

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE QUÍMICA - CAMPUS DE ARARAQUARA

Margarete Soares da Silva

**Estudo da cerâmica PZT sob o ponto de vista microestrutural e
propriedades eletro-ópticas**

Tese apresentada ao Instituto de
Química da UNESP, como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Doutora em Química.

Orientador:
Prof. Dr. Mário Cilense

Co-orientador:
Prof. Dr. Elson Longo

Araraquara
2004

DADOS CURRICULARES

1. DADOS PESSOAIS.

Data de Nascimento: 29/08/1962
Estado Civil: Casada
Nacionalidade: Brasileira
Naturalidade: Belo Horizonte – MG
Profissão: Professora de Ensino Superior

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA / TITULAÇÃO

Pós Graduação:

Universidade Estadual Paulista - Instituto de Química

Doutorado em Química

Área de concentração: Físico-Química.

Período: 2001 a 2004

Araraquara – SP

Universidade Estadual de Maringá

Mestrado em Química Aplicada

Área de concentração: Agro-Química.

Período: 1995 a 1997

Maringá – PR

Graduação:

Universidade Estadual de Maringá

Licenciatura em Química

Período: 1989 a 1994

Maringá – PR

3. OCUPAÇÃO PROFISSIONAL.

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul

Posse: 04 / 06 / 1998

Admissão: 19 / 06 / 1998

Cargo: Professora Assistente

4. PRODUÇÃO CIENTÍFICA.

SILVA, M. S.; SOUZA, S. N.; LENZI, E.; LUCHESE, E. B. Comportamento do chumbo em solo argiloso tratado com lodo de esgoto contaminado e sua absorção pelas plantas. **Acta Scientiarum**, v. 21, n. 4, p. 757-762, 1999.

SILVA, M. S.; SOUZA, S. N.; LENZI, E.; LUCHESE, E. B. Comportamento do chumbo em latossolo vermelho escuro textura média tratado com lodo contaminado e sua absorção pelas plantas. **Acta Scientiarum**, v. 20, n. 4, p. 427- 432, 1998.

SOUZA, S. N.; SILVA, M. S.; LENZI, E.; LUCHESE, E. B. Avaliação de parâmetros referentes ao cádmio como contaminante do lodo de esgoto aplicado num latossolo vermelho escuro, **I Seminário sobre Gerenciamento de Biossólidos do Mercosul**, 1998.

SILVA, M. S. **Avaliação de Parâmetros Referentes ao Chumbo (Pb) em Solos com Aplicações de Lodo de Esgoto Contaminado pelo Mesmo**. Dissertação do Mestrado, 1997. Universidade Estadual de Maringá - Pós-Graduação em Química aplicada.

4. PRODUÇÃO CIENTÍFICA DECORRENTE DESSE TRABