta etapa do tratamento térmico a 850°C, promove a sinterização da frita de vidro, formando uma matriz vítrea para suportar as partículas de Ag/Pt e agrega a aderência do filme ao substrato.

Para possibilitar a conexão com os instrumentos de medição foram usados fios de cobre 24 AWG soldados com solda Sn/Pb (64/47), sobre os filmes de Ag/Pt (Figura

21). A Figura 21 mostra as extremidades do filme piezoresistivo de Micrograf 99503UJ sobre os filmes de Ag/Pt possibilitando o contato elétrico através dos fios de cobre.

Os tratamentos térmicos foram feitos usando um Forno-EDG, série FC-VE, modelo FCVI – I.

Figura 21 - Filmes condutores de Ag/Pt para possibilitar o contato elétrico do filme de Micrograf 99503UJ através dos fios de Cu soldados.



Fonte: O próprio autor.

3.2.13.2 Impressão por serigrafia manual

Também foram preparados filmes de Ag/Pt por serigrafia manual (Figura 22) para a deposição dos filmes piezoresistivos de Micrograf 99503UJ com um layout diferente do apresentado na Figura 21.

Figura 22 - (A) Aplicação com rodo de poliuretano da pasta de Ag/Pt sobre a tela serigráfica. **(B)** Filmes de Ag/Pt sobre o substrato de alumina.



Fonte: O próprio autor.

3.2.14 Impressões dos filmes piezoresistivos de Micrograf 99503UJ + Frita de vidro + CMCNa

As impressões dos filmes piezoresistivos foram feitas utilizando uma impressora serigráfica manual, onde a pasta foi depositada sobre uma tela de Nylon, previamente revelada, com as dimensões e formas dos dispositivos a serem impressos e, deslocando o rodo sobre a tela, efetuam-se a impressão sobre o substrato. As impressões sobre os substratos foram feitas usando-se os seguintes procedimentos: i) com rodo de poliuretano (Figura 23) e serigrafia manual (Figuras 24).

Nas impressões com rodo de poliuretano foram feitas máscaras com fita isolante (espessura de 125 μm), para delimitar as dimensões dos filmes piezoresistivos. Após o espalhamento e repouso por 15 minutos, nas condições ambientes, as máscaras foram retiradas e os filmes submetidos a tratamentos térmicos, inicialmente a 250°C com razão de aquecimento de 10°C/min. e, em seguida até 600°C, com a mesma razão de aquecimento, patamar final de 10 minutos e sob ar atmosférico. Estes mesmos procedimentos de repouso e tratamentos térmicos foram usados nas amostras preparadas por serigrafia manual (Figura 24).

O forno usado no tratamento térmico foi o mesmo já mencionado no item 3.2.13.

Foram preparadas amostras testando-se fritas de vidro com diferentes composições onde foram acrescentados SiO_2 e $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ à composição original contendo apenas Bi_2O_3 B_2O_3 ZnO (itens 3.2.7 e 3.2.8).

Devido aos diâmetros elevados (diâmetro médio de $13,5 \mu\text{m}$) das partículas das fritas de vidro usadas nos desenvolvimentos das amostras 65 e 66, as espessuras dos filmes piezoresistivos nestas amostras também foram elevadas, entre 177 e $273 \mu\text{m}$ (Figura 25).

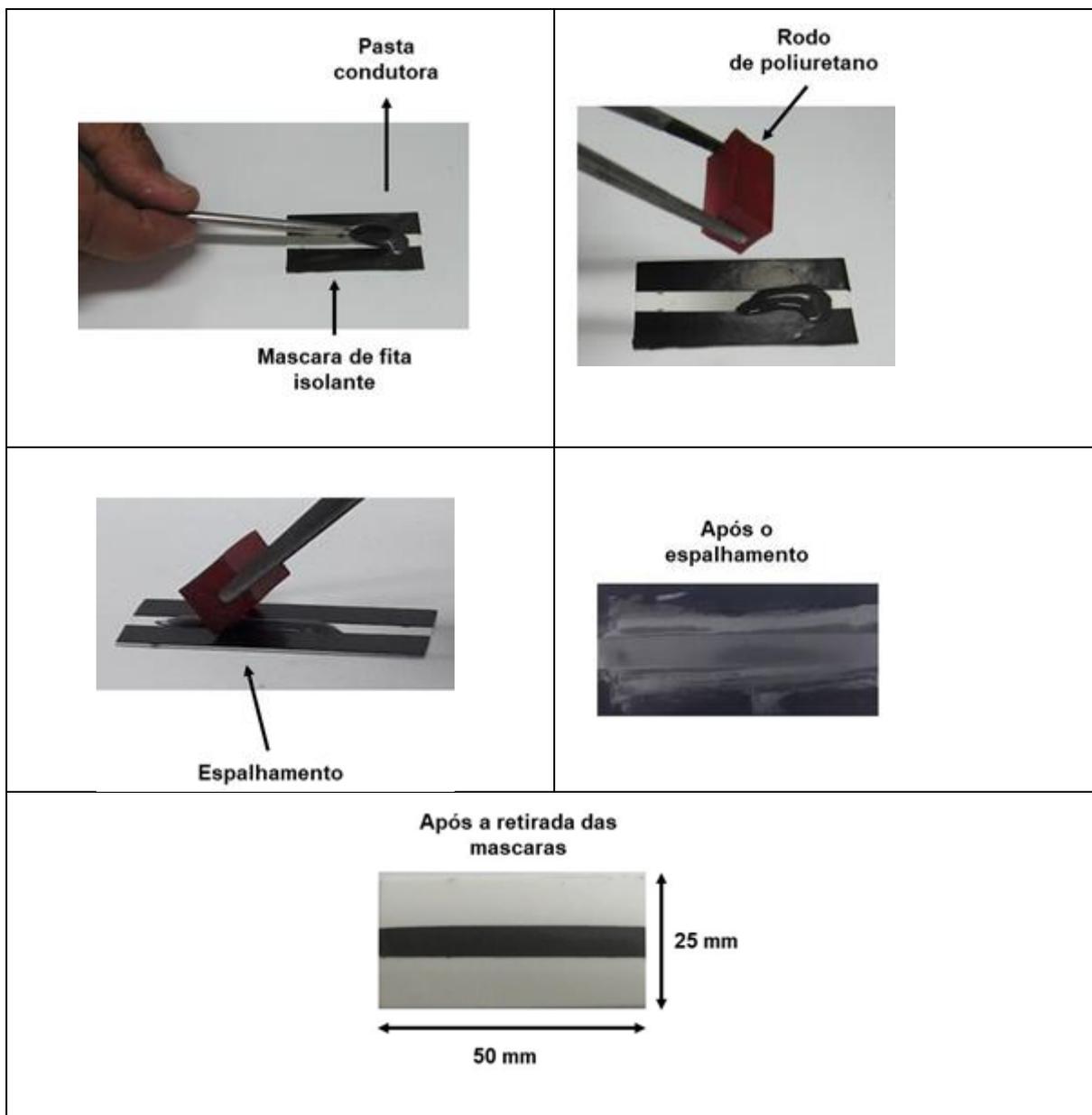
Significativas reduções nas espessuras dos filmes foram obtidas usando-se fritas de vidro submetidas a uma segunda moagem, com um moinho de alta energia com bolas de alumina (item 3.2.8). Após esta segunda moagem, os diâmetros médios das partículas (d_{50}) das fritas de vidro foram reduzidos para $3 \mu\text{m}$ possibilitando a obtenção de filmes piezoresistivos com espessuras entre 50 e $150 \mu\text{m}$.

As impressões com rodo de poliuretano foram usadas apenas nos experimentos iniciais, para verificar as características piezoresistivas dos filmes de Micrograf 99503UJ onde, foram testadas diferentes composições de fritas e relações Micrograf 99503UJ : Frita de vidro. Nestas amostras foi usado o layout dos filmes de Ag/Pt para os contatos elétricos apresentado na Figura 21. Foram preparadas várias amostras e selecionadas as apresentadas na Figura 25 para as discussões dos resultados obtidos nas caracterizações piezoresistivas.

Após, analisar os resultados obtidos nestas amostras iniciais, foi possível definir a relação, Micrograf 99503UJ : Frita de vidro de $1:10$ e a composição da frita de vidro ($30\text{Bi}_2\text{O}_3$ $48\text{B}_2\text{O}_3$ 10SiO_2 $2\text{Al}_2\text{O}_3$ 10ZnO). A partir dessas definições, foram estabelecidos novos procedimentos de preparações para as amostras com os filmes de Micrograf 99503UJ onde: i) os filmes passaram a ser impressos por serigrafia manual; ii) as dimensões do substrato de alumina foram alteradas para $(30 \times 15 \text{ mm})$; iii) foram impressos dois filmes em cada substrato com dimensões de $3 \times 15 \text{ mm}$ (Figura 26) e iv) foi usado um novo layout para os filmes de Ag/Pt (Figura 22).

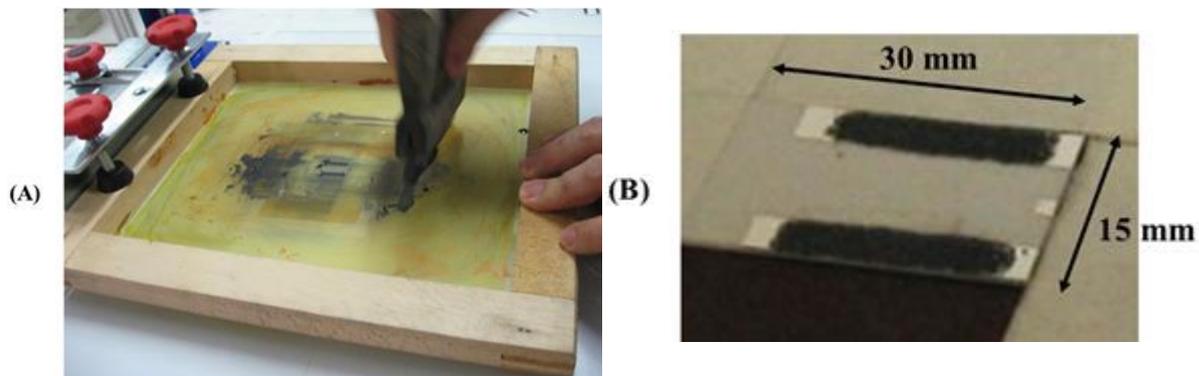
Foram preparadas várias amostras com estes novos procedimentos e escolhida a amostra 110 (Figura 26) para análises e discussões dos resultados obtidos em relação às características piezoresistivas.

Figura 23 - Sequência de operações nas preparações dos filmes piezoresistivos sobre os substratos de alumina com o espalhamento da pasta condutora com rodo de poliuretano.



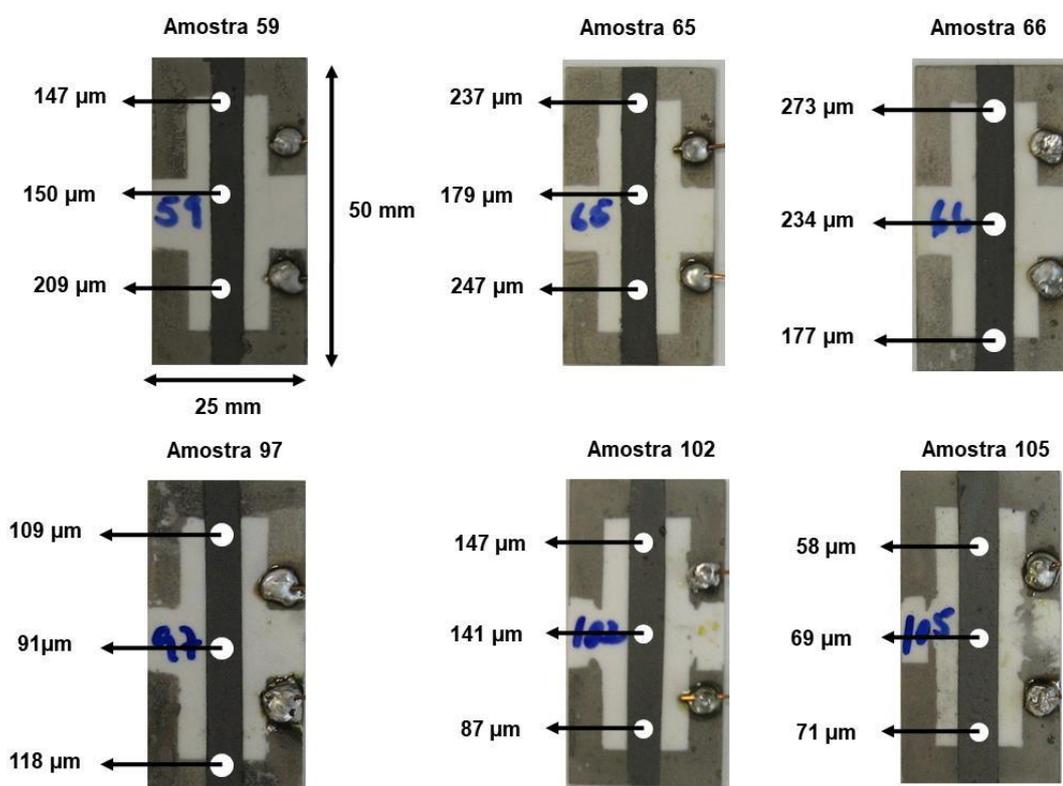
Fonte: O próprio autor.

Figura 24 - (A) Aplicação com rodo de poliuretano da pasta condutora sobre a tela serigráfica. **(B)** Filmes de Micrograf 99503UJ impressos sobre o substrato de alumina. (C) Filmes de Micrograf 99503UJ depositados sobre os filmes de Ag/Pt por serigrafia.



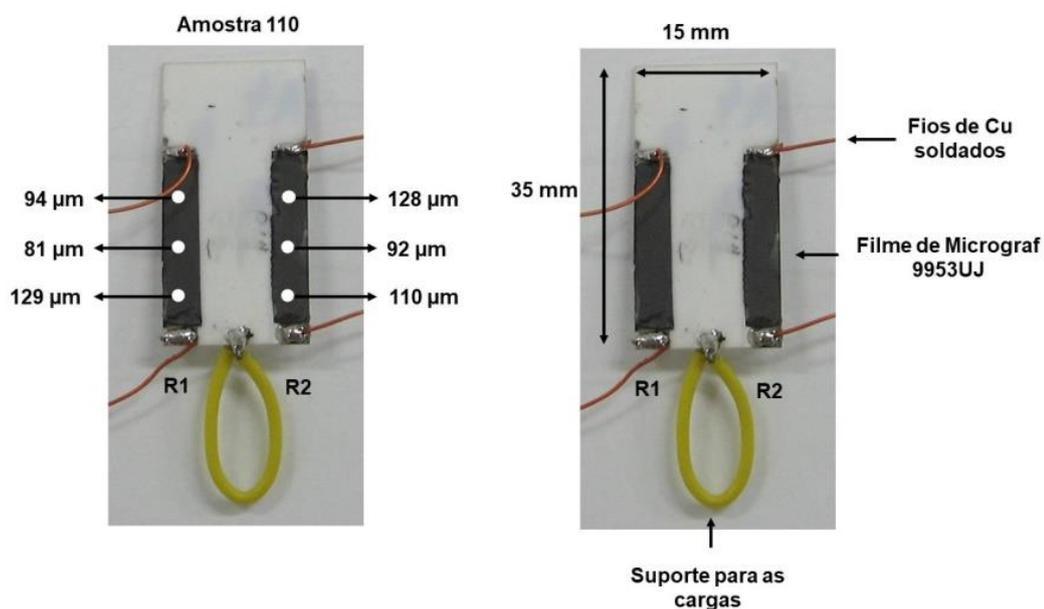
Fonte: O próprio autor.

Figura 25 - Amostras de filmes piezoresistivos de Micrograf 99503UJ com as espessuras indicadas.



Fonte: O próprio autor.

Figura 26 - Amostra de filmes condutores de Micrograf 99503UJ (R1 e R2) com as espessuras indicadas.



Fonte: O próprio autor.

3.2.15 *Preparação do filme condutor de Micrograf 99503UJ + Frita de vidro + H₂O*

O filme condutor de Micrograf 99503UJ foi feito espalhando-se a pasta descrita no item 3.2.12 sobre um substrato de alumina com dimensões de 5 x 2,5 cm e espessura de 635 µm. Nessa preparação, não foi usada a máscara mencionada no item 3.2.13 porque o objetivo não era obter uma trilha condutora para testes piezoresistivos. O objetivo desse teste foi verificar os efeitos da ausência da carboximetil celulose de sódio (CMCNa) na formação de um filme de Micrograf 99503UJ.

3.2.16 *Medições das espessuras dos filmes*

As espessuras dos filmes depositados sobre os substratos de alumina, foram feitas usando-se um medidor de espessura Mitutoyo.

3.2.17 Verificações das características piezoresistivas dos filmes

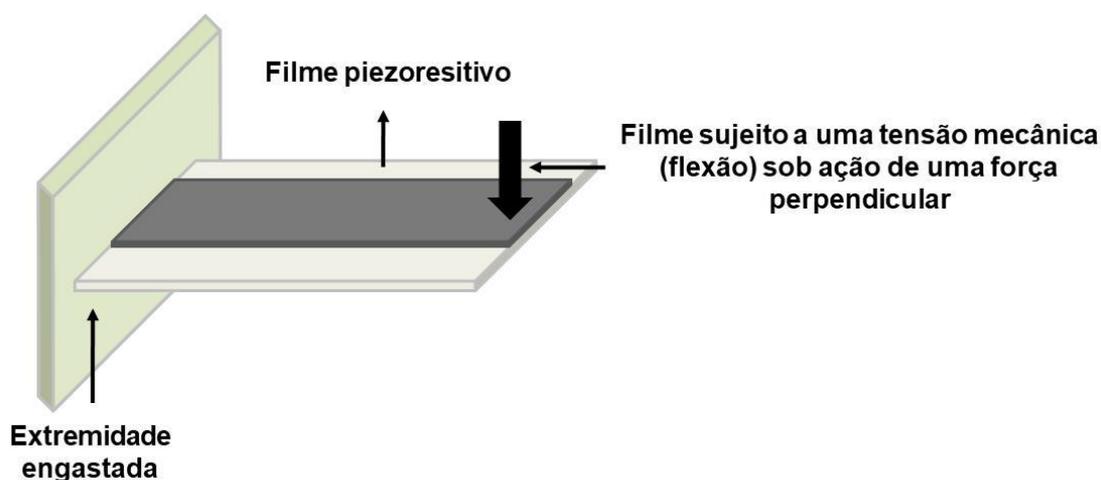
As características piezoresistivas dos filmes foram verificadas aplicando-se uma tensão nos filmes sob a ação de cargas entre 0 gF e 800 gF.

Foram avaliados filmes piezoresistivos com formato retangular (5 x 50 mm), Figura 25. Estes filmes, foram impressos sobre os substratos de alumina, com os seus extremos depositados sobre os filmes condutores de Ag/Pt (Figura 21), permitindo assim, o fluxo de corrente. Nesses filmes condutores, foram soldados fios de Cu 24 AWG, permitindo as conexões elétricas dos filmes com os resistores da ponte de Wheatstone. Os piezoresistores e resistores usados para balancear a ponte, foram previamente medidos com multímetro, marca Agilent, modelo 34401A (digital de 6 ½ dígitos).

O método escolhido para fixação dos substratos para teste com carga, foi em configuração "Cantilever", que consiste em engastar o substrato por um dos seus extremos, Figura 27.

Os filmes foram aplicados sobre o substrato de alumina portanto, sujeitos a força de tração (Figura 27). Assim, conforme discutido anteriormente ocorreu uma restrição ao fluxo de corrente na face superior com os afastamentos das partículas condutoras.

Figura 27 - Filme piezoresistivo aplicado sobre o substrato de alumina engastado em configuração cantiléver.



Fonte: O próprio autor.

O resultado foi o aumento da resistência elétrica do filme impresso na face superior do substrato de alumina.

Com o substrato de alumina engastado numa das extremidades e contendo o filme piezoresistivo, foram feitos os experimentos de flexões, com aplicações de forças (cargas) normais (perpendiculares) ao substrato (Figura 28).

Os filmes piezoresistivos por estarem aderentes ao substrato de alumina sofrem uma força de tração.

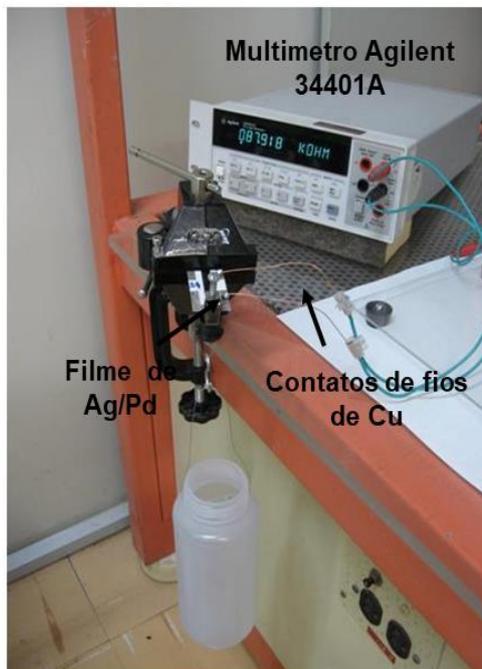
Os experimentos, com os substratos engastados por um dos extremos, foram feitos, usando-se os arranjos experimentais mostrados nas Figuras 28 e 29.

Foram medidas as variações das resistências elétricas sob cargas usando-se o multímetro Agilent 34401A (digital 6 ½ dígitos), e as medições das variações das tensões de saída com diferentes cargas, usando-se uma ponte de Wheatstone ($\frac{1}{4}$ de ponte ativa), Figura 31.

Figura 28 - Arranjo experimental para as determinações das sensibilidades ($\Delta R/R$) com o tensionamento dos substratos, usando-se o multímetro, Agilent 34401A (digital 6 ½ dígitos).

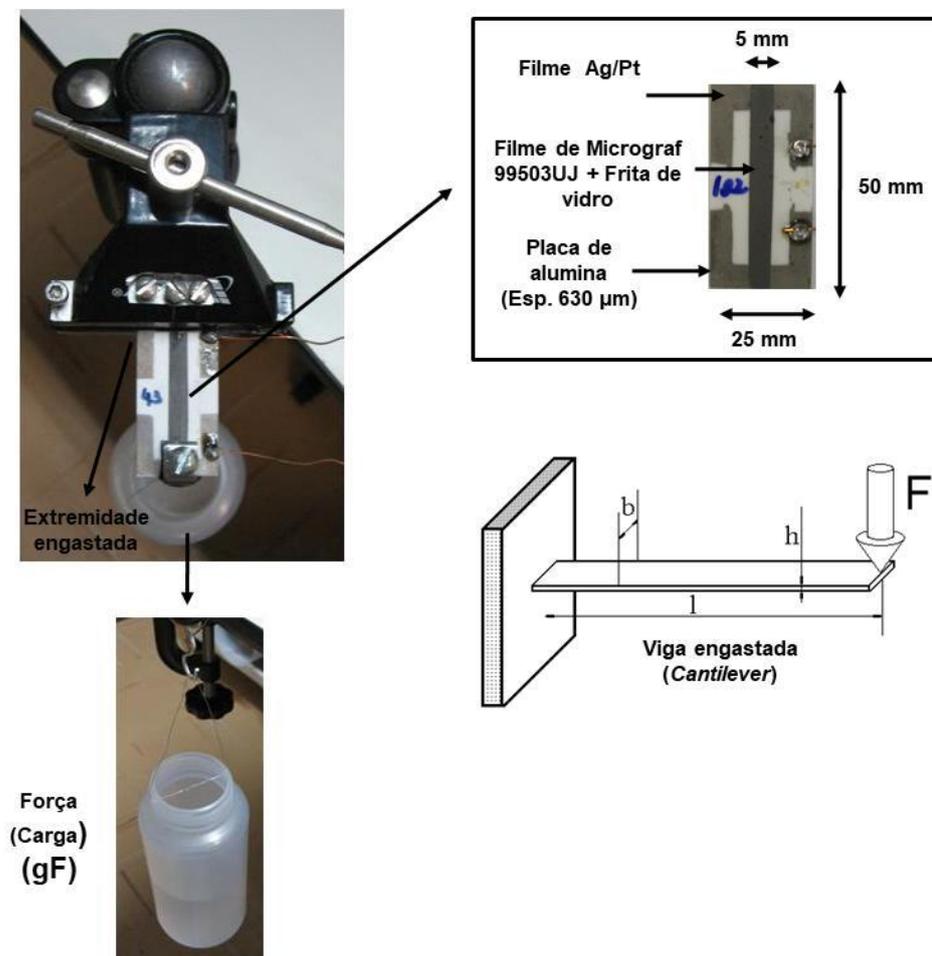


Frasco com água correspondente à carga (gF)



Fonte: O próprio autor.

Figura 29 - Arranjo experimental para as determinações das sensibilidades (mV/V) e ($\Delta R/R$), através do incremento da tensão mecânica de 0 a 800 gF.



Fonte: O próprio autor.

3.2.18 *Medições das variações das resistências elétricas (ΔR) sob ações das cargas*

As medições das variações das resistências elétricas (ΔR) foram feitas diretamente com um multímetro Agilent 34401A (digital 6 1/2 dígitos) (Figura 28).

3.2.19 *Medições das variações das tensões de saída usando-se a ponte de Wheatstone*

Foram usados dois arranjos experimentais para as medições das variações das tensões de saída usando-se a ponte de Wheatstone: i) um arranjo experimental

caracterizado por $\frac{1}{4}$ de ponte ativa, conforme apresentado na Figura 31 e ii) um segundo arranjo experimental caracterizado como $\frac{1}{2}$ ponte ativa, usado com amostras com dois filmes piezoresistivos (sensores) impressos no substrato de alumina (Figura 31).

No arranjo experimental com $\frac{1}{4}$ de ponte de Wheatstone foram usados três resistores fixos identificados como R2, R3 e R4 e uma amostra com um filme piezoresistivo (2027) (R1) (Figura 31).

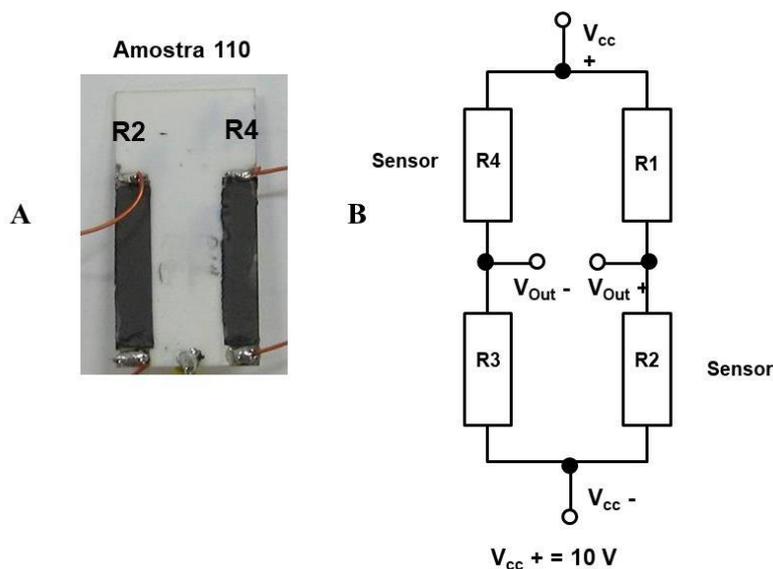
As escolhas dos resistores fixos foram feitas escolhendo-se resistores com resistências elétricas próximas às das amostras dos filmes piezoresistivos, de forma atingir a menor tensão elétrica possível na saída da ponte.

No arranjo experimental com $\frac{1}{2}$ ponte de Wheatstone, foram usados dois resistores fixos (R1 e R3) com resistências próximas às dos filmes piezoresistivos (R2 e R4) da amostra 110 (Figura 30).

As leituras das tensões de saída da ponte foram feitas em função de cada carga aplicada, tendo uma tensão de alimentação da ponte de 10 Volts.

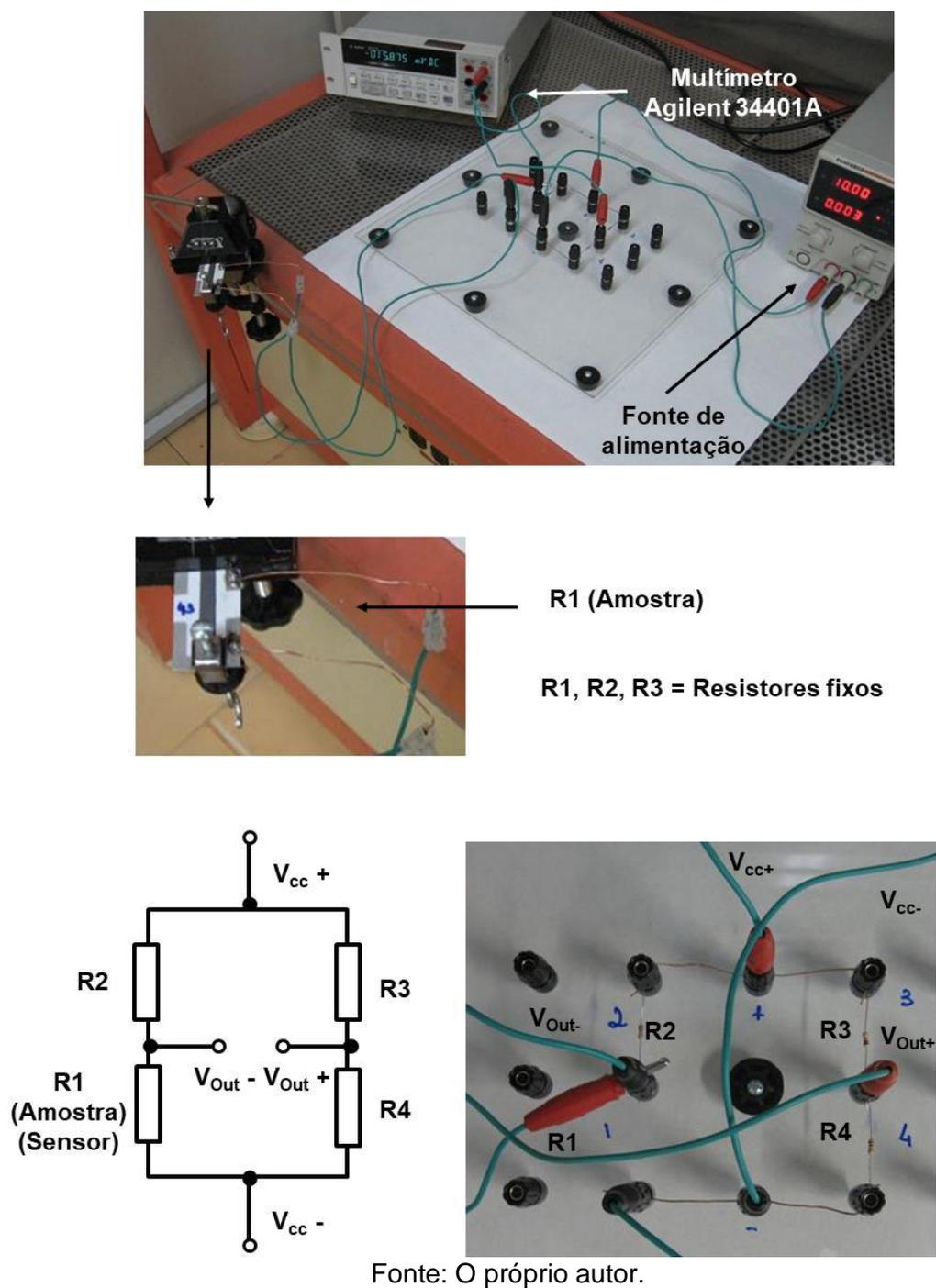
O uso da ponte de Wheatstone também permitiu determinar as sensibilidades (mV/V) das amostras.

Figura 30 - (A) Amostra 110 com dois filmes piezoresistivos. **(B)** Diagrama elétrico para $\frac{1}{2}$ ponte de Wheatstone usada nas medições.



Fonte: O próprio autor.

Figura 31 - Arranjo experimental e diagrama elétrico para a ponte de Wheatstone usada nas determinações das sensibilidades (mV/V) das amostras.



3.2.20 Análises das estabilidades das amostras

As análises das estabilidades foram feitas por meio de medições sucessivas das tensões de saída da ponte de Wheatstone ao longo de 1000 ciclos com carga de 600 gF usando-se o procedimento descrito abaixo e o arranjo experimental mostrado na Figura 28 com a amostra 110 (Figura 31).

A carga de 600 gF foi carregada e descarregada (1 ciclo) sucessivamente por dez vezes, sendo então anotada a tensão de saída da ponte com carga de 600 gF e sem carga 0 gF. Ao final do teste foram obtidas 100 leituras com carga de 600 gF e mais 100 leituras sem carga 0 gF.

3.2.21 Impressões serigráficas manual e automática

A impressão serigráfica manual foi efetuada por meio de um dispositivo de fixação de um quadro com tela de aço inox 325 mesh (abertura de 25 μ m), pasta condutora, e por um rodo de poliuretano. O processo de impressão ocorre quando o operador manualmente desloca o rodo sobre a tela, transferindo a pasta através do formato projetado para o substrato. (Figura 32).

As telas usadas nesse processo são de aço inox com malha de 325 mesh esticadas (30 N/cm) e suportadas por molduras de alumínio fundido, obtendo-se assim maior estabilidade no processo.

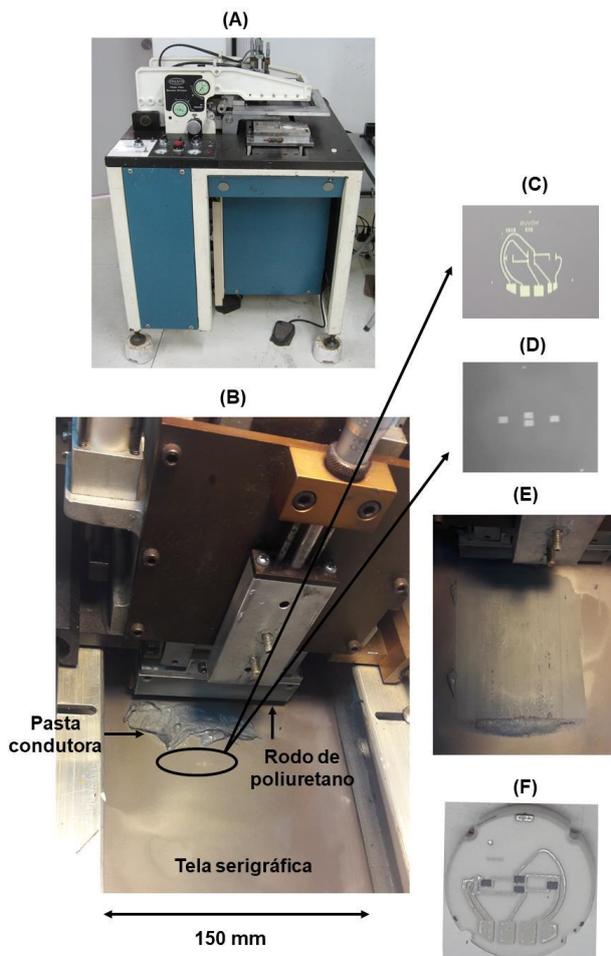
As impressões serigráficas automáticas foram feitas usando-se uma impressora marca AMI Presco, modelo 645, muito conhecida e específica para tecnologia de filme espesso (Figura 33). Nessa impressora o substrato é posicionado numa plataforma móvel que, ao receber através de um pedal o comando para iniciar a impressão se desloca automaticamente para a posição de impressão, efetuando a impressão e, em seguida, retornando à posição inicial (Figura 34).

As imagens (Figuras 32 C e D) foram projetadas com o programa CAD (Computer Aided Design) e foto plotadas obtendo-se o fotolito. Em seguida, com o auxílio de uma máquina gravadora com radiação ultravioleta (UV), o fotolito foi posicionado sobre a tela, já emulsionada com filme fotossensível, e exposto à luz ultravioleta (UV). A exposição à radiação UV fixa a face exposta e a face não exposta, é revelada com jatos de água obtendo-se a tela pronta para uso.



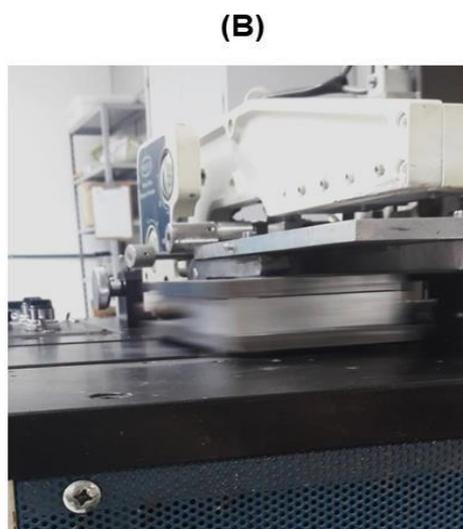
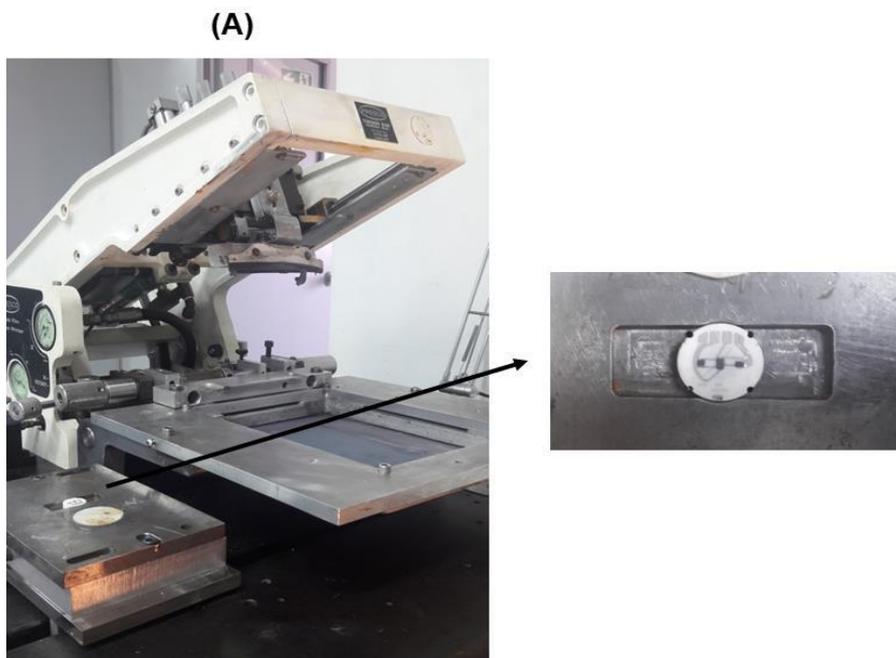
Fonte: O próprio autor.

Figura 33 - (A) Impressora serigráfica. (B) Mecanismo de impressora serigráfica. (C) e (D) Desenhos das impressões. (E) Espalhamento da pasta com o rodo de poliuretano. (F) Filmes piezoresistivos impressos sobre o substrato tridimensional de alumina.



Fonte: O próprio autor.

Figura 34 - (A) Base da impressora serigráfica com o substrato posicionado para a impressão. **(B)** Deslocamento automático da base da impressora com o substrato para a impressão.



Fonte: O próprio autor.

CAPÍTULO IV
RESULTADOS E DISCUSSÕES

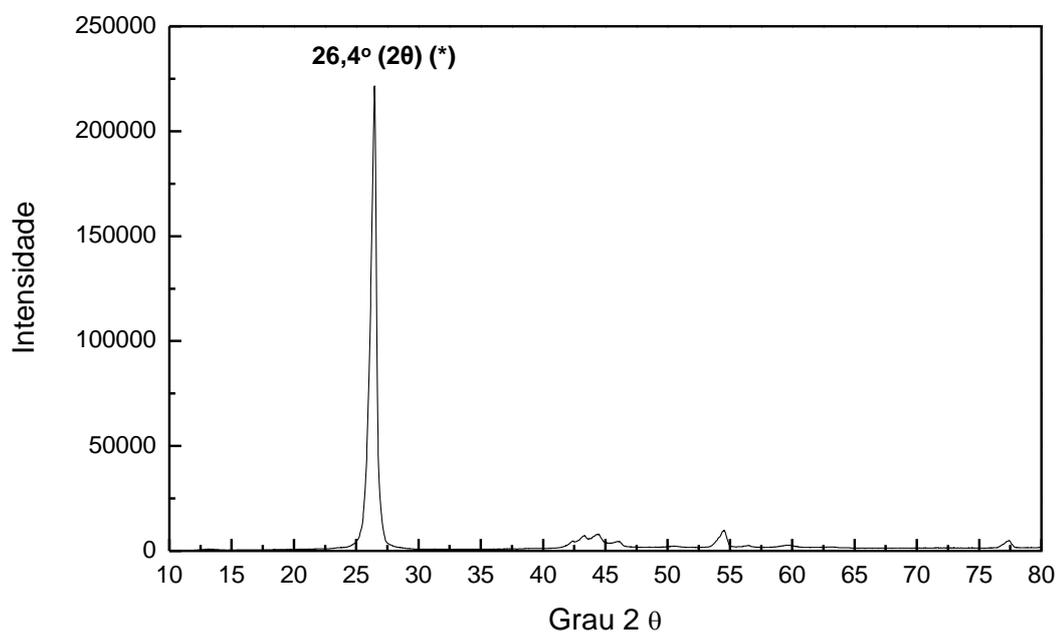
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterizações físico-químicas do micro grafite (Micrograf 99503UJ)

4.1.1. Difração de raios X

O difratograma de raios X obtido para micro grafite (Micrograf 99503UJ) (Figura 35) mostrou um pico de difração a $26,4^\circ$ (2θ) correspondente ao plano 002, característico da estrutura cristalina do grafite. A alta intensidade do pico de difração indica que o Micrograf 99503UJ tem um grau de cristalinidade, elevado, típico de grafites naturais cristalinos.

Figura 35 – Difratograma do grafite, Plano (002) (*) (Joint Committee on Powder Diffraction Standards – JCPDS 00-008-0415)

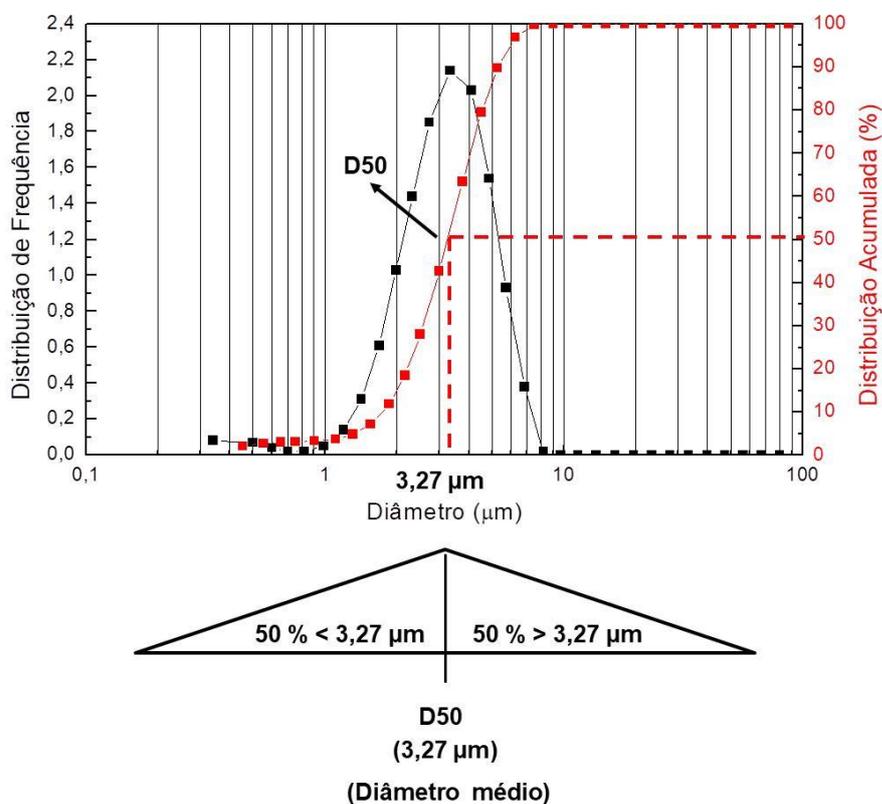


Fonte: O próprio autor.

4.1.2. Distribuição de tamanho das partículas

A distribuição de tamanho das partículas para o Micrograf 99503UJ foi feito usando-se um analisador baseado no espalhamento do feixe de laser pelas partículas (item 3.2.2). O resultado (Figura 36) mostrou uma distribuição mono modal com 90% da distribuição acumulada abaixo de 5,28 μm e um diâmetro médio de 3,27 μm (Tabela 4).

Figura 36 – Distribuição de frequência do tamanho e porcentagem de distribuição acumulada das partículas para o Micrograf 99503UJ.



Fonte: O próprio autor.

Tabela 4 - Diâmetros acumulados para o Micrograf 99503UJ.

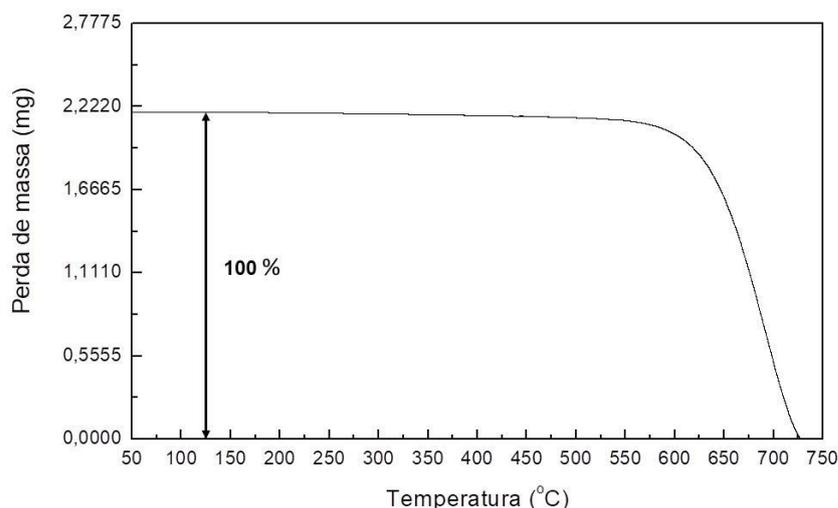
Diâmetro acumulado a 10 % (d_{10})	1,73 μm
Diâmetro acumulado a 50 % (d_{50})	3,27 μm
Diâmetro acumulado a 90 % (d_{90})	5,28 μm

Observou-se que os diâmetros acumulados ficaram próximos das especificações do fornecedor (Nacional de Grafite) (item 3.1).

4.1.3. Termogravimetria

A baixa perda de massa com o aumento da temperatura mostrou que o Micrograf 99503UJ tem uma estabilidade térmica aceitável até 600°C (Figura 37). Acima de 600°C, houve uma aceleração no processo de oxidação, atingindo a perda total a 730°C.

Figura 37 – Análise termogravimétrica (TGA).



Fonte: O próprio autor.

Diante deste resultado, foi estabelecido uma temperatura máxima de 600°C, e um tempo de aquecimento de 10 minutos, para a sinterização dos filmes piezoresistivos.

4.2. Caracterizações físico-químicas das fritas de vidro

4.2.1. Difração de raios X

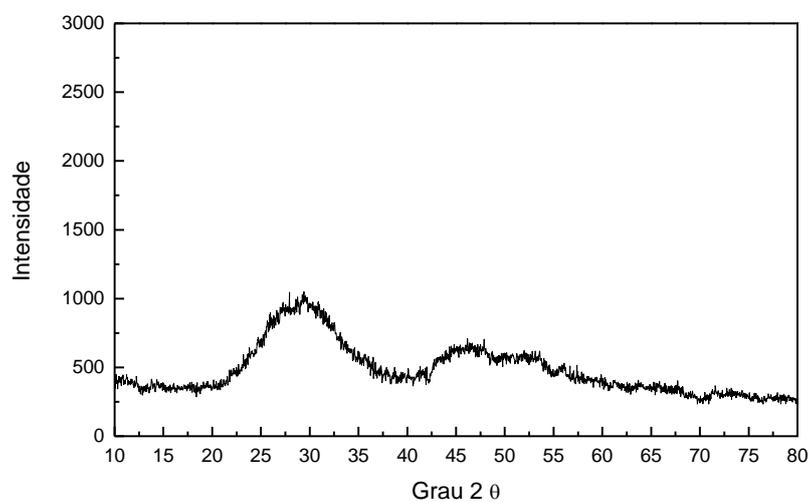
Foram obtidos difratogramas de raios X para a amostra 10 da frita de vidro (item 3.2.7, Tabela 1 A) e amostra 30 (item 3.2.8, Tabela 2 D).

Os difratogramas obtidos (Figuras 38 e 39) mostraram em ambas as amostras uma estrutura vítrea amorfa (aos raios X) com difratogramas apresentando halos amorfos e a ausência de picos de difração. A estrutura vítrea amorfa significa que o arranjo atômico a curta distância é preservada na vizinhança imediata de um determinado átomo, ou seja, a primeira esfera de coordenação. Entretanto, este arranjo atômico desaparece em distâncias atômicas maiores levando à inexistência de arranjo a longa distância. A consequência é um padrão de difração de raios X com picos largos, ao contrário, dos picos estreitos e intensos típicos de sólidos cristalinos onde há um espaçamento regular entre os planos cristalográficos a longa distância.

Os difratogramas de raios X mostrados nas Figuras 38 e 39 indicam que as amostras 10 e 30 são amorfas, o que uma característica necessária para evitar trincas nas matrizes vítreas durante as tensões mecânicas dos filmes piezoresistivos.

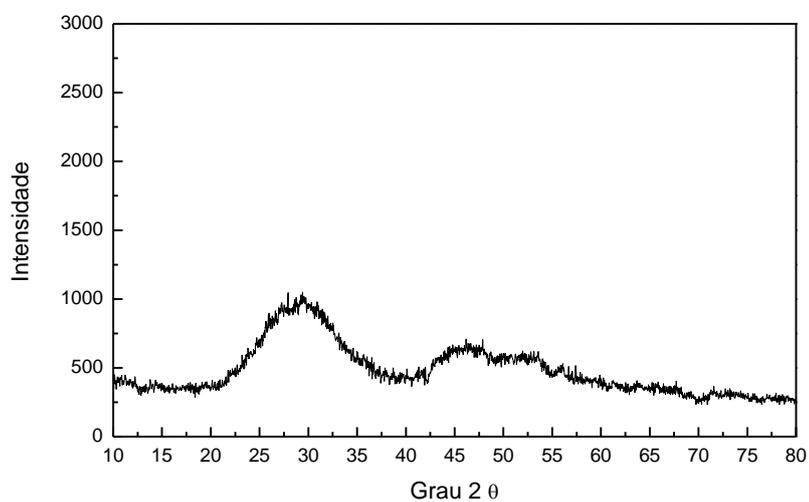
A comparação dos difratogramas para as amostras 10 e 30 preparadas usando-se cadinhos de grafite sintético e de alumina, respectivamente, não mostrou nenhuma alteração nas suas estruturas amorfas em função do cadinho usado. Além disso, também não ocorreram alterações estruturais na amostra obtida vazando-se a frita de vidro fundida sobre uma placa de grafite (Amostra 10) ou sobre um recipiente com água gelada (Amostra 30).

Figura 38 - Difratoograma de raios X para amostra 10 ($30\text{Bi}_2\text{O}_3$ $55\text{B}_2\text{O}_3$ 15ZnO).



Fonte: O próprio autor.

Figura 39 - Difratoograma de raios X para amostra 30 ($30\text{Bi}_2\text{O}_3$ $55\text{B}_2\text{O}_3$ 15ZnO).



Fonte: O próprio autor.

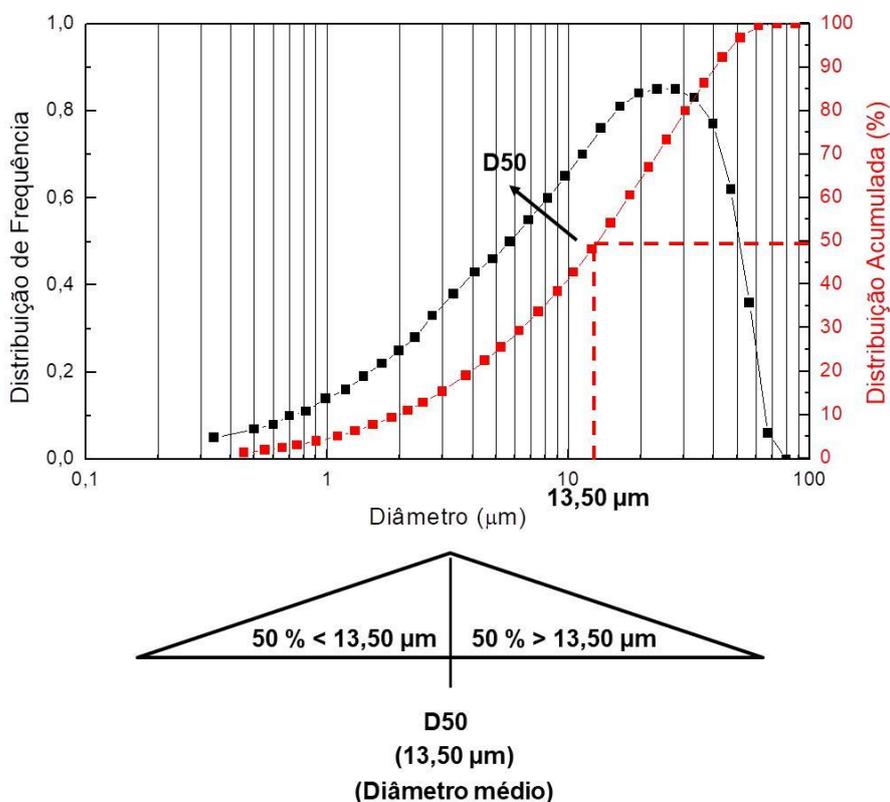
4.2.2. Distribuição de tamanho das partículas

As distribuições de tamanho das partículas foram feitas para as amostras das fritas de vidro após as moagens usando-se um analisador baseado no espalhamento do feixe de laser pelas partículas (item 3.2.2).

Foram obtidos resultados para a amostra 38 (item 3.2.8, tabela 2) após duas moagens: i) uma primeira moagem no moinho almofariz de alumina e ii) uma segunda moagem num moinho de alta energia com bolas de alumina.

Os resultados mostraram que a frita de vidro após a primeira moagem no moinho almofariz, apresentou uma distribuição granulométrica mono modal e uma curva de distribuição de frequência com tendência para diâmetros maiores (Figura 40). Os diâmetros das partículas acumuladas a 10 % (d_{10}), 50 % (d_{50}), e 90 % (d_{90}) estão apresentados na tabela 5.

Figura 40 - Distribuição de frequência e porcentagens das distribuições acumuladas das partículas para a amostra 38 após a primeira moagem no moinho almofariz.



Fonte: O próprio autor.

Tabela 5 - Diâmetros acumulados para a amostra 38 após, a primeira moagem no moinho almofariz.

Diâmetro acumulado a 10 % (d_{10})	1,98 μm
Diâmetro acumulado a 50 % (d_{50})	13,50 μm
Diâmetro acumulado a 90 % (d_{90})	40,26 μm

Após a segunda moagem no moinho de alta energia com bolas de alumina ocorreu uma redução do diâmetro médio (d_{50}) de 13,50 μm para 2,84 μm (Tabela 6).

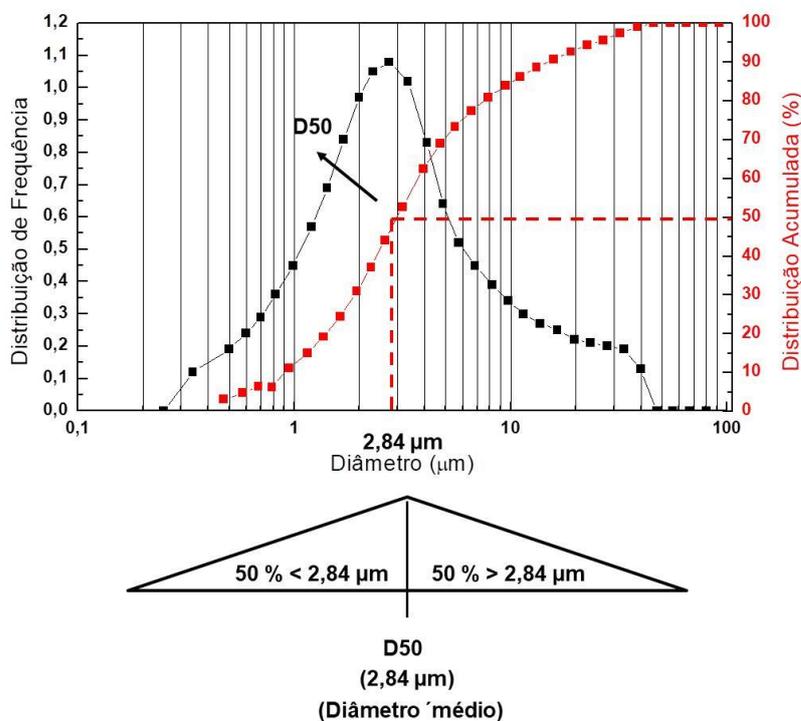
A distribuição granulométrica apresentou um perfil mono modal (Figura 41).

Tabela 6 - Diâmetros acumulados para a amostra 38 após, a segunda moagem.

Diâmetro acumulado a 10 % (d_{10})	0,84 μm
Diâmetro acumulado a 50 % (d_{50})	2,84 μm
Diâmetro acumulado a 90 % (d_{90})	14,14 μm

Os resultados obtidos mostraram que a redução da granulometria para diâmetro médio abaixo de 3 μm só foi possível após uma segunda moagem no moinho de alta energia com bolas de alumina. A primeira moagem no moinho almofariz de alumina, não foi suficiente para reduzir a granulometria ao diâmetro médio desejado (< 3 μm).

Figura 41 - Distribuição de frequência e porcentagens das distribuições acumuladas das partículas para a amostra 38 após a segunda moagem no moinho de alta energia com bolas de alumina.



Fonte: O próprio autor.

4.2.3. Espectrometria de Fluorescência de Raios X

A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) foi feita para verificar se as quantidades dos componentes das fritas de vidro misturados e fundidos a 900°C (itens 3.2.7 e 3.2.8) permaneceram inalteradas no final do processo.

As comparações entre as quantidades misturadas e as determinadas pela espectrometria de fluorescência de raios X, ficaram bastante próximas (Tabelas 7, 8 e 9). Mesmo levando-se em consideração que os dados obtidos pela espectrometria de fluorescência de raios X são semiquantitativos, os resultados indicaram que não ocorreram perdas de componentes das fritas de vidro durante o processo. Também pelos resultados da espectrometria de fluorescência de raios X, foi possível constatar que impurezas, tais como: MgO, CaO, Fe₂O₃ ficaram entre 0,03 e 0,07 %.

Tabela 7 - Componentes usados na formulação da frita (amostra 10) e determinados por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX).

Óxidos	% Misturadas	% Determinadas por FRX
Bi_2O_3	73,47	76,44
B_2O_3	20,11	20,11 (*)
ZnO	6,41	6,74
Total	99,99	103,29 (**)

(*) O B_2O_3 não é determinado pela espectrometria de fluorescência de raios X, portanto, foi considerada a quantidade usada na formulação da mistura dos componentes da frita antes da fusão.

A quantidade acima de 100%, se justifica por ser uma determinação semiquantitativa.

Tabela 8 - Componentes usados na formulação da frita (amostra 38) e determinados por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX).

Óxidos	% Misturadas	% Determinadas por FRX
Bi_2O_3	73,81	77,42
B_2O_3	17,64	17,64 (*)
SiO_2	3,16	2,14
Al_2O_3	1,08	1,22
ZnO	4,30	4,21
Total	99,99	102,63

(*) O B_2O_3 não é determinado pela espectrometria de fluorescência de raios X, portanto, foi considerada a quantidade usada na formulação da mistura dos componentes da frita antes da fusão (Maeder, Jacq et al. 2015).

A quantidade acima de 100%, se justifica por ser uma determinação semiquantitativa. Também foi determinada a composição química por espectrometria de fluorescência de raios X para a amostra 30. Os resultados estão na tabela 8 e, igualmente aos da amostra 10 (Tabela 9), ficaram próximos das quantidades misturadas e, as impurezas detectadas ficaram entre 0,04 e 0,06 %.

As diferenças entre as amostras 10 e 30 estão relacionadas aos procedimentos de preparação, conforme já mencionado nos itens 3.2.7 e 3.2.8.

Tabela 9 - Componentes usados na formulação da frita (amostra 30) e determinados por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX).

Óxidos	% Misturadas	% Determinadas por FRX
Bi_2O_3	77,83	78,04
B_2O_3	18,27	18,27 (*)
ZnO	3,89	4,10
Total	99,99	100,41

(*) O B_2O_3 não é determinado pela espectrometria de fluorescência de raios X, portanto, foi considerada a porcentagem usada na preparação da mistura dos componentes da matriz vítrea antes da fusão. A porcentagem acima de 100 % se justifica por ser uma determinação semiquantitativa (Maeder, Jacq et al. 2015).

Os resultados obtidos pela espectrometria de fluorescência de raios X mostraram que as fritas de vidro obtidas estão livres de contaminações e, os valores obtidos estão dentro do esperado, considerando-se as quantidades presentes nas misturas antes das fusões. Portanto, não ocorreram perdas e/ou contaminações durante o tratamento térmico.

4.3. Caracterização do filme piezoresistivo por difração de raios X

Foi obtido um difratograma de raios X para uma amostra de um filme piezoresistivo de Micrograf 99503UJ + Frita de vidro ($30\text{Bi}_2\text{O}_3$ $48\text{B}_2\text{O}_3$ 10SiO_2 $2\text{Al}_2\text{O}_3$ 10ZnO) (Figura 42 A) com dimensões de 25 x 10 mm impresso sobre um substrato de alumina. Esta amostra foi produzida especificamente para ser usada na difração de raios X, seguindo-se os mesmos procedimentos já descritos no item 3.2.14.

Os resultados da difração de raios X mostraram:

- i) um halo amorfo atribuído à matriz vítrea sinterizada e picos de difração atribuídos à alumina do substrato. A denominação matriz vítrea sinterizada, usada no lugar de frita de vidro, se justifica por ser o filme piezoresistivo formado por uma matriz vítrea resultante da frita de vidro sinterizada, onde as partículas Micrograf 99503UJ estão inseridas.
- ii) um pico de difração a $26,6^\circ$ (2θ) foi atribuído ao Micrograf 99503UJ presente no filme piezoresistivo, imerso na matriz vítrea;

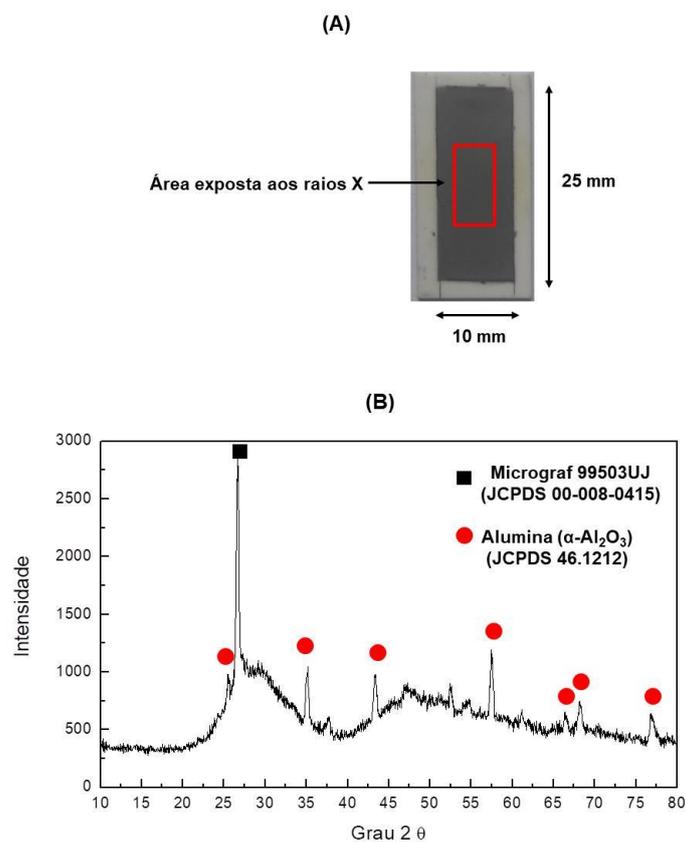
- iii) picos de difração da alumina, assinalados na Figura 42 B, atribuídos ao substrato de alumina.
- iv) a matriz vítrea apresentou uma estrutura amorfa conforme pode ser observado na Figura 42 B.

Para facilitar a visualização do halo amorfo na amostra com o filme piezoresistivo foram comparados os difratogramas de raios X da frita de vidro (Figura 43 A) e do filme piezoresistivo (Figura 43 B). O que se observou foram halos amorfos inalterados, indicando que a temperatura de tratamento térmico de 600°C, correspondente à temperatura de sinterização (T_s), está abaixo da temperatura de cristalização da frita de vidro (desvitrificação).

Como resultado obteve-se no filme piezoresistivo uma matriz vítrea amorfa, com partículas condutoras de Micrograf 99503UJ imersas no seu interior.

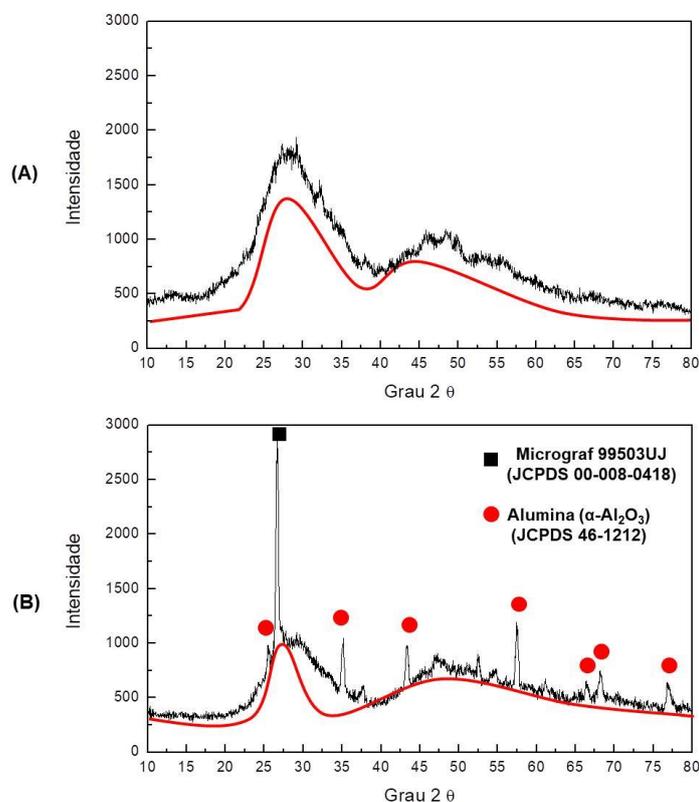
Para melhor evidenciar a presença dos halos amorfos inalterados nas amostras do filme piezoresistivo e da frita de vidro foram inseridos nos difratogramas das Figuras 43 A e B as curvas vermelhas.

Figura 42 - (A) Difratoograma da amostra de filme piezoresistivo preparada usando-se uma pasta condutora com Micrograf 99503UJ + Frita de vidro ($30\text{Bi}_2\text{O}_3$ $48\text{B}_2\text{O}_3$ 10SiO_2 $2\text{Al}_2\text{O}_3$ 10ZnO) + CMCNa e impressa sobre um substrato de alumina.



Fonte: O próprio autor.

Figura 43 - (A) Difratoograma de raios X para a amostra 38 ($30\text{Bi}_2\text{O}_3$ $48\text{B}_2\text{O}_3$ 10SiO_2 $2\text{Al}_2\text{O}_3$ 10ZnO), na forma de pó.



(*) (B) Difratoograma de raios X para a amostra 102 do filme piezoresistivo preparado com Micrograf 99503UJ + frita de vidro (Amostra 38), impressa e sinterizada no substrato de alumina. Curvas vermelhas inseridas nos difratogramas de raios X para evidenciar os halos amorfos.

Fonte: O próprio autor.

4.4. Formulação das misturas sólidas de Micrograf HC 30 e Micrograf 99503UJ com a frita de vidro ($30\text{Bi}_2\text{O}_3$ $55\text{B}_2\text{O}_3$ 15ZnO)

Foram formuladas duas misturas sólidas de 0,16 g de Micrograf HC 30 e 0,16 g de Micrograf 99503UJ e 1,0 g frita de vidro, em ambas as misturas (item 3.2.9).

Os resultados obtidos mostraram que a aderência ficou prejudicada ao se usar o Micrograf HC 30 (Figura 44 A). O mesmo não ocorreu com o Micrograf 99503UJ (Figura 45 A). A aderência menor foi atribuída à baixa densidade do Micrograf HC 30 ($0,12 \text{ g/cm}^3$) em relação ao Micrograf 99503UJ ($0,21 \text{ g/cm}^3$).

Os efeitos destas diferenças nas densidades puderam ser constatados comparando-se as relações de volumes entre as misturas sólidas com Micrograf HC

30 e com o Micrograf 99503UJ. Observa-se pelas relações de $V_{\text{Frita de vidro}} : V_{\text{Micrograf HC 30}}$ (1 : 4,0) e $V_{\text{Frita de vidro}} : V_{\text{Micrograf HC 30}}$ (1 : 2,5) (Tabela 10) que o volume ocupado pelo Micrograf HC 30 na mistura sólida é maior em relação ao Micrograf 99503UJ.

Esta diferença foi suficiente para aumentar a aderência da mistura sólida com Micrograf 99503UJ no substrato de alumina. (Figura 45 B).

Tabela 10 - Relações de massa Micro grafite: Frita de vidro e relações de volume Frita de vidro: Micro grafite nas misturas sólidas.

Mistura Micrograf HC 30 + Frita de vidro			
Massa (g)	Frita (g)	Relação de massa (Micrograf 99503UJ : Frita)	Relação de volume (Frita : Micrograf HC 30)
0,16	1,0	1,6 : 10	1 : 4,0
Mistura Micrograf 99503UJ + Frita de vidro			
Massa (g)	Frita (g)	Relação de massa (Micrograf 99503UJ : Frita)	Relação de volume (Frita : Micrograf 99503UJ)
0,16	1,0	1,6 : 10	1 : 2,5

Estes resultados mostraram porque o Micrograf HC 30, com a sua baixa densidade ($0,12 \text{ g/cm}^3$) e tamanho de partícula elevado ($30 \mu\text{m}$), não foi usado nas preparações dos filmes piezoresistivos. O resultado mostrado na Figura 45 A, pode ser mais bem observado nas Figuras 46 e 47, através das regiões de baixo relevo e os caminhos condutores e não condutores indicados. Ficou constatado nestas regiões, com espessuras de $50 \mu\text{m}$, a existência de caminhos condutores indicando a presença de um filme condutor pouco espesso e aderente em toda a extensão da amostra.

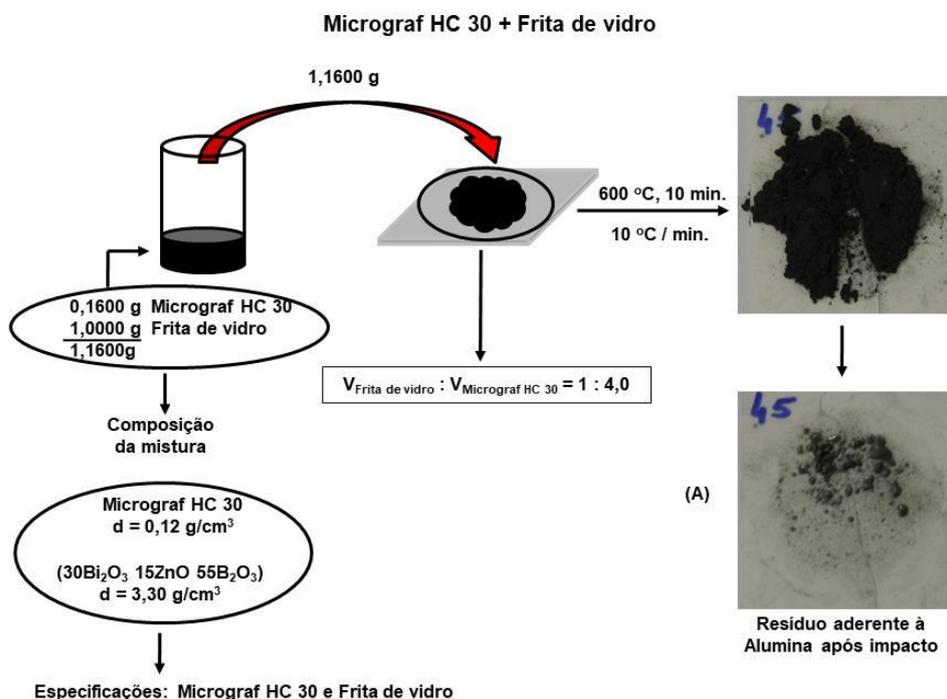
A identificação dos caminhos condutores mencionados foi feita testando-se a condutividade elétrica entre os pontos indicados nas Figuras 46 e 47 com as pontas de prova de um multímetro digital, escala Ohms.

Na Figura 47 estão mostrados os caminhos, circuitos condutores onde a parte da superfície do filme foi lixada. A região lixada mostrou que existe um filme de Micrograf 99503UJ com baixa espessura ($50 \mu\text{m}$), condutor, aderente e suportado

pela matriz vítrea sinterizada, formando uma primeira camada condutora sobre a superfície da alumina.

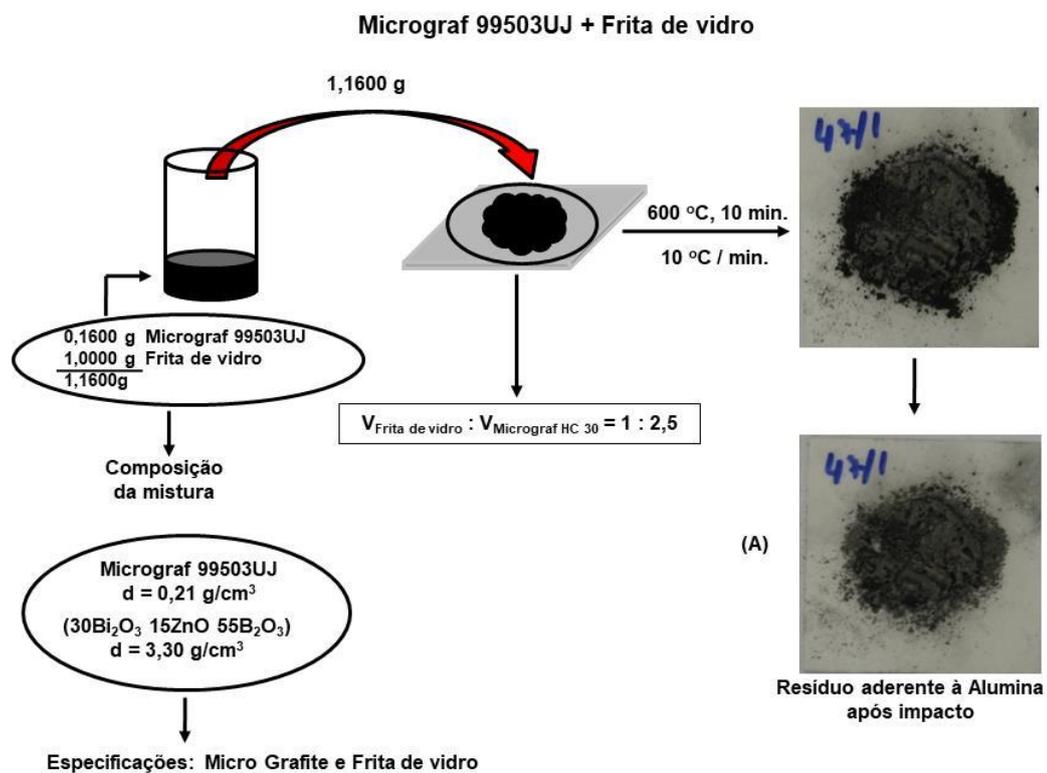
A existência de caminhos condutores neste filme com baixa espessura mostrou que poderiam ser preparados filmes menos espessos e, também, reduzindo-se as massas de Micrograf 99503UJ e aumentando as massas da frita de vidro sem prejuízo nas propriedades piezoresistivas. Neste caso, a frita de vidro ocuparia um volume maior em relação às partículas de Micrograf 99503UJ, sem prejuízo na condutividade elétrica, agregando resistência mecânica à matriz vítrea. Para testar esta hipótese, foram preparados dois filmes condutores com relações de volume Frita de vidro : Micrograf HC 30 de 1 : 2,7 e Frita de vidro : Micrograf 99503UJ: Frita de vidro de 1 : 1,6 (Figuras 48 e 49).

Figura 44 - Tratamento térmico da mistura sólida Micrograf HC 30 + Frita de vidro.



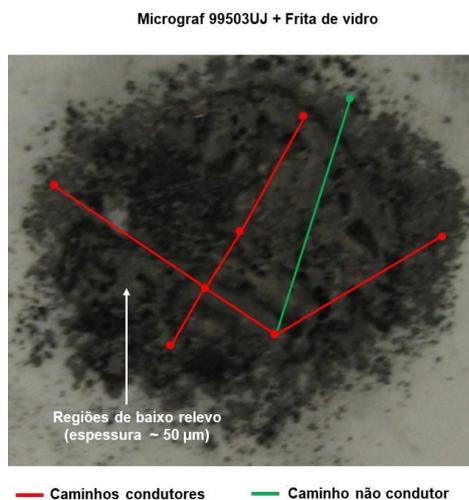
Fonte: O próprio autor.

Figura 45 - Tratamento térmico da mistura sólida Micrograf 99503UJ + Frita de vidro.



Fonte: O próprio autor.

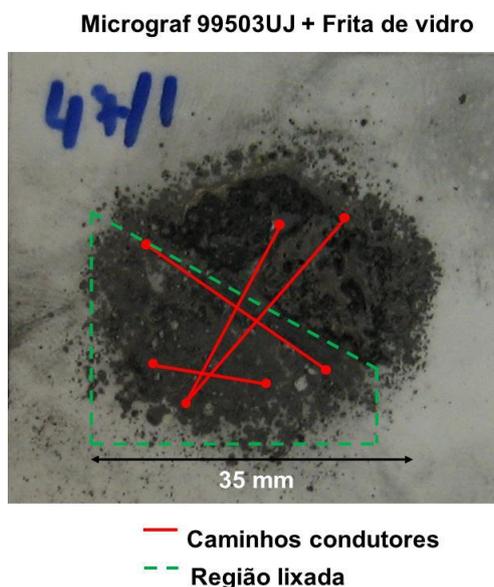
Figura 46 - Resultado do tratamento térmico da mistura sólida (0,16 g de Micrograf 99503UJ + 1 g da Frita de vidro) mostrado na figura anterior (Figura 45 A).



*Estão indicados os caminhos condutores e não condutores nas regiões de baixo relevo onde o filme apresenta uma espessura menor.

Fonte: O próprio autor.

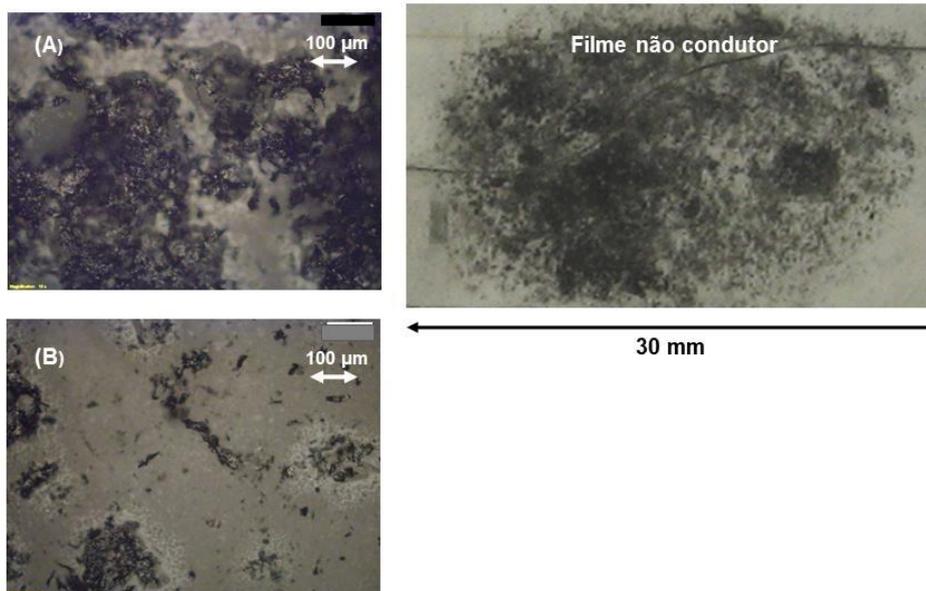
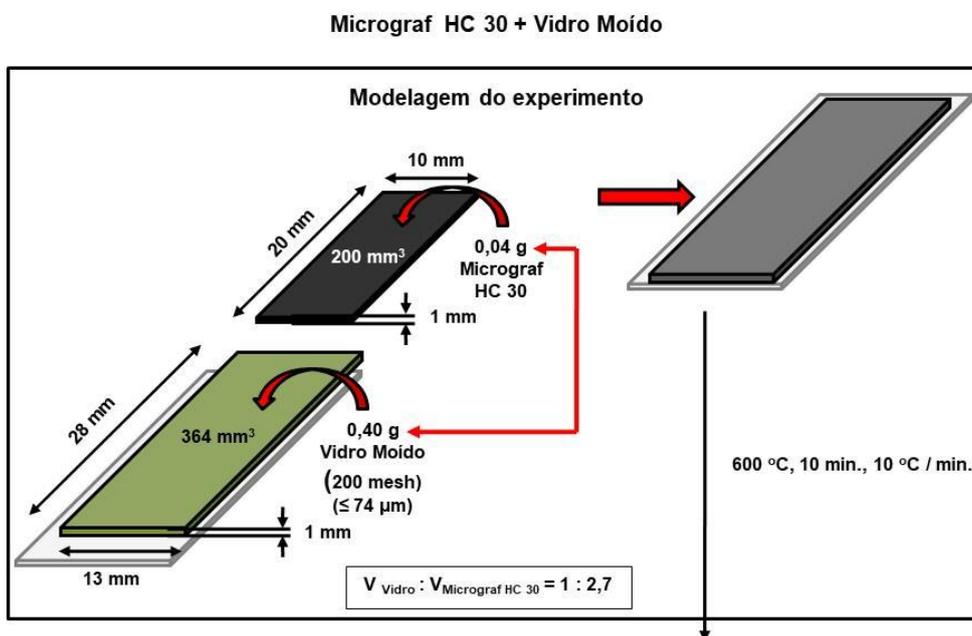
Figura 47 - Resultado do tratamento térmico da mistura sólida (0,16 g de Micrograf 99503UJ + 1 g da Frita de vidro) mostrado na figura anterior (Figura 46).



* Observa-se os caminhos condutores na região lixada do filme com uma superfície de menor espessura.

Fonte: O próprio autor.

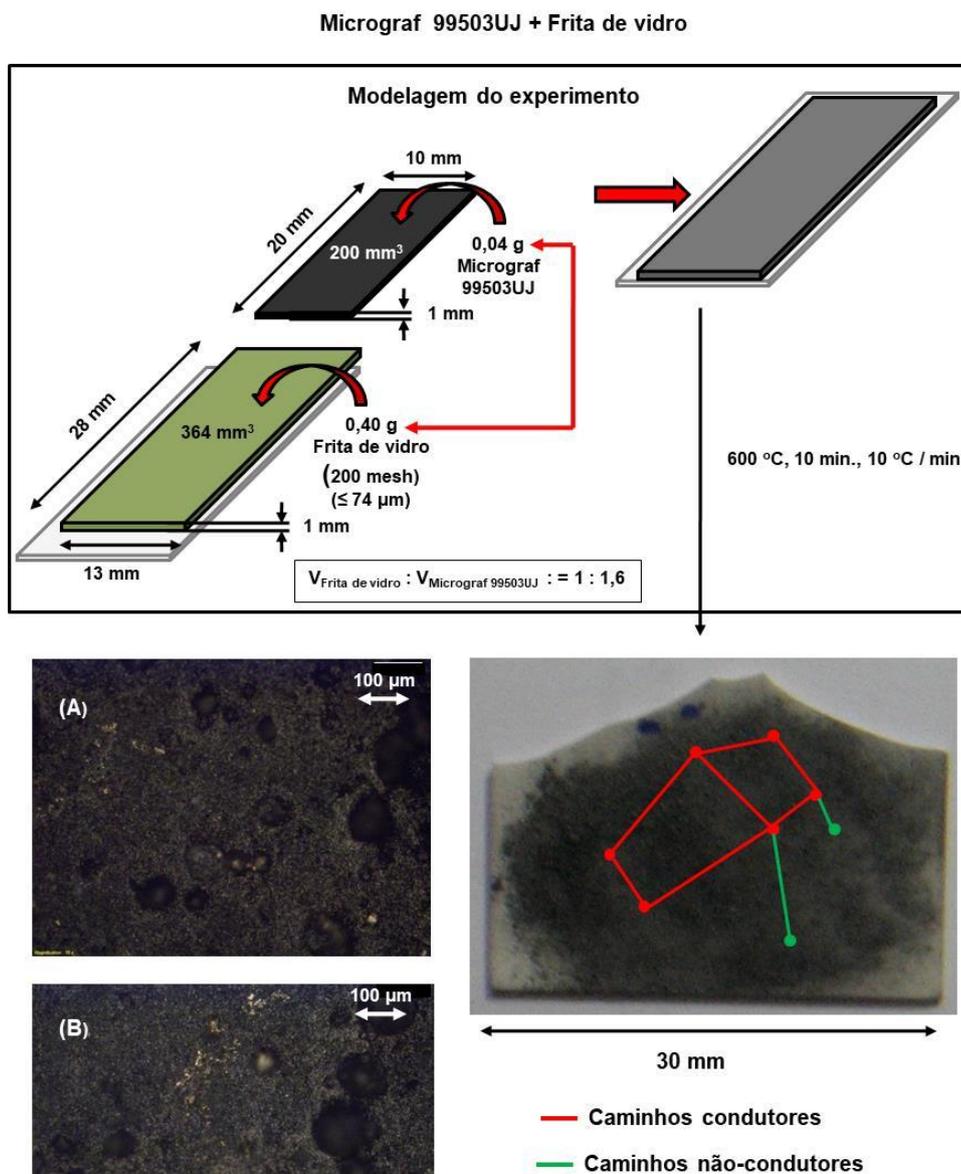
Figura 48 - Tratamento térmico da mistura sólida Micrograf HC 30 + Frita de vidro e os pontos condutores a não condutores do filme obtido. Modelagem mostrando as diferenças em relação aos volumes ocupados pelo Micrograf HC 30 e pela frita de vidro na mistura.



* O modelo mostra uma relação $V_{\text{Frita de vidro}} : V_{\text{Micrograf HC 30}} = 1 : 2,7$ com uma mistura onde o Micrograf HC 30 está totalmente imerso na frita. No modelo, considera-se a frita de vidro cobrindo totalmente a superfície da alumina. (A) e (B) Microscopias ópticas da superfície do filme.

Fonte: O próprio autor.

Figura 49 - Resultado do tratamento térmico da mistura sólida (0,16 g de Micrograf 99503UJ + 1 g da Frita de vidro) mostrado na figura anterior (Figura 48).



* Modelagem mostrando as diferenças em relação aos volumes ocupados pelo Micrograf 99503UJ e pela frita de vidro na mistura. O modelo mostra uma relação $V_{\text{Frita de vidro}} : V_{\text{Micrograf 99503UJ}} = 1 : 1,6$ com uma mistura onde o Micrograf 99503UJ está totalmente imerso na frita. No modelo, considera-se a frita de vidro cobrindo totalmente a superfície da alumina. (A) e (B) Microscopias óticas da superfície do filme.

Fonte: O próprio autor.

O resultado com o Micrograf HC 30 (Figura 48) foi um filme pouco aderente à alumina e não condutor. As microscopias óticas (Figura 50 A e B) mostraram as partículas de Micrograf HC 30 formando aglomerados com poucos contatos. As microscopias também mostraram regiões sem a presença do Micrograf HC 30.

Comparando-se com a Figura 49 que mostra os resultados para o experimento com o Micrograf 99503UJ as diferenças são significativas: i) houve a formação de uma camada condutora sem falhas e poucos caminhos não condutoras e ii) a microscopia ótica (da região condutora) (Figuras 49 A e B) mostrou que os aglomerados das partículas de Micrograf 99503UJ estão em contato, portanto, possibilitando a condução elétrica.

Após estes resultados ficou estabelecido em todos os experimentos seguintes uma relação de massa Micrograf 99503UJ : Frita de vidro de 1:10 (item 3.2.10).

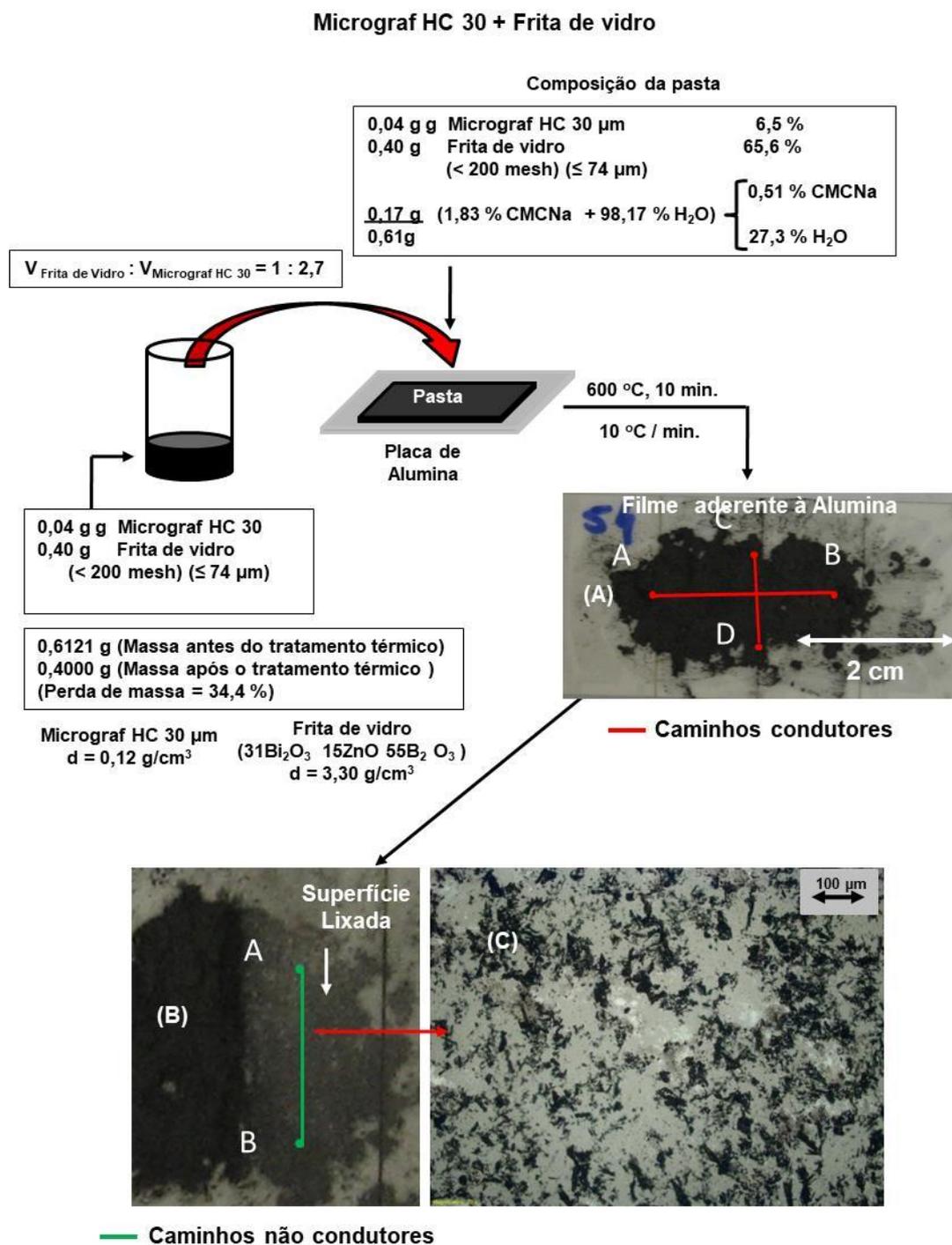
4.5. Diferenças entre filmes obtidos a partir das pastas com Micrograf HC 30 e com Micrograf 99503UJ + Matriz vítrea + CMCNa

Foram feitos dois experimentos (Figuras 50 e 51) para comparar as aderências ao substrato de alumina de duas pastas com o Micrograf HC 30 e Micrograf 99503UJ, respectivamente. Em ambos os experimentos as pastas foram preparadas conforme descrito no item 3.2.11 usando-se a frita $30\text{Bi}_2\text{O}_3$ $5\text{B}_2\text{O}_3$ 15ZnO e carboximetil celulose de sódio (CMCNa).

Os resultados mostraram que ao se usar o Micrograf HC 30 ($30\ \mu\text{m}$) a aderência no substrato, igualmente aos resultados das misturas sólidas, foi baixa (item 4.3). Conseqüentemente, o filme apresentou uma baixa resistência à abrasão e, a superfície do filme após lixamento, se mostrou não condutora, devido ao distanciamento entre as partículas condutoras, levando à ausência de contatos elétricos (Figura 50 C). Constatados ao se testar a ausência de condutividade com as pontas de prova do multímetro, escala Ohms, entre os pontos indicados.

No experimento com o Micrograf 99503UJ (diâmetro médio = $3,42\ \mu\text{m}$, item 4.1.2), a aderência ao substrato foi alta, com um filme resistente à abrasão. A superfície lixada (Figura 51 B) se mostrou condutora, devido às proximidades das partículas condutoras aderentes ao substrato e, possibilitando os contatos elétricos (Figura 51). Sendo constatado por meio de teste de condutividade com um multímetro na escala de Ohms.

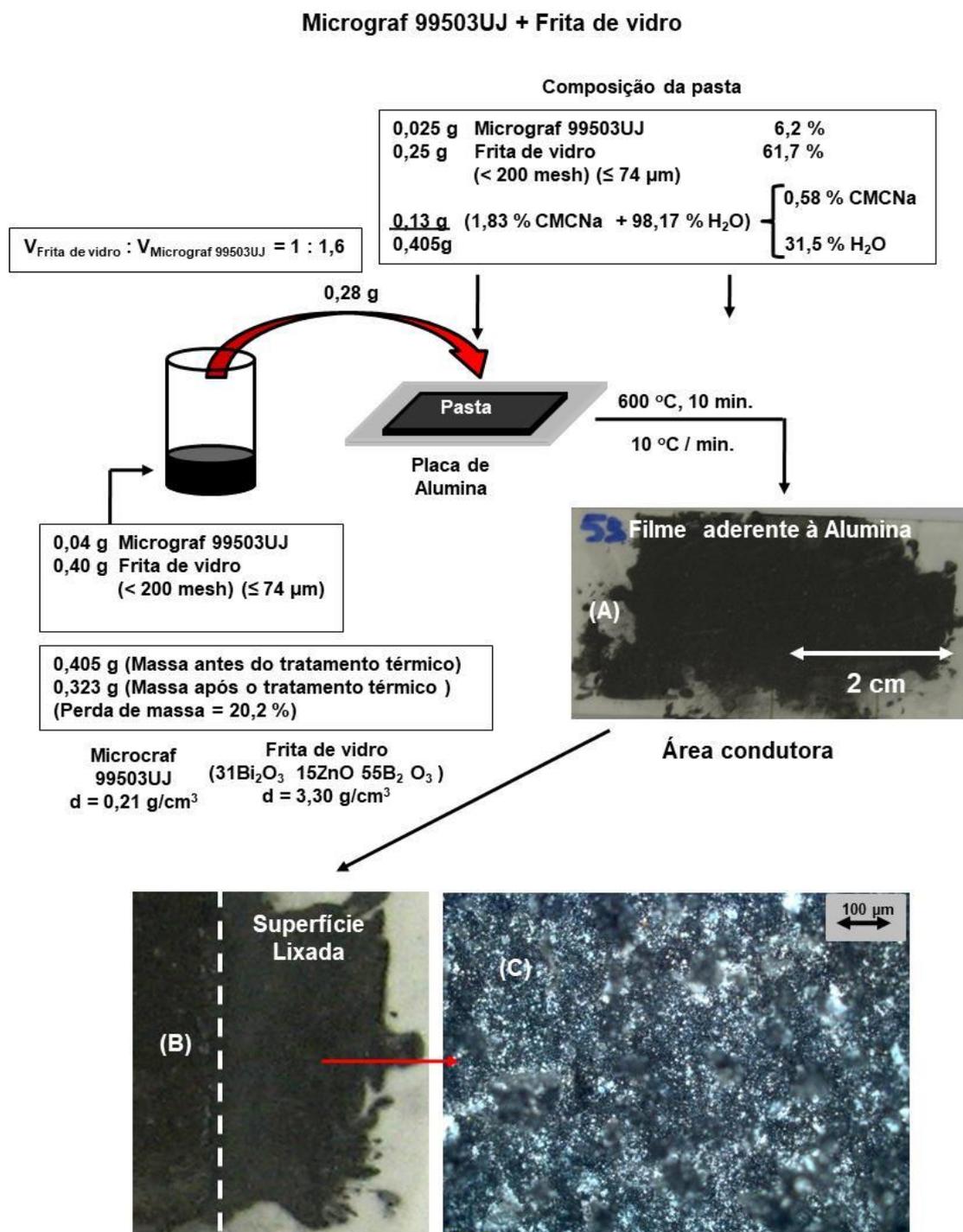
Figura 50 - Dados experimentais do tratamento térmico para a pasta contendo Micrograf HC 30 + Frita de vidro + CMCNa.



* B) Foto mostrando parte da superfície do filme lixada e condutora. (C) Microscopia ótica da superfície lixada.

Fonte: O próprio autor.

Figura 51 - Dados experimentais do tratamento térmico para a pasta contendo Micrograf 99503UJ + Frita de vidro + CMCNa.



*(B) Foto mostrando parte da superfície do filme lixada e condutora. (C) Microscopia ótica da superfície lixada.

Fonte: O próprio autor.

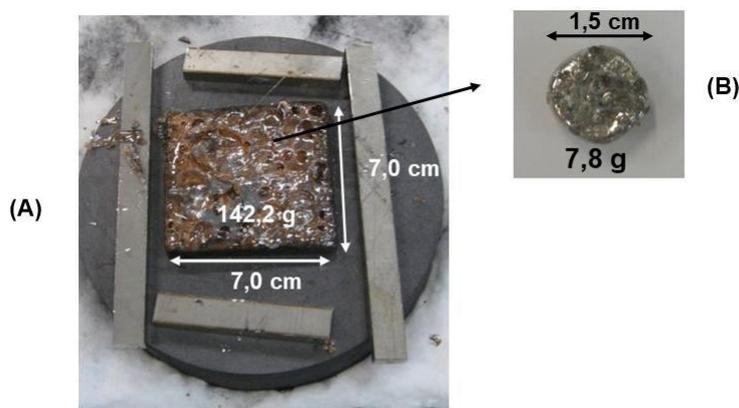
4.6. Efeitos das composições dos cadinhos nas preparações das fritas de vidro

4.6.1 Cadinho de grafite sintético

Constatou-se que ao se usar um cadinho de grafite sintético nas preparações das fritas de vidro houve a formação de Bi^0 resultante da redução do Bi_2O_3 , presente na estrutura da frita, provocada pela oxidação do grafite sintético, presente na superfície do cadinho, e em contato com o vidro no estado líquido durante a fusão. O Bi^0 fundido tem uma densidade maior em relação ao vidro fundido, portanto, ficou depositado no fundo do cadinho, na forma líquida, devido à sua temperatura de fusão de $271,4^\circ\text{C}$.

Quando a mistura fundida foi derramada sobre a placa de grafite sintético o Bi^0 no estado líquido vazou apenas no final da transferência ficando solidificado e segregado na superfície da frita de vidro (Figura 52). O Bi^0 sólido, por estar segregado, pôde ser facilmente separado após a fragmentação manual da matriz vítrea antes da moagem. Esta separação foi necessária por ser o Bi^0 um metal condutor, que não participa da estrutura da frita de vidro e a sua presença seria prejudicial às propriedades elétricas e mecânicas dos filmes piezoresistivos.

Figura 52 - (A) Frita de vidro solidificada sobre uma placa de grafite sintético, **(B)** Bismuto metálico segregado.



(A) Frita de vidro após o vazamento.

(B) Bismuto metálico formado durante a fusão.

Fonte: O próprio autor.

Os efeitos do cadinho de grafite sintético e de alumina na formação do Bi^0 , foram verificados em duas preparações, usando-se na primeira um cadinho de alumina com vazamento sobre uma placa de grafite sintético. A seguir, uma segunda preparação foi feita nas mesmas condições experimentais usando-se um cadinho de grafite sintético. A composição da frita de vidro usada em ambas as preparações foi $30\text{Bi}_2\text{O}_3$ $55\text{B}_2\text{O}_3$ 15ZnO .

Os resultados obtidos foram distintos, com uma coloração escura na amostra preparada com o cadinho de grafite e uma coloração amarela clara na preparação feita com o cadinho de alumina (Figura 53)

Figura 53 - (A) Preparação feita com cadinho de grafite sintético. **(B)** Preparação feita com cadinho de alumina.



Fonte: O próprio autor.

As diferenças nas colorações se devem às presenças de pequenas partículas de bismuto metálico (Bi^0) dispersas na frita de vidro preparada com o cadinho de grafite sintético. A origem das partículas de Bi^0 se deve a uma reação do vidro fundido com as paredes de grafite sintético do cadinho durante a fusão.

Este resultado foi posteriormente comprovado ao se fazer uma preparação do de vidro com um cadinho de alumina na presença de um fragmento do cadinho de grafite sintético. O resultado foi uma amostra também com uma coloração escura (Figura 54) semelhante à obtida com o cadinho de grafite sintético.

A formação do Bi^0 e, conseqüentemente, a coloração escura foi atribuída a uma reação de redução do Bi_2O_3 , presente na estrutura do vidro, provocada pela oxidação do grafite sintético conforme mostrado na equação química a seguir:

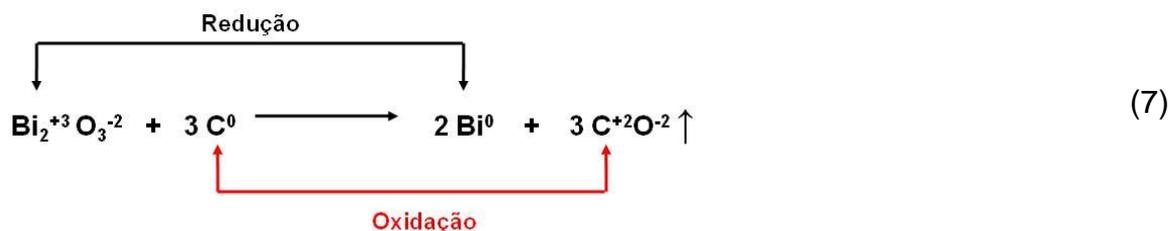
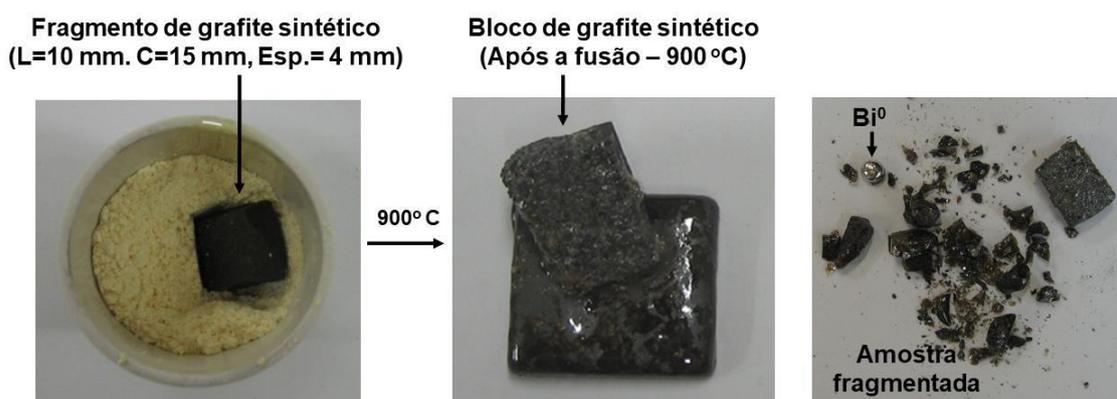


Figura 54 - (A) Preparação feita com a fusão de uma mistura sólida de $30\text{Bi}_2\text{O}_3$ $55\text{B}_2\text{O}_3$ 15ZnO (30 % Mol) na presença de em fragmento de grafite sintético num cadinho de alumina.



Fonte: O próprio autor.

A confirmação da formação de Bi^0 pelo efeito do grafite levou ao não uso do cadinho de grafite sintético nas demais preparações, onde passou-se a usar somente cadinhos de alumina.

4.7. A função da carboximetil celulose de sódio (CMCNa)

A função da carboximetil celulose de sódio (CMCNa), foi determinante na produção de pastas homogêneas para as impressões sobre os substratos de alumina.

As cadeias de CMCNa dissolvidas em água são anfífilas (74, 75, 76) (Figura 55), portanto, estabelecem ligações de van der Waals instantâneas com as superfícies hidrofóbicas das partículas do Micrograf 99503UJ. O resultado foi a produção de

partículas compósitas hidrofílicas de Micrograf 99503UJ e CMCNa (Figura 56) devido aos grupos hidroxilas e carboxílicos das cadeias de CMCNa ligadas às partículas de Micrograf 99503UJ.

As partículas compósitas hidrofílicas de Micrograf 99503UJ e CMCNa foram responsáveis pela molhabilidade ao estabelecerem ligações de hidrogênio com as partículas da frita de vidro, igualmente hidrofílicas, possibilitando uma distribuição homogênea das partículas de Micrograf 99503UJ na pasta.

A ação da CMCNa foi comprovada em dois experimentos. No primeiro foi preparada uma pasta na ausência de CMCNa contendo apenas água deionizada, suficiente para a formação da pasta, juntamente com as partículas de Micrograf 99503UJ e a frita de vidro (Figura 57). O resultado foi a obtenção de uma camada condutora, porém frágil e não aderente ao substrato de alumina, mesmo após a sinterização da frita a 600°C.

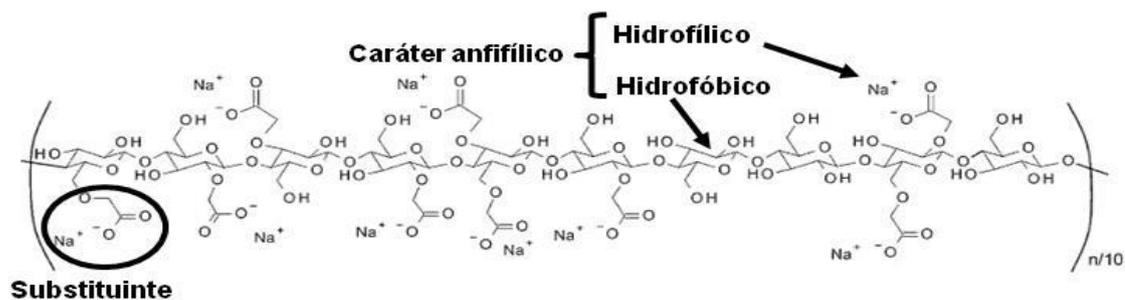
No segundo experimento foi preparada uma pasta na presença de uma solução aquosa de CMCNa (2 % m/m), suficiente para a formação da pasta, juntamente com as partículas compósitas de Micrograf 99503UJ e CMCNa, e a frita de vidro (Figura 58). O resultado foi uma camada condutora resistente e aderente ao substrato de alumina. Estes resultados confirmaram a ação decisiva da CMCNa que possibilitou as interações (molhabilidade) entre as partículas compósitas de Micrograf 99503UJ e CMCNa e a frita de vidro, as quais foram indispensáveis para a obtenção de um filme piezoresistivo resistente e aderente ao substrato de alumina.

Os resultados obtidos nas preparações das camadas condutoras a partir de pastas na presença e na ausência da solução aquosa de CMCNa permitiram a proposição do modelo apresentado na Figura 56. O referido modelo foi evidenciado por dois resultados experimentais. Um deles foi formação de uma dispersão estável em meio aquoso das partículas compósitas hidrofílicas de Micrograf 99503UJ e CMCNa. Esta dispersão não ocorreria se as partículas hidrofóbicas de Micrograf 99503UJ não tivessem sido transformadas em hidrofílicas, pelas cadeias de CMCNa ligadas nas suas superfícies através das ligações de van der Waals mostradas no modelo. Este resultado pode ser facilmente demonstrado ao se misturar as partículas de Micrograf 99503UJ com uma solução aquosa de CMCNa.

Outro resultado que também evidenciou o referido modelo foi a constatação da impossibilidade de se preparar filmes piezoresistivos a partir de pastas sem a presença da CMCNa, atribuída à ausência das interações (molhabilidade) entre

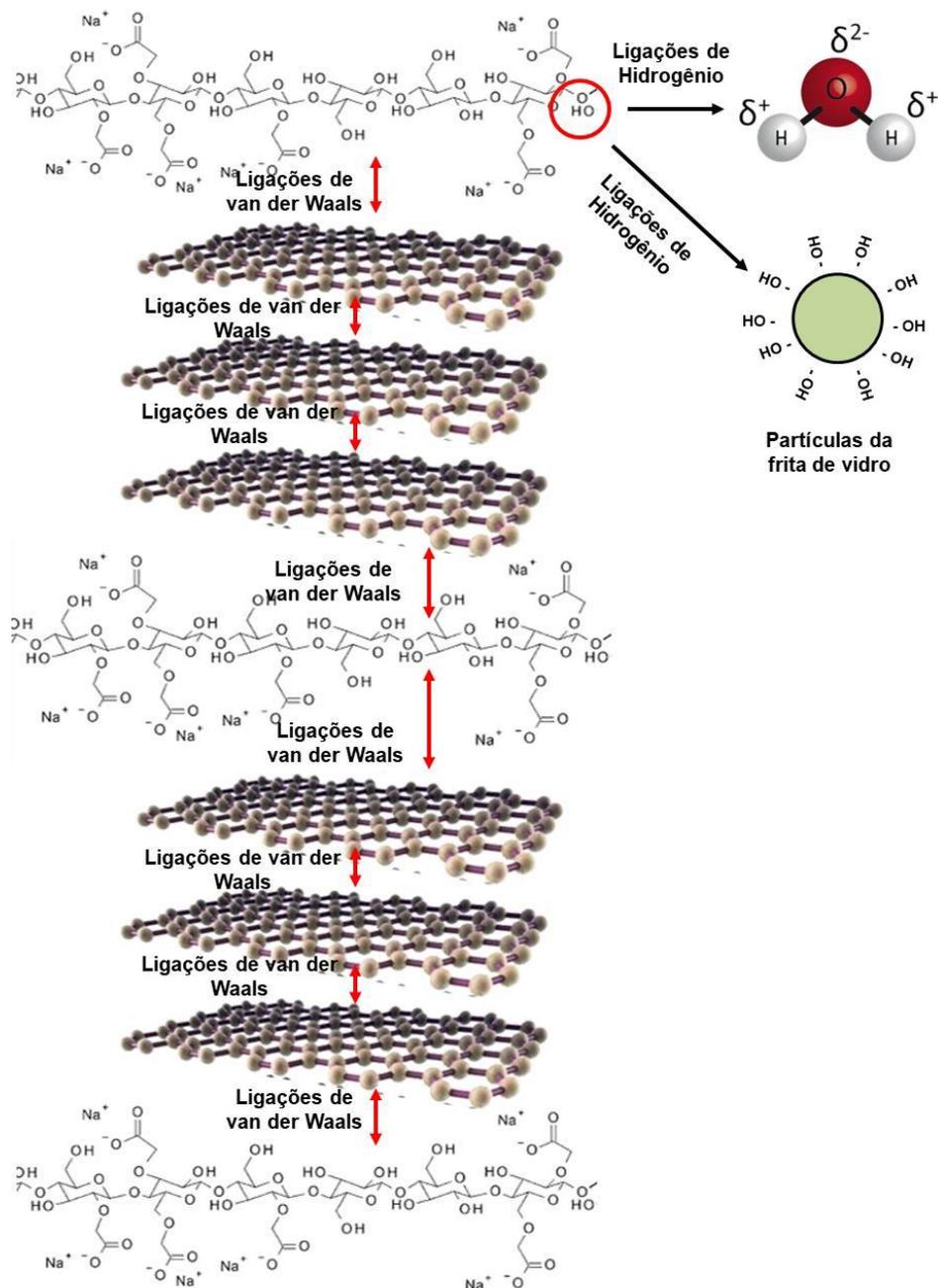
as partículas hidrofílicas da frita de vidro e as partículas hidrofóbicas do Micrograf 99503UJ.

Figura 55 - Cadeia de carboximetil celulose de sódio (CMCNa) com caráter anfifílico.



Fonte: Aarne (2012).

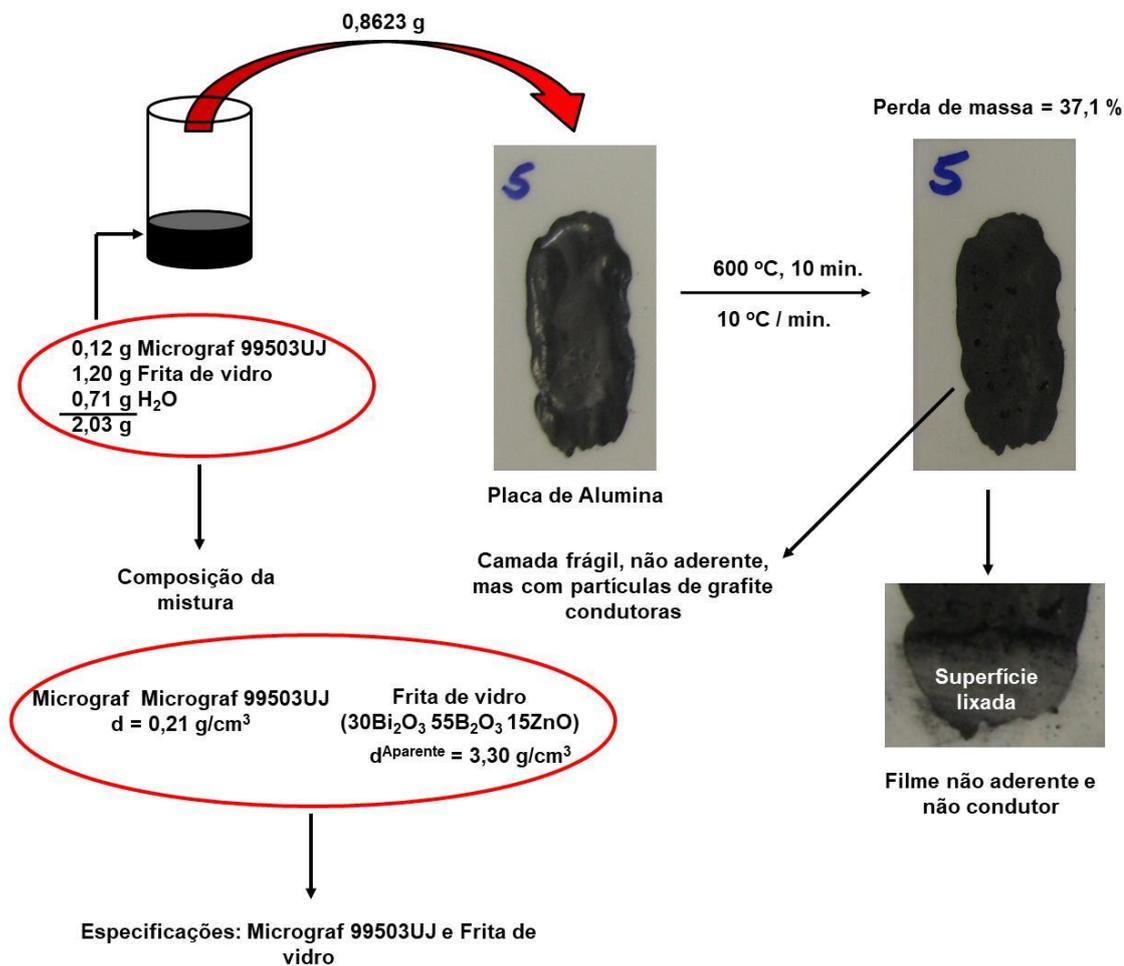
Figura 56 – Modelagem do sistema piezoresistivo.



(*): i) as partículas compósitas de Micrograf 99503UJ e carboximetil celulose de sódio (CMCNa) com as ligações de van der Waals das cadeias de CMC com as superfícies das partículas de Micrograf 99503UJ, ii) as superfícies hidrofílicas das partículas compósitas de Micrograf 99503UJ e CMCNa formando ligações de hidrogênio com o meio aquoso e com as partículas hidrofílicas da frita de vidro.

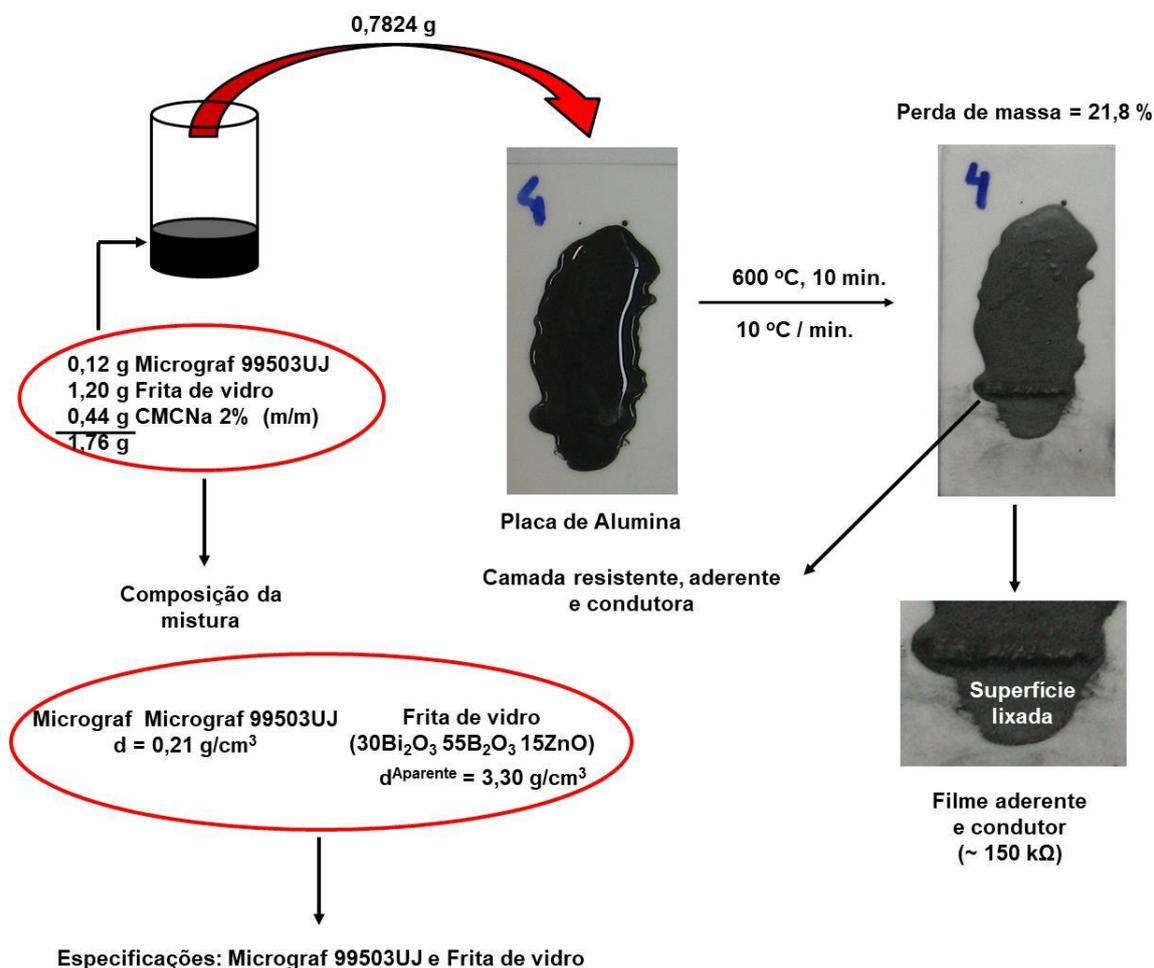
Fonte: O próprio autor.

Figura 57 – Dados experimentais da preparação de uma pasta úmida contendo Micrograf 99503UJ + Frita de vidro + H₂O, deposição sobre um substrato de alumina e tratamento térmico.



Fonte: O próprio autor.

Figura 58 - Dados experimentais da preparação de uma pasta úmida contendo Micrograf 99503UJ + Frita de vidro + CMCNa, deposição sobre substrato de alumina e tratamento térmico.



Fonte: O próprio autor.

4.8. Formulações das fritas de vidro

As formulações das fritas de vidro foram baseadas no sistema Bi-B-Zn, onde os óxidos de Bi e B agem como formadores da frita de vidro e o óxido de Zn como um modificador na formação de oxigênios não ligantes, para limitar as conexões na estrutura vítrea e reduzir a temperatura de transição vítrea (T_g). As unidades principais na matriz vítrea $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ são $[\text{BO}_3]$, $[\text{BO}_4]$, $[\text{BiO}_3]$ e $[\text{BiO}_6]$. A porcentagem elevada de Bi_2O_3 , presente nas composições das fritas de vidro (30 % Mol) (itens 1.2.7

e 1.2.8), produz bismutatos, formados por grupos $[\text{BiO}_6]$ e $[\text{BiO}_3]$ que contribuem na conversão de $[\text{BO}_4]$ para $[\text{BO}_3]$ (Balberg 1987). Essas transformações, provocadas pelo Bi_2O_3 , resultaram em fritas de vidro com temperaturas de sinterização máximas de 600°C , necessárias para evitar as perdas do Micrograf 99503UJ por oxidação durante os tratamentos térmicos.

A importância do Bi_2O_3 , não está limitada apenas à redução da temperatura de sinterização, mas também na produção de fritas de vidro isentas de PbO (Tóxico), que desempenharia uma função semelhante ao Bi_2O_3 , na redução da temperatura de sinterização da frita. Além dos problemas com a toxicidade, foi constatado que o PbO promove a oxidação e perda do Micrograf 99503UJ juntamente com a formação de Pb^0 pela redução do PbO durante o tratamento térmico.

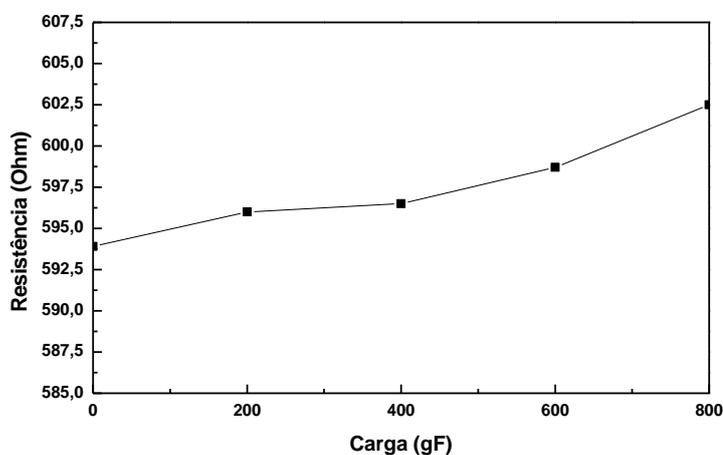
Outra importância do Bi_2O_3 está na sua contribuição para possibilitar a aderência da matriz vítrea ao substrato de alumina. A forte aderência obtida foi atribuída à reação química na interface filme/substrato de alumina, onde durante o tratamento térmico (600°C) ocorre uma reação em fase sólida entre o Bi_2O_3 presente na estrutura da matriz vítrea e a alumina do substrato com a formação de BiAlO_3 ($\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{BiAlO}_3$) (Immovilli, Morten et al. 1998).

Outro componente importante na composição da matriz vítrea foi o ZnO que, além da sua função como óxido intermediário na formação da estrutura vítrea, também contribui para a aderência na interface filme/substrato de alumina reagindo com a alumina do substrato formando ZnAl_2O_4 ($\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnAl}_2\text{O}_4$) (Guo, Lin et al. 2017).

4.9. Efeitos das adições de SiO_2 e Al_2O_3

Embora a matriz vítrea resultante da frita com a composição $30\text{Bi}_2\text{O}_3$ $55\text{B}_2\text{O}_3$ 15ZnO (item 3.2.7) tenha apresentado uma boa aderência ao substrato de alumina e com uma temperatura de sinterização de 600°C , as características piezoresistivas dos filmes obtidos não foram satisfatórias pois, não apresentaram uma resposta linear durante o teste com carga (Figura 59).

Figura 59 - Resposta da amostra 59 com carga.



Fonte: O próprio autor.

A função resposta dos filmes piezoresistores, está relacionado a rigidez da estrutura vítrea, que atua na região elástica do material. Para melhorar a linearidade da amostra 59 (Figura 59), foram preparados novas fritas de vidro, com três novas composições. Nas duas primeiras, foram acrescentados SiO_2 (4 e 10 % Mol, respectivamente) e na terceira foi acrescentado $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$.

O SiO_2 , é classificado como um óxido formador de rede, e ao ser adicionado na estrutura da frita de vidro aumenta a sua rigidez. O Al_2O_3 é um óxido intermediário, que não atua como um formador de rede, mas, reage com o SiO_2 , que é um formador de rede, inibindo a cristalização da Cristobalita (um polimorfo do SiO_2) e a desvitrificação (Prudenziati, Morten et al. 2001).

Inicialmente foram preparadas as amostras 12 e 13, com uma frita de vidro com a composição de $30\text{Bi}_2\text{O}_3$ $51\text{B}_2\text{O}_3$ 4SiO_2 15ZnO e $30\text{Bi}_2\text{O}_3$ $45\text{B}_2\text{O}_3$ 10SiO_2 15ZnO , respectivamente (item 3.2.7, Tabelas 2 e 3).

Também foi preparada a amostra 38 da frita de vidro (item 3.2.8, Tabela 4) onde, além do SiO_2 , foi acrescentado o Al_2O_3 , resultando na composição: $30\text{Bi}_2\text{O}_3$ $48\text{B}_2\text{O}_3$ 10SiO_2 $2\text{Al}_2\text{O}_3$ 10ZnO .

Importante observar que em todas as composições, as porcentagens de Bi_2O_3 foram mantidas inalteradas (30 % Mol) para manter a temperatura de sinterização em 600°C , e proporcionar a aderência ao substrato de alumina conforme já mencionado no item 4.8.

Com estas novas composições das fritas de vidro, foram produzidas as amostras 65, 66 e 102, seguindo-se os mesmos procedimentos já descritos no item 3.2.13.

As amostras 65, 66 e 102, foram testadas, seguindo os procedimentos já descritos no item 3.2.17, sob ações das cargas de 200, 400, 600 e 800gF

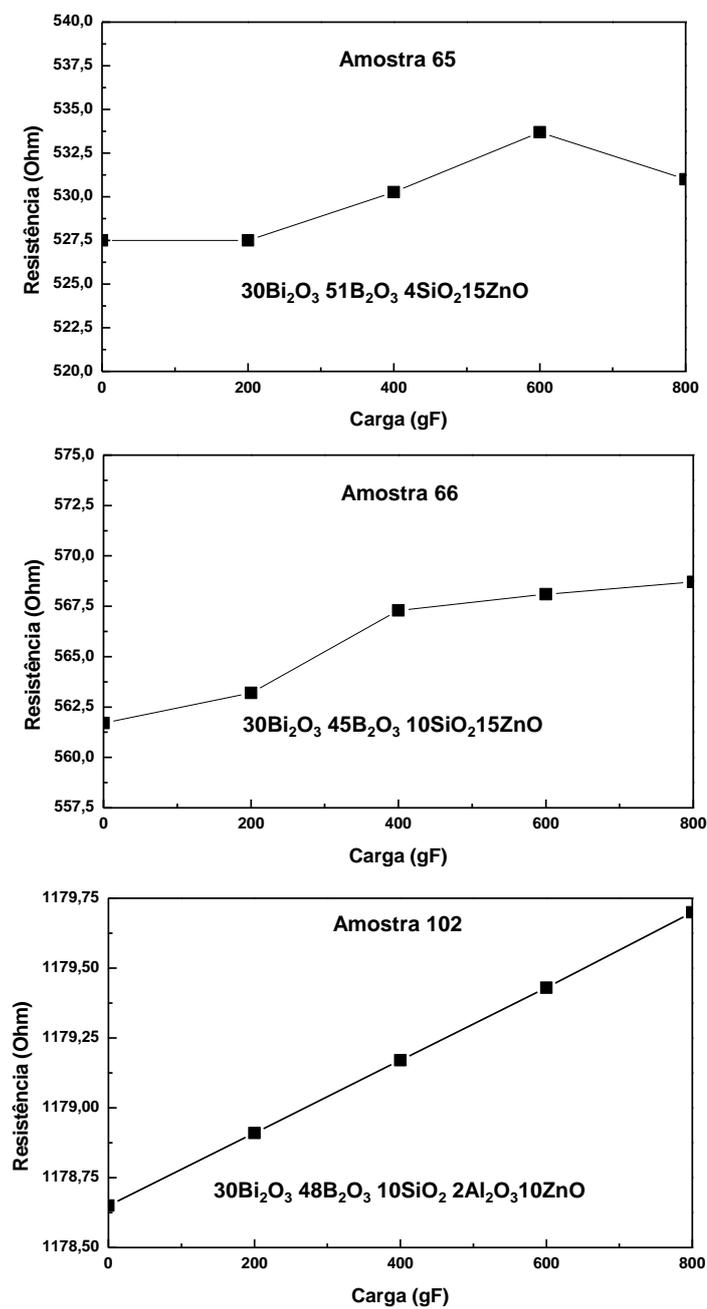
O que se observou para as amostras 65 e 66 (Figura 60), foram desvios da linearidade em função das cargas, semelhantes aos já mencionados para a amostra 59 (Figura 59). Tais desvios foram atribuídos ao aumento na rigidez da matriz vítrea com a presença do SiO_2 .

Os desvios de linearidade apresentados pelas amostras 65 e 66, foram eliminados ao se preparar a amostra 102, usando-se uma frita de vidro com uma composição contendo, além do SiO_2 , o Al_2O_3 . O resultado obtido na amostra 102, foi uma resposta linear e proporcional as cargas aplicadas, (Figura 60). A amostra 102, também apresentou estabilidade e repetibilidade, retornando ao valor inicial após a retirada de cada carga.

Tais resultados, mostraram que as propriedades mecânicas da matriz vítrea, influenciam diretamente nas características piezoresistivas do filme.

Considerando-se os resultados obtidos com a amostra 102 (Figura 60), a composição $30\text{Bi}_2\text{O}_3\ 48\text{B}_2\text{O}_3\ 10\text{SiO}_2\ 2\text{Al}_2\text{O}_3\ 10\text{ZnO}$, passou a ser usada em todos os demais experimentos.

Figura 60 - Respostas obtidas das amostras 65, 66 e 102 com carga preparadas com as fritas de vidro indicadas.



Fonte: O próprio autor.

4.10. Efeitos das composições das matrizes vítreas na estabilidade dos dispositivos

Além das características piezoresistivas os filmes piezoresistivos precisam que as suas resistências elétricas retornem rapidamente aos seus valores iniciais, após as tensões mecânicas. Também, é preciso que estes dispositivos sejam estáveis apresentando repetibilidade e estabilidade em função do tempo. O que se observou, foi que algumas amostras, após o teste com carga, não retornaram ao valor inicial, além disso, apresentavam variação de resposta ao longo do tempo.

Para estudar tais instabilidades foram preparadas amostras com matrizes vítreas diferentes.

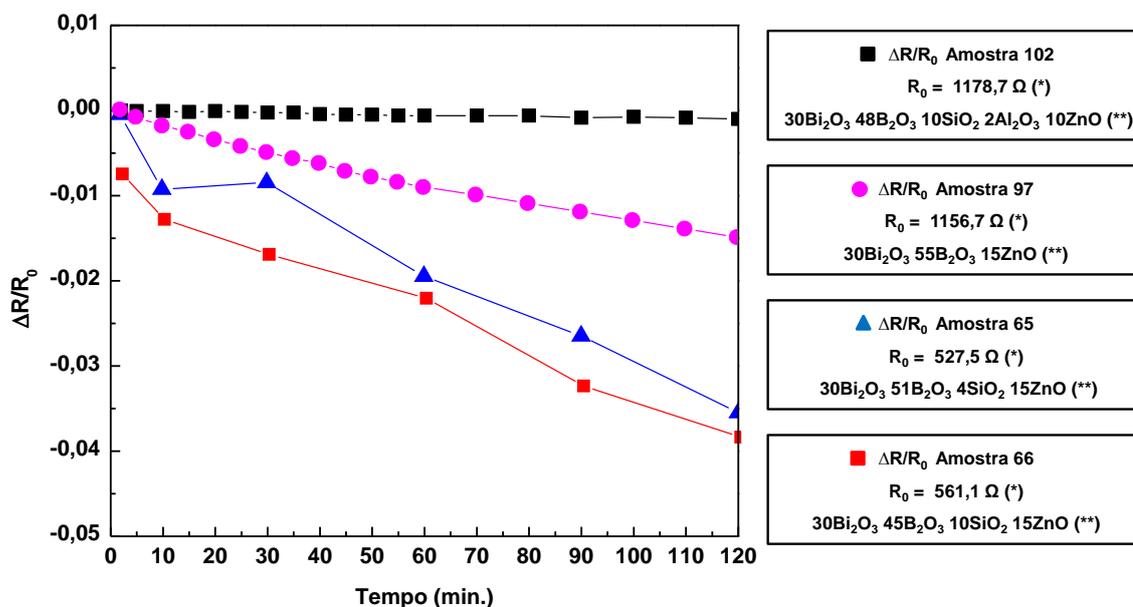
As amostras 65 e 66 com as matrizes vítreas composta por $30\text{Bi}_2\text{O}_3$ $51\text{B}_2\text{O}_3$ 4SiO_2 15ZnO e $30\text{Bi}_2\text{O}_3$ $45\text{B}_2\text{O}_3$ 10SiO_2 15ZnO , respectivamente (Figura 61), mostraram instabilidade após teste sob carga. Essa instabilidade observada, foi semelhante à da amostra 97, com a matriz vítrea $30\text{Bi}_2\text{O}_3$ $55\text{B}_2\text{O}_3$ 15ZnO . Tais instabilidades, impossibilitaram o uso das referidas amostras como sensores piezoresistivos.

As variações bruscas das resistências elétricas em função do tempo, após o teste com carga, foram eliminadas na amostra 102, devido ao uso da frita de vidro $30\text{Bi}_2\text{O}_3$ $48\text{B}_2\text{O}_3$ 10SiO_2 $2\text{Al}_2\text{O}_3$ 10ZnO (item 3.2.8, Tabela 2).

As respostas sob cargas para as amostras 65, 66, 97 e 102, encontram-se apresentadas na Figura 61, e são resultantes do monitoramento contínuo da resistividade, por duas horas, após os testes com as cargas de 200, 400, 600 e 800 gF.

Observa-se que a amostra 102, com a matriz vítrea $30\text{Bi}_2\text{O}_3$ $48\text{B}_2\text{O}_3$ 10SiO_2 $2\text{Al}_2\text{O}_3$ 10ZnO , ao contrário das demais amostras, apresentou estabilidade, sem variações bruscas das resistências elétricas em função do tempo, após teste sob carga (Figura 53).

Figura 61 - Variações das resistências ($\Delta R/R_0$) em função do tempo após as tensões mecânicas dos filmes sob ações das cargas.



(*) Resistência elétrica inicial (R_0), (Maeder) Composição da matriz vítrea.

Fonte: O próprio autor.

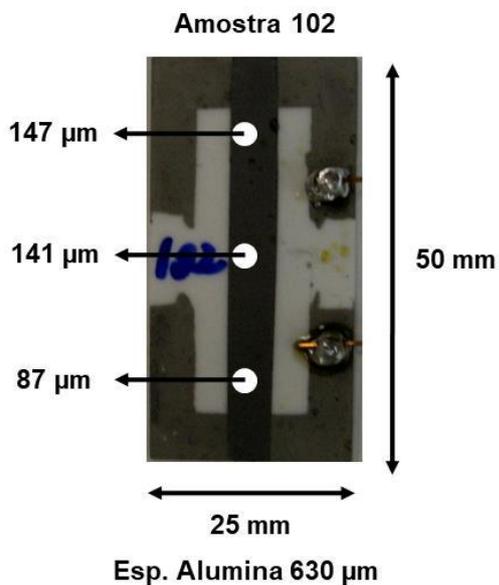
Comparando os resultados das amostras 65, 66, 97 e 102, num intervalo de tempo de 2 horas (Figura 61), após aplicação de cargas, foram obtidos os seguintes resultados:

- i) Instabilidade da amostra 97, atribuída às ausências de SiO₂ e Al₂O₃, na matriz vítrea;
- ii) Instabilidade das amostras 65 e 66, atribuídas à ausência de Al₂O₃;
- iii) Estabilidade da amostra 102, atribuída à presença do SiO₂ + Al₂O₃, na matriz vítrea.

4.11. Microscopias eletrônicas de varredura

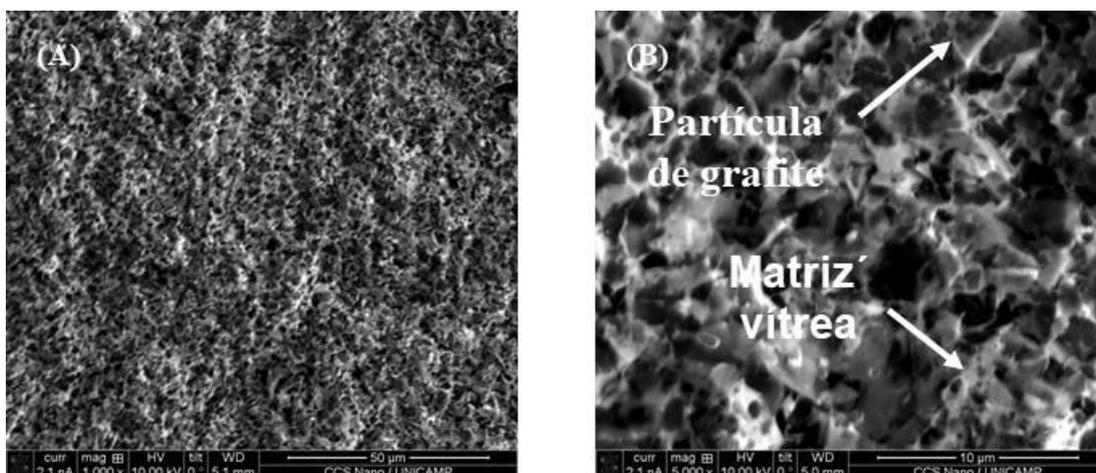
As microscopias eletrônicas de varredura (MEV), foram obtidas para a amostra 102 (Figura 62), filme piezoresistivo de Micrograf 99503UJ, produzido com a frita de vidro 30Bi₂O₃ 48B₂O₃ 10SiO₂ 2Al₂O₃ 10ZnO (% Mol).

Figura 62 - Filme piezoresistivo (Amostra 102).



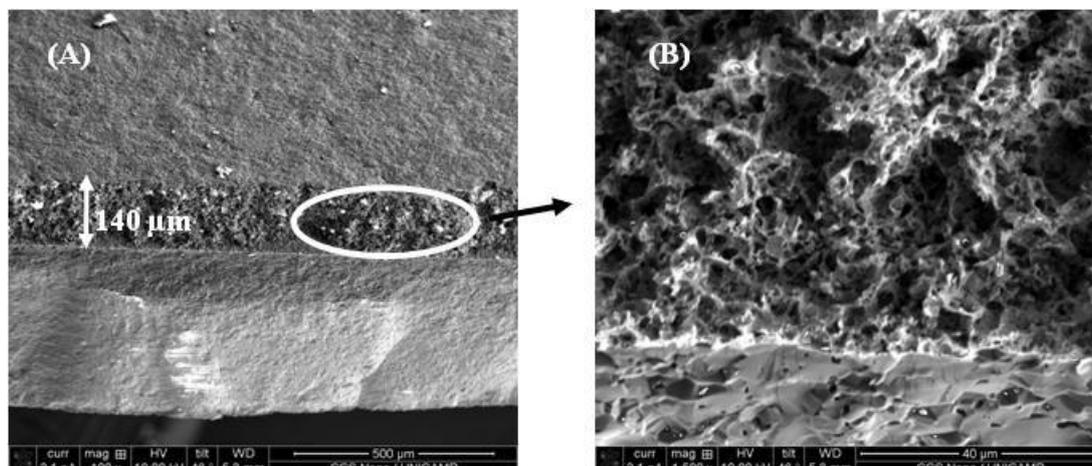
Fonte: O próprio autor.

Figura 63 - Microscopias eletrônicas de varredura da superfície do filme piezoresistivo (Amostra 102). Barras de escala 50 μm (A) e 10 μm (B).



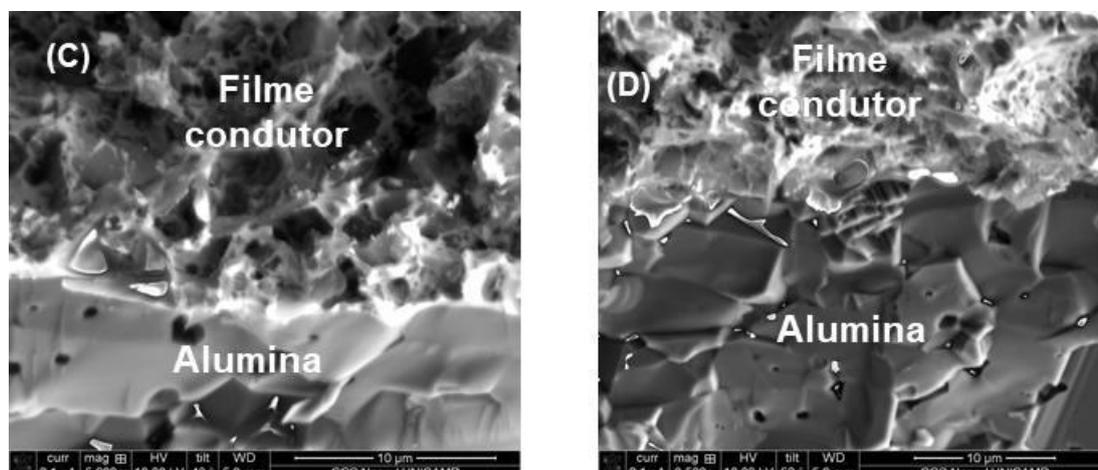
Fonte: O próprio autor.

Figura 64 - Microscopias eletrônicas de varredura da superfície de fratura do filme piezoresistivo (Amostra 102). Barras de escala 500 μm (A) e 40 μm (B).



Fonte: O próprio autor.

Figura 65 - Microscopias eletrônicas de varredura da interface filme / substrato de alumina (Amostra 102). Barras de escala: 10 μm (A) e (B).



Fonte: O próprio autor.

A Figura 63 mostra a superfície do filme piezoresistivo, onde as partículas de Micrograf 99503UJ estão imersas na matriz vítrea. As referidas partículas estão homogeneamente distribuídas entre espaços vazios (escuros).

As áreas brancas, são partículas da matriz vítrea sinterizada que, por serem isolantes, são carregadas eletricamente pelo feixe de elétrons durante a microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 64 mostra a superfície de fratura, e a espessura do filme (140 μm). A superfície de fratura mostra um filme com as partículas de Micrograf 99503UJ imersas na matriz vítrea.

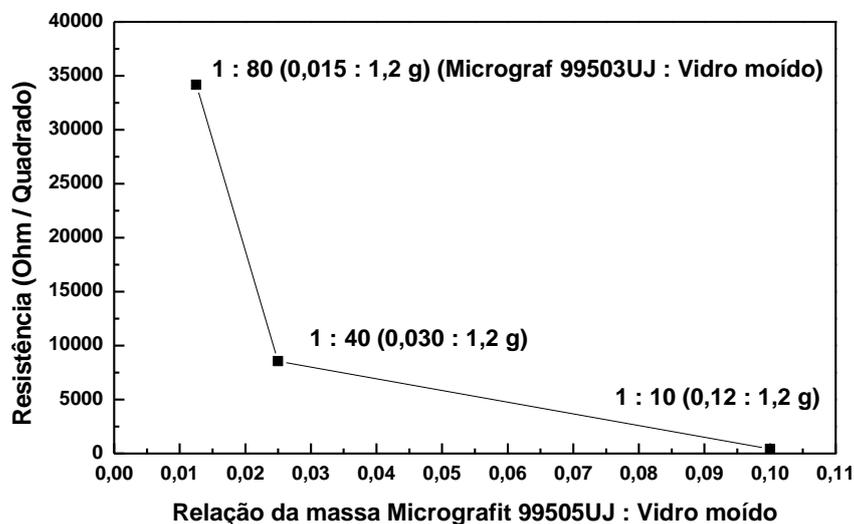
A Figura 65 mostra interface filme piezoresistivo/substrato de alumina onde ocorrem as interações da matriz vítrea com a superfície da alumina. O Bi e Zn presentes na estrutura da matriz vítrea reagem com a alumina formando BiAlO_3 e ZnAl_2O_4 (Immovilli, Morten et al. 1998, Guo, Lin et al. 2017) responsáveis pela aderência do filme condutor (item 4.8).

4.12. Fabricação de filmes piezoresistivos com diferentes relações de massas Micrograf 99503UJ : Frita de vidro

Foram fabricadas amostras de filmes piezoresistivos com diferentes relações de massas Micrograf 99503UJ : Frita (item 3.2.10, Tabela 7) com os objetivos de: i) possibilitar a construção de filmes piezoresistivos com resistências entre Ω e $\text{k}\Omega$ e ii) verificar se uma amostra com relação de massa Micrograf 99503UJ : frita de vidro de até 1:80 (0,015 g de Micrograf 99503UJ + 1,20 g de Frita de vidro) resultaria num filme piezoresistivo, com partículas de Micrograf 99503UJ distribuídas homogeneamente por toda a sua extensão (5 x 50 mm), sem falhas de condução.

Os resultados obtidos mostraram a homogeneidade na distribuição do Micrograf 99503UJ na matriz vítrea, atribuída à ação da CMCNa (item 4.7), resultando em filmes piezoresistivos, com resistências elétricas proporcionais às relações massa de Micrograf 99503UJ : Frita de vidro. Foram obtidos filmes com as seguintes resistências elétricas: i) 402,9 $\Omega/\text{Quadrado}$ para a amostra com relação de massa Micrograf 99503UJ : Frita de vidro 1:10; ii) 8.555 $\Omega/\text{Quadrado}$ para a amostra com relação de massa de Micrograf 99503UJ : Frita de vidro 1:40 e iii) 34.166 $\Omega/\text{Quadrado}$ para a amostra com relação de massa de Micrograf 99503UJ : Frita de vidro 1:80 (Figura 66).

Figura 66 - Resposta da resistência elétrica em função da relação de massa Micrograf 99503UJ : Frita de vidro.



Fonte: O próprio autor.

4.13. Características piezoresistivas dos filmes condutores

A piezoresistividade, foi verificada medindo as variações nas resistências elétricas, e a tensão de saída da ponte de Wheatstone, com as amostras submetidas à diferentes cargas.

Foram feitos vários experimentos dos quais serão apresentados os resultados obtidos das amostras 102, 105 e 110 (item 3.2.14) preparadas com filmes de Micrograf 99503UJ + Frita de vidro ($30\text{Bi}_2\text{O}_3$ $48\text{B}_2\text{O}_3$ 10SiO_2 $2\text{Al}_2\text{O}_3$ 10ZnO), com relações de massa Micrograf 99503UJ : Frita de vidro de 1 :10 e submetidas aos testes sob ações das cargas, conforme já descritos no item 3.2.17.

4.13.1. Amostra 102

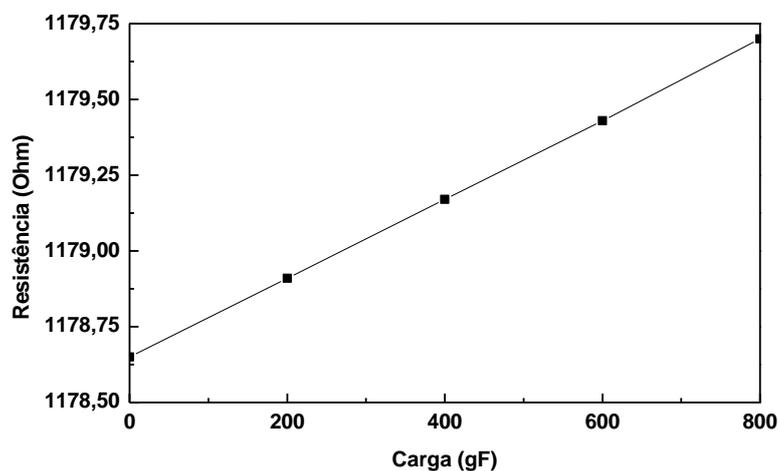
Os resultados para a amostra 102, Figura 67, mostraram a característica piezoresistiva do filme, com aumento da resistência elétrica, quando submetido às

ações das cargas, Figura 4.33. Além disso, não foi observada variação significativa no retorno à resistência inicial ($R_0 = 1178,65 \Omega$), após a retirada de cada carga.

4.13.2. Amostra 105

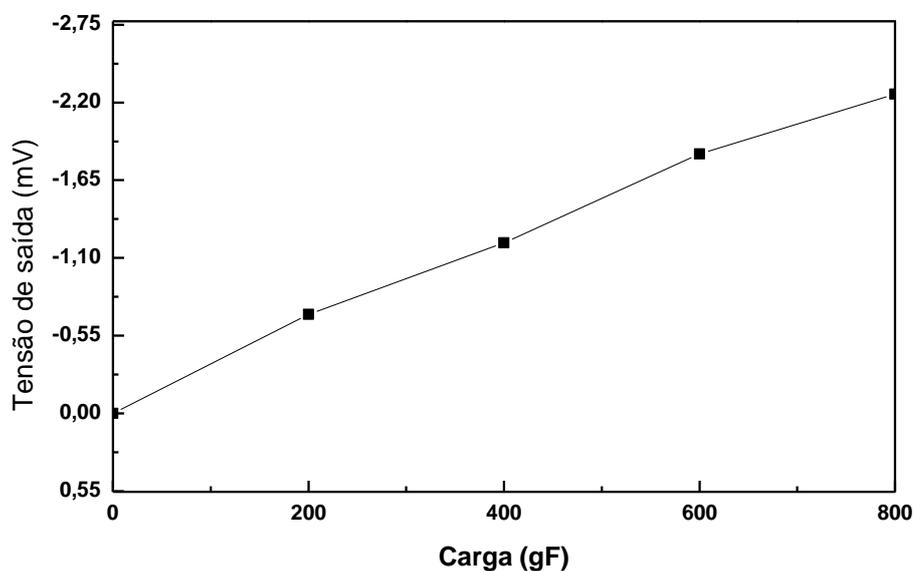
Os resultados para a amostra 105, assim como da amostra 102, mostraram a característica piezoresistiva, com o aumento da tensão de saída proporcional a carga aplicada (Figura 4.34), usando-se uma ponte de Wheatstone (configuração de $\frac{1}{4}$ de ponte ativa) conforme o diagrama apresentado no item 3.2.19, Figura 54. A amostra 105, não apresentou variações das resistências elétricas, após a retirada de cada carga, apresentando estabilidade e repetibilidade na resposta com carga e sem carga. As respostas das amostras com variações nas resistências elétricas, sob ações das cargas, foram atribuídas aos afastamentos das partículas de Micrograf 99503UJ com redução na percolação e tunelamento.

Figura 67 - Respostas obtidas para as resistências elétricas nas tensões mecânicas para a amostra 102.



Fonte: O próprio autor.

Figura 68 - Respostas da amostra 105, sob carga.

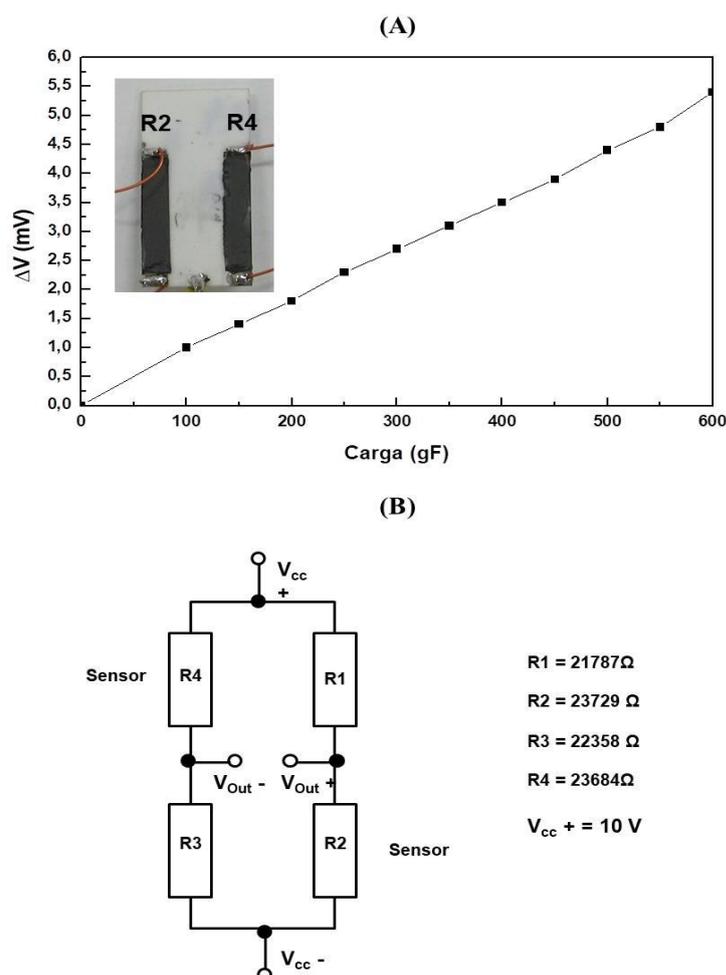


Fonte: O próprio autor.

4.13.3. Amostra 110

A amostra 110, foi fabricada por processo de serigrafia, com um layout diferente das amostras 102 e 105. O layout para a amostra 110, já foi apresentado na Figura 55 (item 3.2.19) e, está rerepresentado na figura 69, mostrando os dois filmes piezoresistivos (R1 e R2) sobre o substrato de alumina. Os dois filmes piezoresistivos (sensores), foram conectados conforme o diagrama elétrico apresentado na Figura 4.35 B, caracterizando uma configuração de $\frac{1}{2}$ ponte de Wheatstone ativa.

Figura 69 - Respostas obtidas da amostra 110, sob carga.



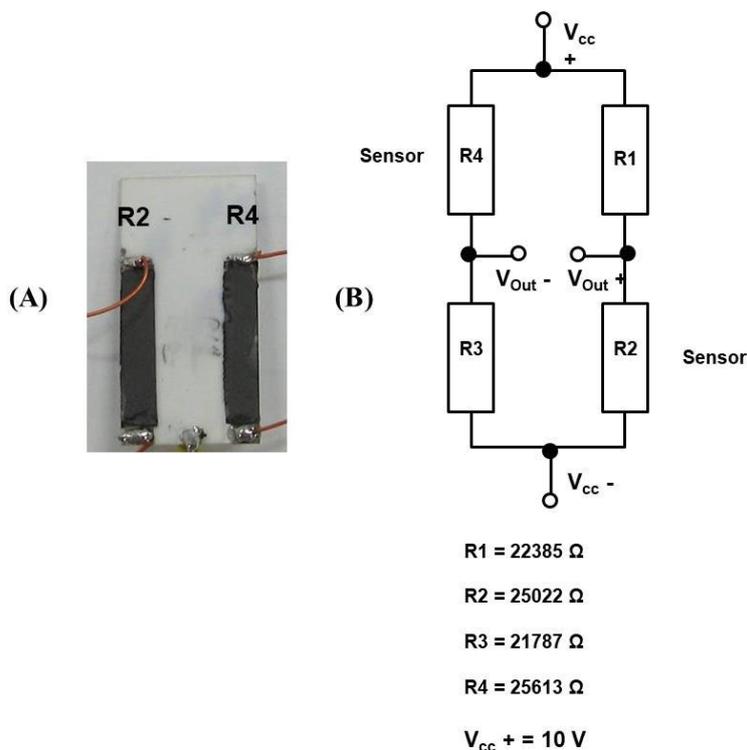
(*) (B) Diagrama elétrico da ponte de Wheatstone (1/2 ponte ativa) com os resistores fixos (R1 e R3), e sensores (Filmes piezo-resistivos) (R2 e R4)

Fonte: O próprio autor.

4.14. Análise da estabilidade do filme piezo-resistivo

A análise da estabilidade, foi feita para verificar a repetibilidade da característica piezo-resistiva do filme piezo-resistivo de Micrograf 99503UJ. As medições foram efetuadas seguindo-se os procedimentos já descritos no item 3.2.20, utilizando a amostra 110, com dois filmes piezo-resistivos (Figura 70 A), e uma ponte de Wheatstone, em configuração de 1/2 ponte ativa, conforme o diagrama elétrico mostrado na Figura 70 B.

Figura 70 - (A) Amostra 110. **(B)** Diagrama elétrico da ponte de Wheatstone.



Fonte: O próprio autor.

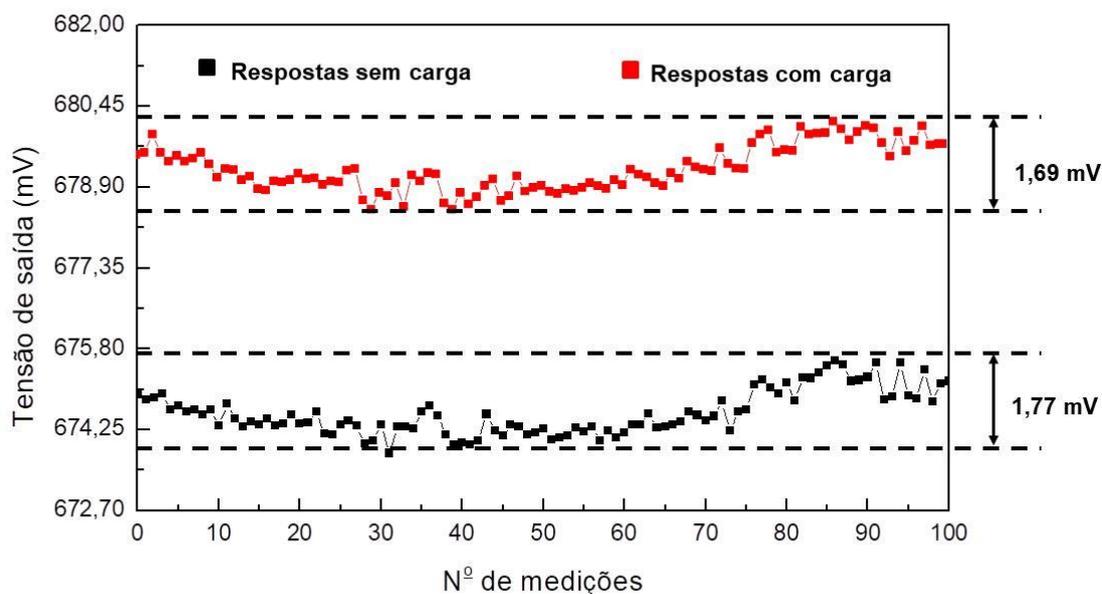
A Figura 71 apresenta os resultados obtidos em 100 medições sucessivas das tensões elétricas de saída da ponte de Wheatstone (Figura 70 B). Conforme já descrito no item 3.2.20, foram feitos 200 registros de tensões elétricas sendo: i) 100 valores após o décimo acionamento na presença da carga e ii) 100 valores após a retirada da carga no décimo acionamento.

Os resultados mostraram que: i) a amplitude entre os 100 valores de tensões de saída após o décimo acionamento na presença da carga foi de 1,69mV e ii) a amplitude entre os 100 valores de tensões de saída após a retirada da carga no décimo acionamento foi de 1,77mV. Tais amplitudes são pouco significativas e representam 0,24 % em relação ao valor médio das 100 medições com carga (679,30mV) e 0,26 % em relação ao valor médio das 100 medições sem carga (674,57mV).

As amplitudes observadas atendem várias aplicações como, por exemplo, as do setor automotivo onde o erro pode ser de até 3%.

As pequenas variações das tensões elétricas observadas no decorrer dos 1000 ciclos de acionamentos, indicaram que os piezoresistores impressos apresentam boa estabilidade.

Figura 71 - (A) Resposta com carga (600gF) e sem carga, ao longo de 1000 ciclos.

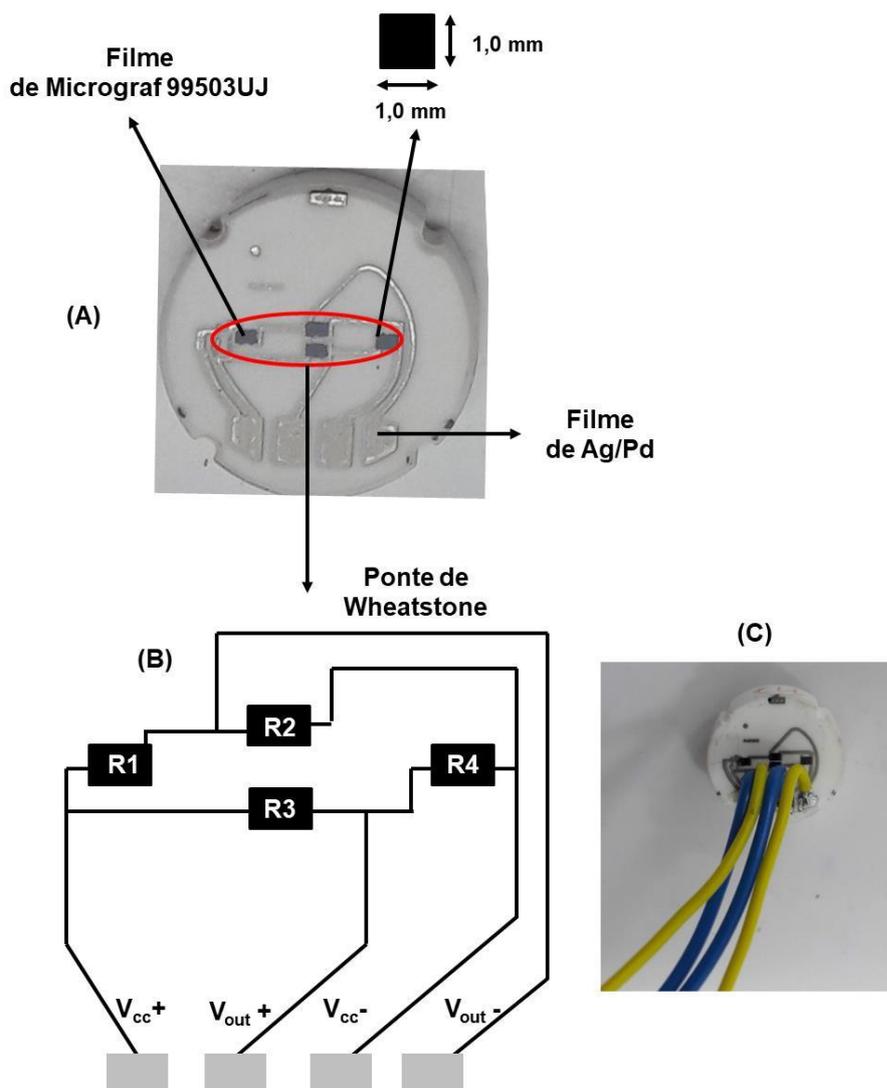


Fonte: O próprio autor.

4.15. Impressões dos dispositivos piezoresistivos para sensores de pressão

Os dispositivos piezoresistivos, para os sensores de pressão, foram produzidos imprimindo-se os quatro filmes piezoresistivos sobre a membrana de alumina do substrato circular (3D) (Figura 72 A). Os quatro filmes piezoresistivos (sensores) estão localizados na região ativa da membrana e compõem uma ponte de Wheatstone com quatro sensores (Figura 72 B).

Figura 72 - (A) Substrato de alumina com os filmes piezoresistivos de Micrograf 99503UJ e condutor de Ag/Pt. **(B)** Diagrama elétrico da ponte de Wheatstone. **(C)** Fios de cobre soldados para as conexões externas.



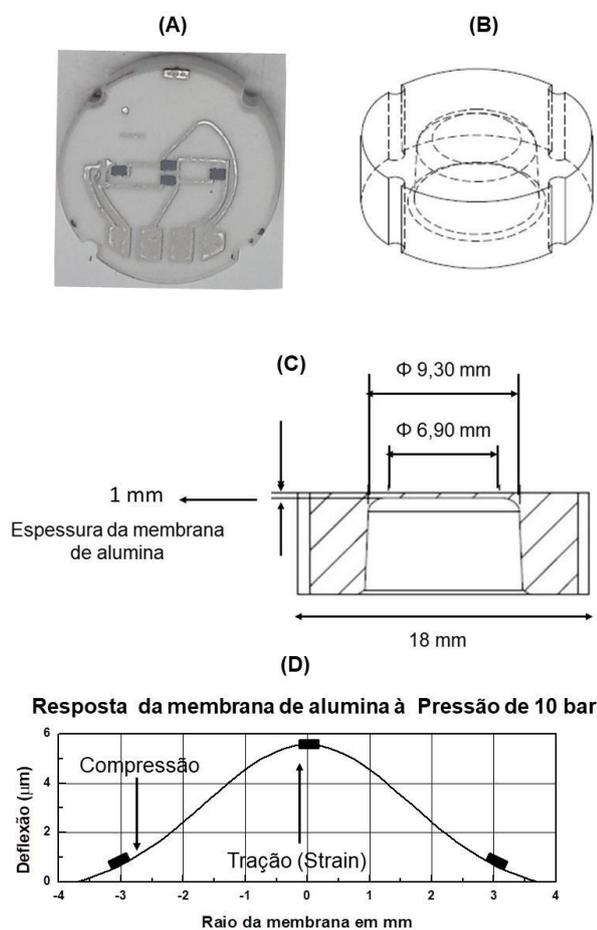
Fonte: O próprio autor.

A ponte de Wheatstone foi impressa com os seus quatro sensores sobre a região ativa da membrana de alumina do substrato (Figura 73 C).

A resposta da membrana de alumina às pressões aplicadas foi simulada a partir da modelagem matemática proposta por Doebelin, E. O. (Doebelin 1990) para

membranas delgadas circulares, engastadas pelas bordas. A partir da simulação da resposta da membrana de alumina a uma pressão de 10 bar (Figura 72 D) foi possível identificar que nas regiões próximas das bordas ocorre a compressão dos filmes piezoresistivos e na região central a tração (Strain). Este comportamento permitiu que os quatro sensores se comportassem como ativos, apresentando assim maior sensibilidade (mV/V).

Figura 73 - (A) Substrato de alumina com os filmes de micro grafite Micrograf 99503UJ e de Ag/Pt. **(B)** Vista 3D do substrato. **(C)** Vista em corte do substrato. **(D)** Simulação da deformação da membrana de alumina do substrato.



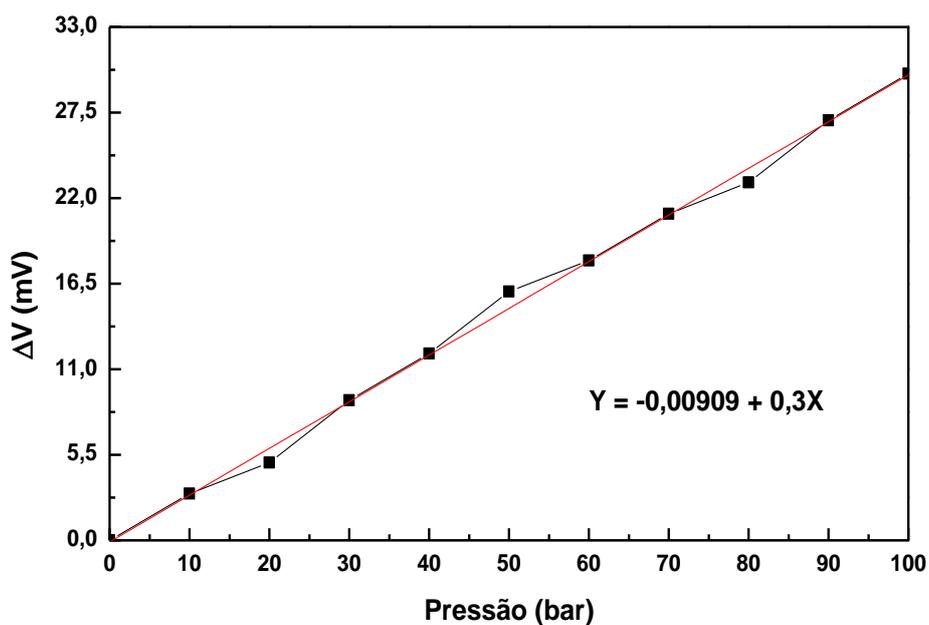
Fonte: O próprio autor.

4.16. Resposta do dispositivo piezoresistivo (sensor de pressão) em função da pressão aplicada

O dispositivo piezoresistivo apresentado no item 4.15 é formado por quatro piezoresistores, sensores, que compõem uma ponte de Wheatstone completa. Os sensores, por serem passivos, precisam de um estímulo externo para o funcionamento, assim, foram alimentados com 10 volts, (Figura 75).

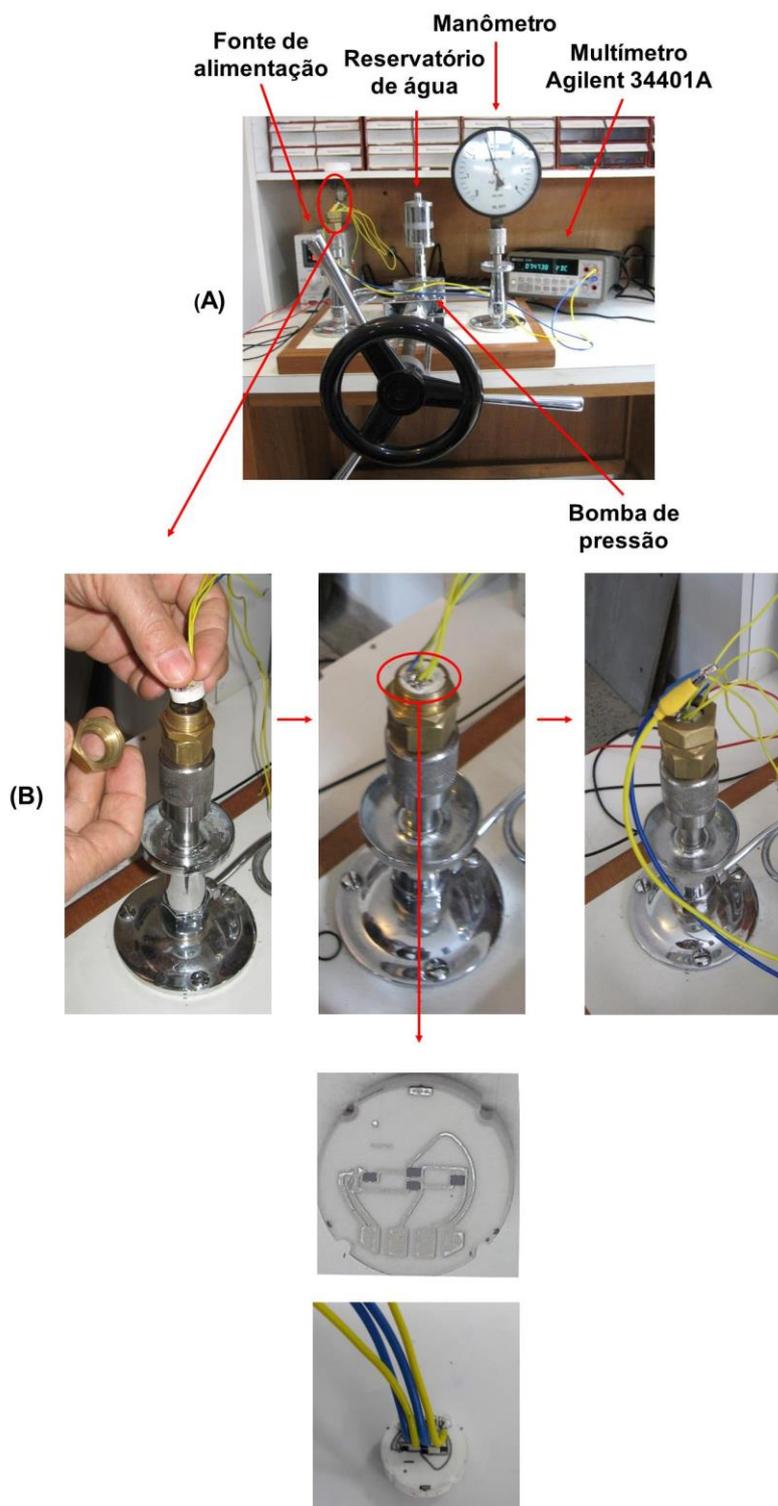
A resposta obtida (Figura 74), mostra uma possibilidade promissora de aplicações do dispositivo piezoresistivo em sensores de pressão.

Figura 74 - (A) Respostas do dispositivo piezoresistivo em função da pressão aplicada.



Fonte: O próprio autor.

Figura 75 - (A) Arranjo experimental para testar o filme piezoresistivo de micro grafite Micrograf 99503UJ como sensor de pressão. **(B)** Montagem do sensor para os testes de pressão.



Fonte: O próprio autor.

Comparando a sensibilidade do sensor de pressão da Figura 74, de 3,0mV/V, com um sensor cerâmico de mercado, de um grande fabricante Suíço com sensibilidade, descrita em catálogo de 2,0 a 3,2mV/V, pode se concluir que em termos de sensibilidade o sensor desenvolvido atende, adicionado a grande vantagem do custo muito mais baixo, além de não apresentar uma composição química tóxica ao meio ambiente.

CAPÍTULO V
CONCLUSÃO

CAPÍTULO V: CONCLUSÃO

5.1. Conclusões finais

Dos resultados do trabalho podemos listar as seguintes conclusões e considerações:

I) Inovação no uso do grafite como fase condutora imersa em matriz vítrea, como filme espesso piezoresistivo, para aplicação em temperaturas de até 200°C. A inovação foi constatada já que não existe nenhum artigo ou patente sobre filmes piezoresistivos baseados em grafite imersos em matriz vítrea para substrato de alumina, nem tão pouco existe um sensor de pressão usando tal tecnologia;

II) Inovação na formulação e produção de uma nova frita de vidro, de forma a obter uma estrutura matricial definida, para confinamento de um material condutor hidrofóbico, oxidante em temperaturas acima de 300°C, entre as partículas de frita de vidro, em forno com atmosfera oxidante, com baixo custo operacional. Desafiador por confinar micropartículas de grafite, visto que partículas menores, para um mesmo volume, implica em maior área superficial, aumentando a oxidação. Cada componente da frita foi definido seguindo critérios para obter características específicas, levando em conta o meio ambiente nenhum componente usado é agressivo ao meio ambiente, (não foi usado PbO e nem solvente alfa terpineol, normalmente usados nas pastas comerciais), temperatura de amolecimento e fusão reduzida, rigidez mecânica, compatibilidade térmica e aderência ao substrato;

III) Inovação no uso da CMCNa como modificadora do comportamento superficial das partículas hidrofóbicas de micro grafite em hidrofílicas, permitindo a produção de filmes piezoresistivos baseados em micro grafite.

IV) A matriz vítrea com a composição $30\text{Bi}_2\text{O}_3$ $48\text{B}_2\text{O}_3$ 10SiO_2 $2\text{Al}_2\text{O}_3$ 10ZnO , apresentou uma boa aderência ao substrato de alumina. Esta aderência foi decisiva para a obtenção dos filmes piezoresistivos, sendo atribuída à reação do ZnO presente

na matriz vítrea, com o Al_2O_3 , formando ZnAl_2O_4 na interface filme / substrato, durante a sinterização a 600°C . A aderência também foi atribuída à reação entre o Bi_2O_3 presente na matriz vítrea, e a alumina dos substratos formando BiAlO_3 durante a sinterização a 600°C ;

V) A escolha de uma composição da frita de vidro com Bi_2O_3 (30 % Mol) permitiu manter a temperatura de sinterização de 600°C , característica importante para evitar as perdas do Micrograf 99503UJ por oxidação, durante o processo de sinterização em forno com atmosfera oxidante;

VI) A relação de massa do Micrograf 99503UJ: Frita de vidro de 1 : 10 (0,12 g : 1,2 g) na pasta piezoresistiva, foi necessária para compensar o efeito da densidade baixa do micro grafite Micrograf 99503UJ ($0,21 \text{ g/cm}^3$) em relação à Frita ($3,38 \text{ g/cm}^3$).

A relação de massa 1:10, permitiu uma relação de volume Micrograf 99503UJ : Frita de vidro = 0,6 : 1 onde, o volume de Micrograf 99503UJ, ficou abaixo do volume da frita de vidro.

Um volume de Micrograf 99503UJ acima do volume da frita de vidro, ocuparia um espaço maior em relação à frita, levando a um distanciamento das partículas da frita, dificultando uma formação contínua da matriz vítrea sinterizada. Além disso, dificultaria o contato da matriz vítrea com o substrato de alumina, impedindo as reações químicas na interface matriz vítrea / substrato de alumina responsáveis pela aderência;

VII) A Carboximetil Celulose de Sódio (CMCNa), desempenhou a função de transformar as superfícies hidrofóbicas das partículas do micro grafite Micrograf 99503UJ em hidrofílicas. Tal transformação, foi atribuída às ligações de van der Waals, entre as cadeias anfífilas (hidrofóbicas e hidrofílicas) da CMCNa e as superfícies hidrofóbicas do Micrograf 99503UJ. O resultado foi a formação de partículas compósitas de Micrograf 99503UJ e CMCNa;

VIII) A presença das micropartículas compósitas hidrofílicas de Micrograf 99503UJ e CMCNa, desempenhou um papel decisivo, na formação do filme piezoresistivo, assim como na aderência ao substrato de alumina.

Na ausência da CMCNa, não ocorreram as transformações das superfícies hidrofóbicas em hidrofílicas das partículas do micro grafite Micrograf 99503UJ e, conseqüentemente, não houve uma interação, molhabilidade das partículas de frita de vidro hidrofílica com o Micrograf 99503UJ hidrofóbico. A ausência dessa molhabilidade, impediu a fabricação de uma pasta piezoresistiva homogênea, resultando num filme piezoresistivo frágil, sem rigidez mecânica e pouco aderente à superfície da alumina, mesmo após a sinterização a 600°C;

IX) A piezoresistividade foi observada durante o teste de tensionamento do dispositivo. O tensionamento dos piezoresistores promoveram o alongamento da matriz vítrea, levando ao distanciamento entre as micropartículas do Micrograf 99503UJ imersas na matriz vítrea. Esse distanciamento restringiu o fluxo de elétrons e, conseqüentemente, observou-se um aumento da resistência elétrica;

X) As resistências elétricas dos dispositivos puderam ser ajustadas entre 2000 Ω e 170 k Ω , variando-se a relação de massas de Micrograf 99503UJ : Frita de vidro nas pastas entre 1 : 10 e 1 : 80;

XI) A estabilidade do filme piezoresistivo de Micrograf 99503UJ, após o teste de 1000 ciclos (com carga e sem carga), apresentou variações pouco significativas. Os valores mostraram amplitudes de erros máximas de 0,24 %, para leitura de fundo de escala, ou seja, com carga e, de 0,26% para a condição sem carga. Esse resultado mostrou que o dispositivo piezoresistor fabricado pode se tornar uma boa opção para fabricação de sensores;

XII) A linearidade de resposta do piezoresistor sob carga, só ocorreu com a matriz vítrea composta por: 30Bi₂O₃ 48B₂O₃ 10SiO₂ 2Al₂O₃ 10ZnO. Este resultado tornou obrigatória a presença do Al₂O₃ na composição da frita de vidro, cuja função, foi inibir a cristalização da cristobalita e a desvitrificação;

XIII) As presenças do SiO₂ e Al₂O₃ agregou rigidez mecânica ao filme, eliminando variações contínuas da resistência elétrica dos dispositivos piezoresistivos ao longo do tempo.

5.2. Contribuições científicas e tecnológicas

CORRÊA, O. ABREU FILHO, P. P., MOSHKALEV, S. A., SWART, J. W. Micro graphite – glass thick films for applications in piezoresistive sensors. **Applied Composite Materials** (ISSN 0929-189X); Submitted, Jan/2022.

O. Corrêa, J. Martins de Oliveira, W. Bonventi and N. Aranha, Project of Ceramic Pressure Transducer with Thick Film, **IEEE Latin America Transactions**, vol.19, no. 3, pp 430/436, March 2021. Available at:
<http://dx.doi.org/10.1109/tla.2021.9447692>

O. Corrêa, P. P. de Abreu Filho, M. Adriana Canesqui, S. Moshkalev and J. W. Swart, "New composite material based on micrographite particles in glassy matrices for applications in piezoresistive sensors," 2021 35th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), 2021, pp. 1-4, doi: 10.1109/SBMicro50945.2021.9705220. Available at:
<https://ieeexplore.ieee.org/document/9705220>

CORRÊA, O., ABREU FILHO, P. P., CANESQUI, M. A., MOSHKALEV, S. A., SWART, J. W. New Composite Material Based on Micro graphite Particles in Glassy Matrices for Applications in Piezoresistive Sensors. **XIX Brazilian MRS Meeting & International Union of Materials Research Societies – International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2021)**. held in online format, from August 30th to September 03rd, 2021. Available at:
<https://www.sbpmat.org.br/19encontro/>

CORRÊA, O., ABREU FILHO, P. P., CANESQUI, M. A., MOSHKALEV, S. A., SWART, J. W. New Composite Material Based on Micro graphite Particles in Glassy Matrices for Applications in Piezoresistive Sensors. **Graphene Industrial Forum & 2DM, Madrid/Spain;** January 26-27, 2021.
https://phantomsfoundation.com/ONLINE/GIF2021/Abstracts/GIF2021_Correa_Osvaldo_6.pdf

CORRÊA, O. ABREU FILHO, P. P., MOSHKALEV, S. A., SWART, J. W. New Piezoresistive Composite Material Based on Multilayer Graphene/ Nano graphite in Glassy Matrices for Pressure Sensor Applications. **International Webinar on Graphene and Semiconductors** held during July 05-06, 2021, NC/USA.
<https://crgconferences.com/graphene2021/>

Projeto PIPE/FAPESP, Sensores piezoresistivos baseados em filmes condutores à base de micro grafite, Osvaldo Correa, coordenador, 1/5/21 a 31/12/21;

<https://bv.fapesp.br/en/auxilios/108282/piezoresistive-sensors-based-on-conductive-films-based-on-micro-graphite/>

5.3. TRABALHOS FUTUROS

As perspectivas e futuro do projeto dependem da obtenção de informações seguras relacionadas aos seguintes itens:

- i) Fazer experimentos com partículas de frita de vidro, com diâmetro 100% abaixo de $1\mu\text{m}$, e micro grafite em formato mais próximo de esférico, com diâmetro mais constantes $0,5\mu\text{m}$, para verificar os seus efeitos sobre a aderência ao substrato de alumina e propriedades piezoresistivas dos filmes;
- ii) Ajustar a viscosidade das pastas piezoresistivas com polipropileno glicol e polietileno glicol ou outros poli álcoois, para melhorar a definição da impressão dos filmes;
- iii) Melhorar a estabilidade da viscosidade da pasta, mantendo a estável por longo período (tempo mínimo de 6 meses);
- iv) Produção em escalas piloto e industrial de misturas sólidas na forma de pó compostas por partículas hidrofílicas de micro grafite e frita de vidro. Tais misturas sólidas poderão ser comercializadas e destinadas à produção sob demanda de pastas piezoresistivas em meio aquoso cujas viscosidades poderão ser ajustadas com poli álcoois e/ou outros solventes de acordo com as aplicações desejadas pelos usuários;
- v) Explorar outras aplicações para sensores piezoresistivos aplicadas ao monitoramento de tensões mecânicas em geral;
- vi) Prospectar novas aplicações para a pasta piezoresistiva na obtenção de filmes condutores sobre superfícies de vidros temperados ou cerâmicas refratárias para a construção de dispositivos termoelétricos destinados a sistemas de aquecimento baseado no efeito Joule.
- vii) Prospectar novas aplicações para dispositivos de grafite confinados em matriz vítrea porosa, como sensores de gases, umidade de solos, sensores químicos e bioquímicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AARNE, N.; KONTTURI, E. AND LAINE J.; Carboxymethyl cellulose on a fiber substrate: The interactions with cationic polyelectrolytes. **Cellulose**, 19, 2217-31, 2012.

ALEKSANDROVA, M. P.; AND ANDREEV, S. K. Design Methodology and Technological Flow of Screen-Printed Thick-Film Sensors, **IEEE Sensors Journal**, in press, doi: 10.1109/JSEN.2021.3093275.

AHMED, M. U.; HOSSAIN, M. M.; SAFAVIEH, M. Toward the development of smart and low-cost point-of-care biosensors based on screen printed electrodes. **Crit. Rev. Biotechnol.**, 36(3): 495–505, 2016.

BALBERG I. Tunneling and nonuniversal conductivity in composite materials. **Phys.Rev. Lett.**, 59, 1305-8, 1987.

BARLIAN, A. A.; et al. Review: Semiconductor piezoresistance for microsystems. **Proceedings of the IEEE**, 97(3), 513-552, 2009.

MAEDER, Thomas, Caroline Jacq and Peter Ryser. “Assessment of thick-film resistors for manufacturing piezoresistive sensors.” (2015).

BARNES H A. Thixotropy - A Review. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, 70, 1-33, 1997.

BAUDRY, H., FRANCONVILLE, F. Encresséri graphiables pour haute définition. Rhéologie et impression. **Acta electronica**, 21(4), 283-95, 1978.

BELAVIČ, D., HROVAT, M.; HOLC, J.; et al. The application of Thick-film technology in C-MEMS. **Journal Electroceram**, 19, 363-368, 2007.

BEYENE, N. W.; MODEREGGER, H.; KALCHER, K. A Stable Glutamate Biosensor Based on MnO₂ Bulk-modified Screen-printed Carbon Electrode and Nafion® Film-immobilized Glutamate Oxidase. S., **Afr. J. Chem.**, 56, 54–59, 2003.

CANALI, C.; MALAVASI, D.; MORTEN, B.; PRUDENZIATI, M.; TARONI, A. Piezoresistive effects in Thick-film resistors, **J. Applied Phys.**, 51(6), 3282-88, 1980.

CARCIA, P. F.; SUNA, A.; CHILDERS, W. D. Electrical conduction and strain sensitivity in RuO₂ Thick-film resistors., **J. Apl. Phys.**, 54, 6002-8, 1983.

CASALE, M. E .A.; ILES, G. S.; COLLIER, O. N. Improvements in or relating to resistor composition, **British Patent**, 1 210 493, 1967.

CHEN, YULONG; EVANS, J. R. G.; YANG, SHOUFENG. A Rapid-Doping Method for High-Throughput Discovery Applied to Thick-Film PTCR Materials. **J. Am. Ceram. Soc.**, 94 (11), 3748–3756, 2011.

CHEN, J.; LI, Y.; MIAO, W. et al. Dependence of glass transition on structure in Bi-B-Zn oxide glass. **Journal of Alloys and Compounds**, 742, 151-8, 2018.

CORRÊA, O. **Projeto de sensor de pressão cerâmico a filme espesso**. Tese de Mestrado, Sorocaba, SP, 2016.

DE GENNES, P.G. La percolation, un principe unificateur, **La Recherche**, 7, 919-27, 1976.

DOEBELIN, ERNEST O.; **Measurements Systems: Application and Design**. McGraw-Hill, Ney York, 1990.

DUPONT. Thick Film Resistor Materials for Hybrid Applications
<https://www.dupont.com/products/thick-film-resistor-materials.html>. Acessado em 02/01/2022.

ERNST, D.; BRAMLAGE, B.; GEBHARDT, S. E. AND SCHONECKER, A. J. High performance PZT thick film actuators using in plane polarization. **Advances in Applied Ceramics**, 114(4), 237-242, 2015.

EWEN, P.J.S.; ROBERTSON, J. M. A percolation model of conduction in segregated systems of metallic and insulating materials: application to thick film resistors. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 14,2253-2268, 1981.

FIORILLO, A. S.; CRITELLO, C. D. AND PULLANO, S. A. Theory, technology and applications of piezoresistive sensors: **A review. Sensors and Actuators A**, 281, 156-175, 2018.

GARSDIE, M. Global Ruthenium Price 2013-2020.
<https://www.statista.com/statistics/1046426/ruthenium-price/>. Acessado em 02/01/2022.

GRABHAM, N. J.; BEEBY, S.P.; WHITE, M. N. Effects of the binder material on the mechanical properties of Thick-film magneto strictive materials. **Sensors and Actuators A** 110, 365–370, 2004.

GRIMALDI, C.; MAEDER, T.; RYSER, P.; STRÄSSLER S. A model of transport non universality in Thick-film resistors, **Applied Physics Letters**, 83 (1), 189-191, 2003.

GRIMALDI, C.; MAEDER, T.; RYSER, P.; STRÄSSLER S. Piezoresistivity and conductance anisotropy of tunneling percolating systems, **Physical Review B** Vol. 67, 014205, 2003.

GOLONKA, L.; LICZNERSKI, B. W.; et al. Thick-film humidity sensors. **Measurements Science and Technology**, 8, 92-98, 1987.

GUO, W.; LIN, T.; HE, P. AND WANG, Y.; Microstructure evolution and mechanical properties of ZnAl₂O₄-reinforced Al₂O₃/Al₂O₃ joints brazed with bismuth borate zinc class. **Materials Design**, 119, 303-10, 2017.

HAMER, D.W.; BIGGERS, J. V. **Thick film hybrid microcircuits technology**, Wiley, New-York, 1972.

HAPPONEN, T.; RITVONEN, T.; KORHONEN, P.; et al. T. Bending reliability of printed conductors deposited on plastic foil with various silver pastes. **Int. J. Adv. Manuf. Technol.**, 82, 1663–1673,2016.

HAXEL, G. B.; HEDRICK, J. B. AND ORRIS, G. J. **Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology** <https://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>. Acessado em 02/01/2022.

HAYAT, A. AND Marty, J. L. Disposable screen printed electrochemical sensors: tools for environmental monitoring. **Sensors (Basel)**,14(6):10432-10453, 2014.

HELMENSTINE, A. M. Table of Electrical Resistivity and Conductivity. ThoughtCo, Aug. 27, 2020, [thoughtco.com/table-of-electrical-resistivity-conductivity-608499](https://www.thoughtco.com/table-of-electrical-resistivity-conductivity-608499).

HINDRICHSEN, C. C.; LAU-MOELLER, R.; BOVE, T., THOMSEN, E. V. MEMS Accelerometer with Screen Printed Piezoelectric Thick Film. **Proceedings of the IEEE Sensors**, IEEE, 1478,1480, 2006.

HIRE, P.D.; GAIKWAD, V.; PATIL, N.U.; et al.; Preparation and Studies on Gas Sensing Performance of Pure and Modified Sn-TiO₂ Thick Film Resistor. **Sensors & Transducers Journal**, 125 (2) 2, 156-167, 2011.

HROVAT, M.; BELAVIC, D.; SAMARDZIJA, Z.; HOLC J. A. Characterization of thick film resistors for strain gauge applications, **Journal of Materials Science**, 36 (11), 2679-89, 2001.

HROVAT, M.; BELAVIC, D.; et al. Thick-film temperature sensors on alumina and LTCC substrates. **Journal of the European Ceramic Society**, 25, 3443-3450, 2005.

HROVAT, M.; HOLC, J.; SAMARDZIJA, Z.; BELAVIC, D. The influence of firing temperature on gauge factors and the electrical and microstructural characteristics of of thick film resistors, **J. of Materials Science Letters**,20(8), 701-05, 2001.

ILES, G.S. Ruthenium resistor glazes for thick films circuit., **Radio and Electron. Eng.**,299-304, 1968.

IMMOVILLI, S; MORTEN, B. AND PRUDENZIATI, M. Interactions between bismuth oxide and ceramic substrates for thick film technology. **Journal of Materials Research**, 13 (7), 1865-74, 1998.

INOKUMA, T.; TAKETA, Y.; HARADOME, M. Strange temperature characteristics of RuO₂-based Thick-film resistors. **Electrocomp. Sci. Techn.**, 9, 205-7, 1982.

INOKUMA, T.; TAKETA, Y. Control of electrical properties of RuO₂ thick film resistors, **Active and Passive Elec. Comp.**, 12, 155-60, 1987.

JACQ, C.; MAEDER, T.; RYSER, P. Development of low-firing lead-free Thick-film materials on steel alloys for piezoresistive sensor applications. **European Microelectronics and Packaging Conference**, 2009.

JEAN, JAU-HO AND GUPTA, T. K.; Alumina as a devitrification inhibitor during sintering of borosilicate glass powders. **Journal of American Ceramic Society**, 76 (8) 2010-16, 1993.

JIANG, W.; NADEAU, G.; et al. Thermal analysis of oxidation of natural graphite - effect of particle size. **Thermochemical Acta**, 351, 85-93, 2000.

JOHNER, N.; GRIMALDI, C.; BALBERG, I.; RYSER, P. Transport exponent in a three-dimensional continuum tunneling-percolation model. **Physical Review B**, 77 (17), 174204, 2008.

JOHNER, N. **On the origin of transport non-universality and piezoresistivity in segregated conductor insulator composites and application to Thick-film resistors**, Thesis no 4351, EPFL, Switzerland, 2009.

KIRKPATRICK, S. Percolation and conduction, **Rev. Mod. Phys.**, 45, 574-88, 1973.

KUZEL, R.; BROUKAL, J.; KINDL, D. X-ray and microscopic investigations of resistors containing CdO and RuO₂, **IEEE Trans. CHMT**, 4, 245-9, 1981,

LARRY, J. R.; ROSEMBERG R. M.; et al. Thick-film technology: An Introduction to the materials. **IEER Transactions on Components Hybrids and Manufacturing Technology**, CHMT-3 (2), 211-225, 1980.

LEE, J. H.; PAIK, U.; HACKLEY, V. A. AND CHOI, Y. M.; Effect of carboxymethyl cellulose on aqueous processing on natural graphite negative electrodes and their electrochemical performance for lithium batteries. **Journal of Electrochemical Society**, 152 (9), A1763-A1769 2005.

LEFORT, M-H; DJAFARI, V.; JOUFFREY, B AND SAVARY, C. H. Thick Film Piezoresistive Ink: Application to Pressure Sensors. **The International Journal of Microcircuits and Electronic Packaging**, 23(2), 191-212, 2000.

LI, C. S.; et al. A low-voltage CMOS-micro electromechanical systems thermal-piezoresistive resonator with Q > 10000. **IEEE Electron Device Letters**, 36(2), 192-194, 2015.

MAEDER, T. Review of Bi₂O₃ based glasses for electronics and related applications. **International Materials Reviews**, 58 (1), 3-39, 2013.

MALLIARIS, A.; TURNER, D.T. Influence of particle size on the electrical resistivity of compacted mixtures of polymeric and metallic powders, **J. Appl. Phys.**, 42, 614-8, 1971.

NABOKA, O.; YIN, C. H. AND LEBDEH, Y. A.; Graphene/Na carboxymethyl cellulose composite for Li-ion batteries prepared by enhanced liquid exfoliation. **Materials Science and Engineering B**, 213,41-50, 2016.

NAN, C.W. Physics in inhomogeneous inorganic materials., **Prog. Mater. Sci.**, 37, 1-116, 1983.

OLSON, D. W. U.S. Geological Survey, 2022, **Mineral commodity summaries 2022: U.S. Geological Survey.**

OTTAVI, H; CLERC, J.; GIRAUD, G.; ROUSSENQ, J.; GUYON, E.; MITESCU, C. D. Electrical conductivity of a mixture of conducting and insulating spheres: an application of some percolation concepts, **J. Phys. C**, 11, 1311-29, 1978.

Pressure Sensor Market Outlook – 2027

<https://www.alliedmarketresearch.com/pressure-sensor-market>. Acessado em 02/01/2022.

PRUDENZIATI, M. **Handbook of Sensors and Actuators**, 1, 113-16, 1994.

PRUDENZIATI, M.; MORTEN, B.; CILLONI, F.; RUFFI, G. Very high strain sensitivity in Thick-film resistors: real and false super gauge factors., **Sensors an Actuators**, 19, 401-14, 1989.

PRUDENZIATI, M. Electrical transport in thick film (cermet) resistors, **Electro component Science and Technology**, 10, 285-293, 1983.

PRUDENZIATI, M.; MORTEN, B.; FORTI, B. et al.; Devitrification kinetics of high lead glass for hybrid microelectronics. **International Journal of Inorganic Materials**, 3, 667-74, 2001.

PIKE, G.E.; SEAGER, C. H. "Electrical properties and conduction mechanisms of Ru-based Thick-film (cermet) resistors, **Journal of Applied Physics**, 48 (12), 5152-5169, 1977.

ROY, A. L.; et al. A high precision SOI MEMS-CMOS ±4 g piezoresistive accelerometer. **Sensors and Actuators, A: Physical**, 210, 77-85, 2014.

RUSCHAU, G. R. and NEWHAM, R E. Critical volume fractions in conductive composites. **Journal of Composite Materials**, 26 (18), 2727-35.

SEAGER, G. H.; PIKE, G. E. Percolation, and conductivity: a computer study. II, **Phys. Rev. B**, **10**, 1435-46, 1974.

SHANTE, V.; KIRKPATRICK, S. An introduction to percolation theory. **Advances in Physics**, **20**, 325-357, 1971.

SINGH, K.; et al. Fabrication of electron beam physical vapor deposited polysilicon piezoresistive MEMS pressure sensor. **Sensors and Actuators A: Physical**, **223**, 151-158, 2015.

SOPHOCLEOUS, M.; CONTAT, M.; RODRIGO, L.; GARCÍA-BREIJO, E. AND GEORGIU, J. Towards solid-state, Thick-film K⁺ and Na⁺ ion sensors for soil quality assessment, **IEEE SENSORS**, 1-4, 2020.

SCHULER, T.; ASMUS, T.; FRITZSCHEC, W; MOLLERA, R. Screen printing as cost-efficient fabrication method for DNA-chips with electrical readout for detection of viral DNA. **Biosensors and Bioelectronics** **24**, 2077–2084, 2009.

STASSI, S.; et al. Flexible tactile sensing based on piezoresistive composites: A review. **Sensors (Switzerland)**, **14**(3), 5296-5332, 2014.

TAMBORIN, M.; PICCININI, S. PRUDENZIATI M.; MORTEN B. Piezoresistive properties of RuO₂-based Thick-film resistors: the effect of RuO₂ grain size., **Sensors and actuators A**, **58**, 159-64, 1997.

TIWARI, I.; SINGH, K. P.; SINGH, M.; et al. A novel amperometry hydrogen peroxide biosensor based on horseradish peroxidase incorporated in organically modified sol-gel glass matrix/graphite paste with multiwalled carbon nanotubes. **J. Am. Ceram. Soc.**, **94** (7), 2061–2066, 2011.

THANH-VINH, N.; et al. High-sensitivity triaxial tactile sensor with elastic microstructures pressing on piezoresistive cantilevers. **Sensors and Actuators A: Physical**, **215**, 167-175, 2014.

THOMSON, WILLIAN. XIX. On the electro-dynamic qualities of metals: Effects of magnetization on the electric conductivity of nickel and of iron. **Proceedings of the Royal Society of London**, **8**, 546-550, 01 January 1857.

VIONNET-MENOT, S. **Low firing temperature Thick-film piezoresistive composites - properties and conduction mechanism**, Thesis N° 3290, EPFL, Switzerland, 2005.

VIONNET-MENOT, S.; GRIMALDI, C.; MAEDER, T.; RYSER, P.; STRÄSSLER S. Tunneling-percolation origin of non-universality: Theory and experiments, **Physical Review B**, **71**, 064201, 2005.

WALTHER, A.; et al. 3-Axis gyroscope with Si nano gage piezo-resistive detection. in **Proceedings of the IEEE International Conference on Micro Electromechanical Systems (MEMS)**, 2012.

WEBMAN, I.; JORTNER J.; COHEN, M. H. Numerical simulation of electrical conductivity in microscopically inhomogeneous materials, **Phys. Rev. B**, 11, 2885-92, 1975.

WHITE, M. N.; TURNER, J. D. Thick-film sensors: past, present and future. **Measurements Science Technology**, 8, 1-20, 1997.

YANG, W.; SUN, Q.; LEI, Q.; et al. Formation of a highly conductive thick film by low-temperature sintering of silver paste containing a Bi₂O₃-B₂O₃-ZnO glass frit. **Journal of Materials Processing Tech.**, 267, 61-67, 2019.

YAMAGUCHI, T.; IIUKA, K. Microstructure development in RuO₂-glass Thick-film resistors and its effect on the electrical resistivity, **J. Am. Ceram. Soc.**, 73 (7), 1953-57, 1990.

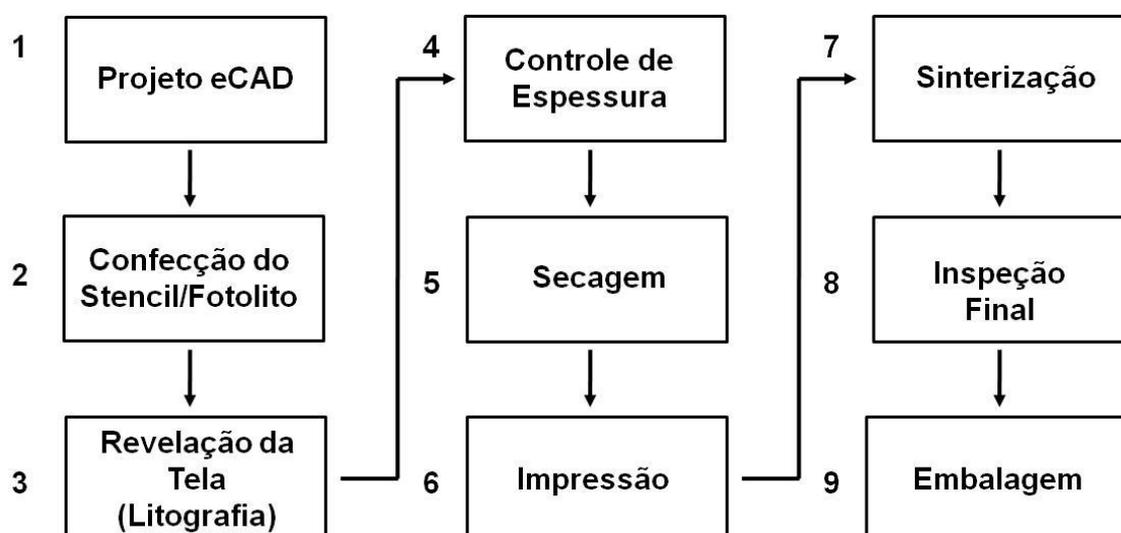
ZHANG, Z.; et al. Design, simulation and fabrication of triaxial MEMS high shock accelerometer. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 15(4): p. 2952-2957, 2015.

Apêndice I

Processo de produção de filmes espessos

Os itens apresentados neste anexo fazem parte do fluxograma apresentado na Figura 3 (item 2.3.1). A referida figura está sendo reapresentada abaixo para facilitar a descrição das etapas do processo.

Figura 3 - Fluxograma do processo de produção de filmes espessos



Fonte: O próprio autor.

Apêndice II

Confeção do Stencil/Fotolito

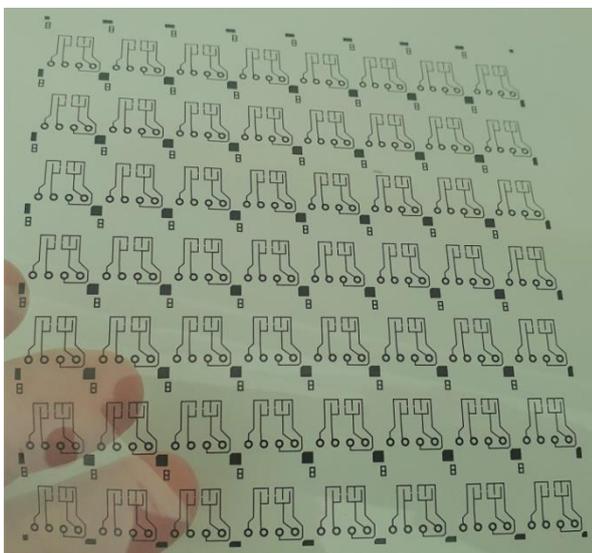
De posse do arquivo gerber, e um foto plotter de alta resolução, o stencil é gerado em filme transparente próprio para a aplicação. Tais stencils são gerados com imagem positiva, ou seja, o material exposto à radiação ultravioleta (UV) produzirá o layout que ficará no estêncil, representando exatamente o layout impresso no dispositivo.

A Figura Ap 2.1, mostra um exemplo de estêncil de filme transparente muito comum em impressão múltipla. A impressão múltipla proporciona maior produtividade

pois, com apenas uma impressão pode se produzir dezenas de dispositivos. No estêncil (Figura Ap 2.1) pode se observar uma configuração matricial com 8 linhas e 7 colunas totalizando 56 dispositivos por impressão, resultando em maior produtividade e, conseqüentemente, menor custo.

A configuração apresentada (Figura Ap 2.1) normalmente é a pretendida por engenheiros de desenvolvimento de sensores, embora, em algumas aplicações críticas, a referida configuração não possa ser usada devido a outros fatores como, por exemplo, na automação, onde essa configuração pode acrescentar operações de fracionamento durante a montagem inviabilizando o processo.

Figura Ap 2.1- Estêncil de um sensor com formato de matriz e impressão múltipla.



Fonte – O próprio autor.

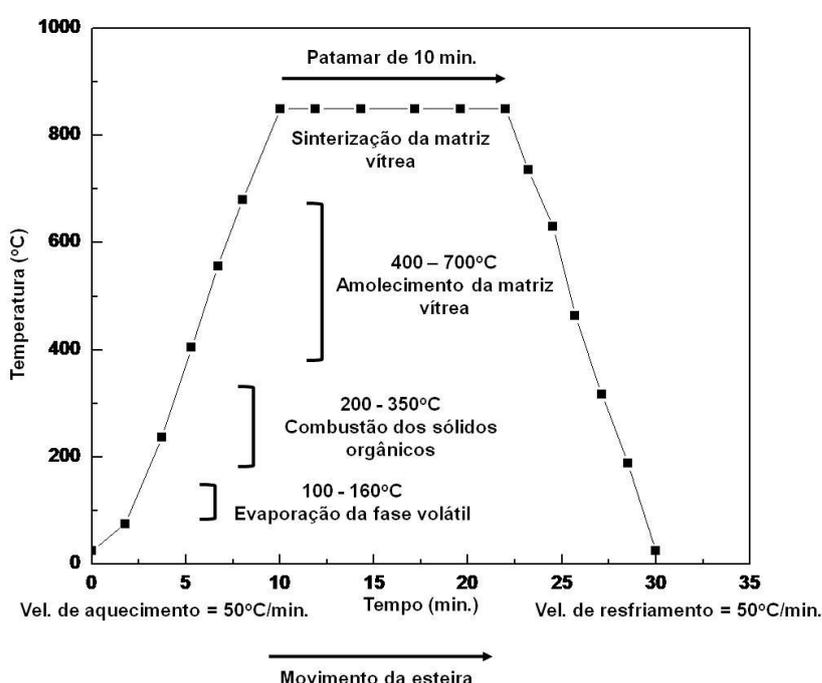
Apêndice III

Os fornos de sinterização possuem internamente, um sistema com dutos, com terminações em pontos específicos para a alimentação de ar ou outro gás permitindo definir uma atmosfera oxidante ou redutora dependendo da composição da pasta.

Uma atmosfera oxidante no processo de sinterização, mais especificamente na zona de queima (acima de 500°C) evita a metalização (redução) dos óxidos presentes na matriz vítrea.

As pastas condutoras, contêm veículos, compostos por solventes orgânicos voláteis e um polímero (Etil celulose). Assim, na fase de queima total “*Burnout*”, entre 200°C à 350 °C, Figura Ap 3.1, sob ar, a etil celulose precisa sofrer uma queima eficiente, para minimizar a quantidade de resíduos de carbono elementar. Eventuais poros formados no “*Burnout*” serão eliminados na etapa de sinterização em temperaturas acima de 800°C.

Figura Ap3.1 - Perfil para o tratamento térmico de uma pasta piezoresistiva.



Fonte – O próprio autor.

Caso isso não ocorra, as partículas de carbono elementar, ficarão dispersas na estrutura vítrea e, ao atingirem temperaturas mais altas, serão oxidadas produzindo CO₂.

O CO₂ ao ser liberado através da matriz vítrea, promove a formação de microestruturas de aparência cônica vulcânica, na superfície do filme e, podem ser facilmente visualizadas através de microscopia óptica.

Estas microestruturas, micro poros, como são conhecidos no meio, afetam o TCR, a resistividade e, conseqüentemente, a resistência elétrica final do dispositivo.

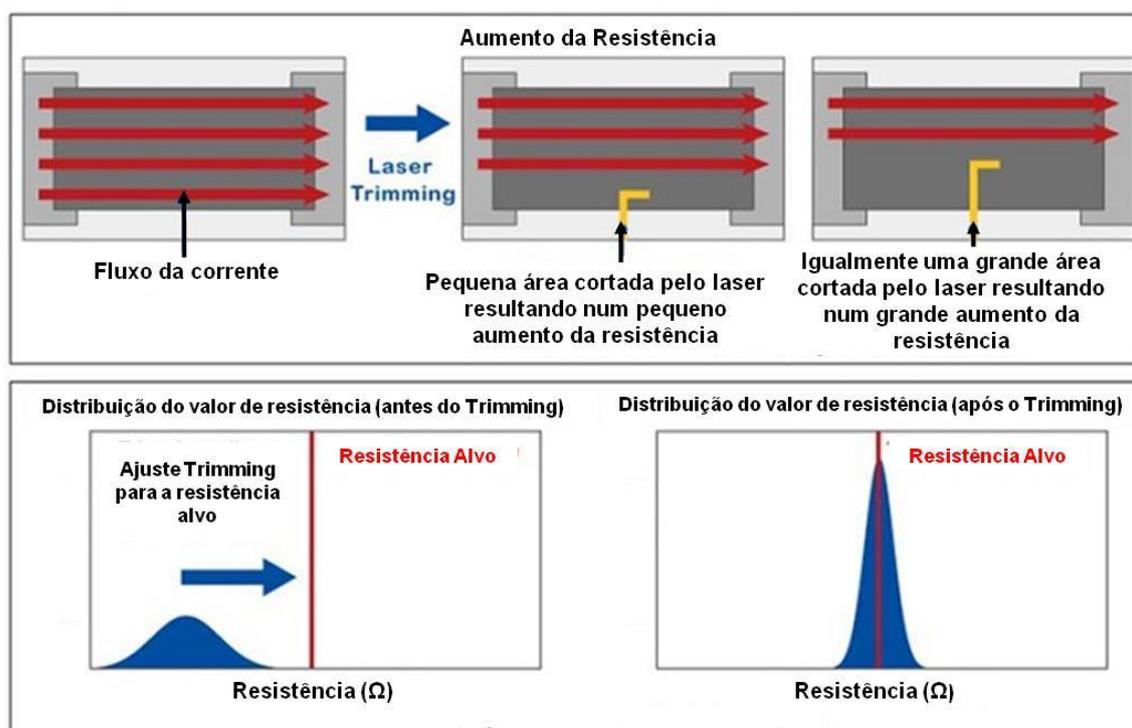
Na figura Ap 3.1 pode se observar um perfil térmico de um forno de sinterização, com suas diferentes fases. São consideradas boas práticas de processo, que incluem o controle diário da temperatura observando-se os controladores de temperatura e rotômetros de controles dos fluxos de ar.

Apêndice IV

Ajuste da resistência elétrica final

O ajuste da resistência elétrica final, é efetuado por um processo de corte a laser, permitindo ajustar os parâmetros operacionais do circuito eletrônico. O processo de corte a laser, é uma das aplicações mais comuns nessa tecnologia, onde se efetua pequenos cortes na largura do resistor, restringindo o fluxo de corrente elétrica, provocando um aumento da resistência elétrica.

Figura Ap 4.1 - Processo de ajuste da resistência elétrica por *laser trimming*.



Fonte – O próprio autor.

O valor da resistência elétrica do filme é definido por suas dimensões geométricas, comprimento, largura e espessura e o material condutor um corte lateral no filme pelo laser, restringe a passagem do fluxo de corrente elétrica aumentando o valor da resistência elétrica (Figura Ap 4.1).

Uma das aplicações mais comuns é o uso de um equipamento com feixe de laser (*Laser Trimming System*) (Figura Ap 4.2).

Normalmente o laser usado é o Nd-Yag (Neodimium Ytrium Aluminium Garnet) com um comprimento de onda de 1064nm, potência média de 6W, frequência de corte (Q_{rate}) programável entre 10 Hz e 40 kHz e uma largura de corte de 50 μm que pode ser ajustada conforme necessidade.

Figura Ap 4.2 - Equipamento de ajuste automático da resistência elétrica por laser (ESI 44, Laser Trimmer System).



Fonte – O próprio autor.

Este sistema de ajuste a laser permite o ajuste dinâmico dos dispositivos, ou seja, o dispositivo é ajustado, e simultaneamente é feita a medição da resistência elétrica. Assim que o valor nominal programado é atingido, o equipamento interrompe o ajuste automaticamente.

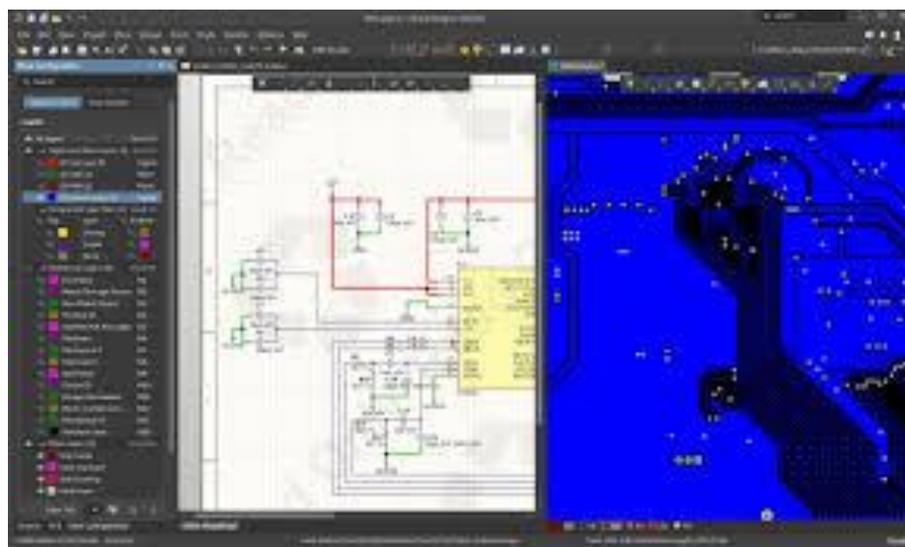
Anexos

Projeto CAD eletrônico (eCAD)

Os projetos de dispositivos com as tecnologias de filmes espessos, são realizados em CAD eletrônico (eCAD), similar ao CAD usado em projetos de placas de circuito impresso (PCI), exceto que, nas tecnologias de filmes espessos, a espessura das trilhas condutoras ou dos dispositivos, determinam as suas características elétricas e funcionais. Há no mercado muitas ferramentas conhecidas como eCADs e cada uma delas apresenta diferenciais, cabendo ao projetista escolher a mais adequada.

A figura A1 apresenta o eCAD Altium, bastante versátil, que permite a simulação funcional dos dispositivos gerados, o que reduz tempo, e consequentemente, os custos dos desenvolvimentos. Como produto, o Altium gera um arquivo gerber, que é usado na confecção do stencil/fotolito.

Figura A1 - Ferramenta eCAD, da empresa Altium.



Fonte: <https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images>

A figura A2 apresenta uma foto de plotter Gerber profissional, para geração de um estêncil com alta resolução ideal para tecnologias de filmes espessos.

Figura A2 - Foto plotter gerber de alta resolução.



Fonte: <https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images>

Gravadora de matrizes ou telas

A gravadora de matrizes (Figura A3) é um equipamento que transfere os padrões gerados no stencil para a tela. Inicia-se o processo a partir de um quadro com tela de aço inox, previamente tensionada e tratada, com uma emulsão sensível à radiação ultravioleta (UV), em espessura definida de acordo com a necessidade do dispositivo a ser produzido. O quadro é exposto a uma radiação UV, por um tempo previamente definido, proporcional à espessura e à potência da lâmpada UV, onde apenas área exposta à radiação UV (catalisador do endurecimento) é polimerizada (endurecida).

Figura A3 - Gravadora de matrizes da empresa RR.



Fonte -

https://www.rrequipamentos.com.br/produto.php?prod=gravadora_de_matrizes_a_vacuo_com_lampada_de_4000_watts#fucus_Produto

Processo de impressão

O processo de impressão do filme espesso é realizado por uma impressora serigrafia (Figura A4) similar às comumente usadas nas impressões de logomarcas em tecidos e plásticos.

Figura A4 - Impressora serigráfica própria para filme espesso.



Fonte: www.hmiprinters.com/thickfilm-screenprinter

O processo de impressão dos filmes espessos se diferencia dos demais apenas no seu grau de sofisticação devido à precisão exigida durante o processo em que,

além da definição da impressão é importante o controle da espessura entre de 2 e 20 μm . Este controle de espessura é determinante no controle da resistência elétrica do dispositivo. Também, são determinantes uma distribuição homogênea da pasta e uma regularidade na espessura ao longo de todo dispositivo.

Algumas variáveis do processo de impressão podem influenciar as propriedades piezoresistivas dos filmes, tais como: umidade e temperatura, velocidade do rodo, material do rodo, pressão do rodo, distância entre a tela e o substrato, tensão da tela, abertura e diâmetro do fio usado na confecção da tela.

Uma propriedade importante relacionada às pastas condutoras é o comportamento tixotrópico (Barnes, 1997) onde as viscosidades diminuem com as taxas de cisalhamento. Nesse fenômeno chamado tixotropia a viscosidade aparente diminui com a taxa de cisalhamento a uma velocidade constante e, após o cisalhamento (repouso) o sistema volta à sua condição inicial. Esse comportamento tixotrópico nas pastas, é obrigatório para as deposições dos filmes por serigrafia (*screen-printing*).

Processo de secagem

O dispositivo impresso, é submetido a um processo de secagem usando-se um secador de aquecimento com radiação infravermelha e esteira contínua (Figura A5).

Figura A5 - Secador de esteira contínua com 4 zonas de aquecimento da empresa HMI / USA.



Fonte: www.hmiprinters.com/infrared-dryers

Normalmente, esses secadores possuem entre 4 a 6 zonas com temperaturas diferentes, controladas individualmente e tendo um perfil térmico específico que depende da formulação da pasta. Este perfil é definido visando-se a evaporação lenta do solvente numa temperatura ligeiramente inferior à sua temperatura de ebulição.

O processo de secagem deve promover a volatilização dos solventes da pasta sem resultar na formação de irregularidades no interior e na superfície dos filmes.

A irregularidade superficial, pode promover ruídos na função de resposta do sensor e, dependendo da aplicação, pode inviabilizar o dispositivo. Ao se definir, o perfil de secagem, deve se atentar para o fato de que, a viscosidade depende da temperatura, portanto, no início do perfil de secagem, deve se promover um choque de temperatura, evitando que, a redução da viscosidade, promova um espalhamento superficial, o que poderia levar a uma má definição e/ou formação irregular dos filmes, até mesmo, curtos-circuitos entre trilhas condutoras dispostas na superfície.

Controle de espessura

O controle de espessura deve ser feito para garantir que o valor resistivo projetado para o dispositivo seja obtido no final do processo. Este controle pode ser feito logo após a impressão usando de contato (Figura A6) ou óptico (Figura A7). Normalmente, os perfilômetros óticos operam com laser proporcionando uma boa resolução de espessura (melhor que $0,1 \mu\text{m}$). O perfilômetro mede as variações na rugosidade do filme fornecendo um gráfico com o perfil da rugosidade numa região escolhida. A figura A7, apresenta o modelo ZeGage Pro da AMETEK.

Figura A6- Perfilômetro de contato marca Taylor Hobson.



Fonte: <https://lh3.googleusercontent.com/s>

Figura A7 - Perfilômetro ótico ZeGage Pro, da AMETEK.



Fonte: <https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images>

Os perfilômetros óticos, são relativamente caros, assim, é bastante comum encontrarmos perfilômetros de contato sendo usados para esse fim.

Os perfilômetros de contato (Figura A6), devido à necessidade de tocar o dispositivo, para fazer a medição, não é possível verificar a espessura logo após a impressão, pois a pasta ainda se encontra em estado pastoso. Portanto, deve se aguardar a secagem da pasta para a leitura do perfil com as variações nas espessuras.

Processo de sinterização

Finalizado o processo de secagem, o dispositivo segue para um forno (Figura A8) onde ocorre o processo de sinterização com atmosfera controlada, sistema de aquecimento com radiação infravermelha, com um controle de temperatura independente em cada zona, e uma esteira contínua.

Figura A8 - Forno de sinterização para tecnologia de filme espesso.

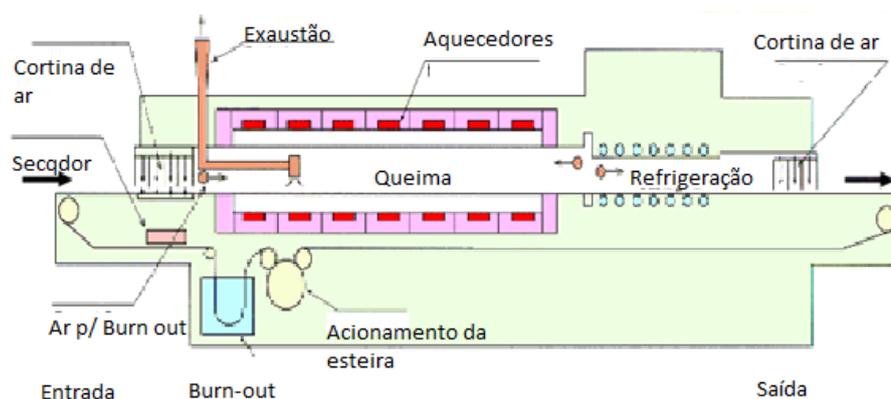


Fonte: <https://lh3.googleusercontent.com>

O forno de sinterização possui entre 5 e 12 zonas, com temperaturas diferentes, que são submetidas a um controle preciso do tempo de aquecimento obedecendo um perfil específico de temperatura de sinterização para cada dispositivo.

A figura A9 apresenta a estrutura interna de um forno de sinterização mostrando o controle da atmosfera com a temperatura e o fluxo de ar.

Figura A9 - Estruturas internas de um forno de sinterização de filme espesso.



Fonte: <https://www.crystec.com/killconve.htm>

Caso isso não seja feito corre-se o risco de comprometer a qualidade, obtendo-se um filme poroso e frágil, com características elétricas como TCR (*Temperature Coefficient of Resistance*) e valor resistivo comprometidos, além de comprometer a aderência do filme ao substrato.

Controle da aderência

A aderência do filme ao substrato, se deve à formação dos aluminatos de zinco, (ZnAl_2O_4) e/ou de bismuto (BiAlO_3) na interface filme / substrato de alumina.

A extensão das reações de formação de ZnAl_2O_4 e BiAlO_3 é proporcional ao tempo do patamar de aquecimento (Dwell time) na temperatura final, sendo $850\text{ }^\circ\text{C}$ nas pastas comerciais, portanto, o tempo no referido patamar, determina a extensão da aderência ao substrato, assim, mais tempo, implica em maior aderência.

Os testes de aderência, são efetuados após o processo de sinterização onde, os dispositivos são testados, usando-se uma máquina de tração (Figura A10), onde determina-se a força de tração necessária para extrair o filme aderente ao substrato.

A força de tração necessária para extrair o filme é uma das indicações da eficiência do processo de sinterização.

Figura A10 - Máquina de ensaio de tração da marca Mecmessin.



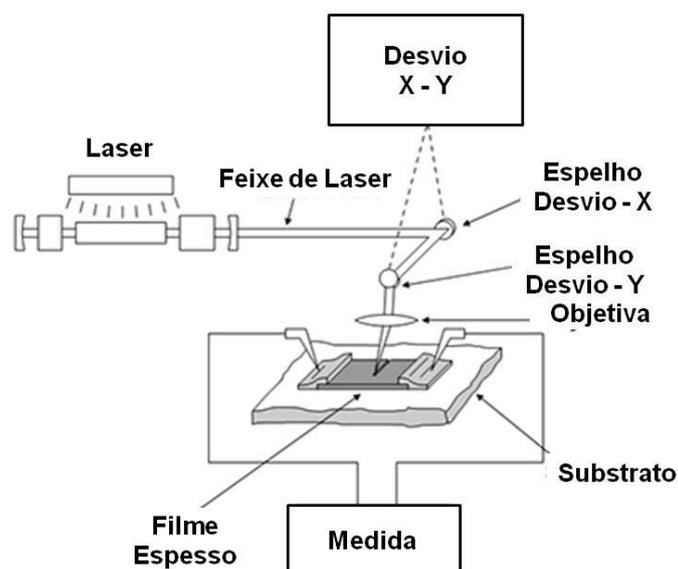
Fonte: <https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn>

A figura A11 mostra esquematicamente o processo de ajuste dinâmico com feixe de laser da resistência elétrica em filmes espessos.

Para aplicação em sensores de nível de combustível, o valor para o resistor impresso e sinterizado representa 70% a 85% do valor nominal desejado, restando apenas a diferença para ajuste.

Apenas para se ter uma noção da velocidade de ajuste, um equipamento de ajuste a laser devidamente programado, pode realizar cerca de 50 a 80 ajustes por segundo.

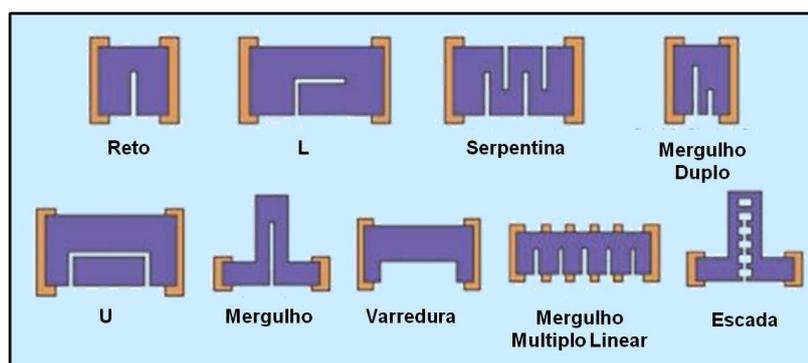
Figura A11 - Esquema de funcionamento do equipamento de ajuste da resistência elétrica com feixe de laser em filmes espessos.



Fonte: <https://lh3.googleusercontent.com/kQns>

Dependendo da aplicação, o valor de resistência elétrica do resistor impresso, já sinterizado, pode representar apenas 10% do valor nominal a ser ajustado.

Figura A12 - Tipos de cortes a laser, mais comuns nos ajustes das resistências elétricas de filmes espessos.



Fonte -

<https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcTmj6upy2PwfSDHUywhwXXveXklWd19EGwcaQ&usqp=CAU>

Acessado em 02/2021.

Assim, para estas aplicações o tipo de corte, tem uma influência muito grande na produtividade. Nesta situação o corte tipo serpentina é o mais adequado.

A figura A12 apresenta os diversos tipos de cortes, sendo que, cada um tem uma aplicação específica onde os parâmetros: tempo de corte, produtividade, precisão e estabilidade devem ser considerados antes de definir o tipo de corte para o ajuste do dispositivo.

Inspeção final

O processo de inspeção final na produção de filmes espessos tem o objetivo de eliminar as não conformidades e garantir as especificações requeridas pelos clientes. O foco da inspeção é encontrar falhas de impressão, curtos-circuitos, trincas, ou qualquer outra falha que os controles do processo não foram capazes de detectar.

Esta operação precisa ser realizada por um profissional experiente e muito bem treinado usando-se um microscópio binocular (Figura A13).

Figura A13 - Microscópio binocular para inspeção óptica.



Fonte: <https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images>

Outro equipamento de inspeção bastante usado é o que realiza uma inspeção óptica automática (Automatic Optical Inspection) (Figura A14). Este equipamento possui um software que faz comparações de imagens, após, a definição do que é considerado falha de processo. Este software, compara automaticamente as imagens reais com as de um banco de dados e, havendo diferença, emite um alerta ou descarta o dispositivo automaticamente.

Trata-se de um equipamento bastante confiável e rápido, contudo, tem com custo alto, portanto, viável apenas nas produções de alta demanda.

Figura A14 -. Sistema de inspeção óptica automática.



Fonte –

<https://lh3.googleusercontent.com/KcTFipYUsjfw83Epgr-o7ODwagnuhMO87nVZpbdba>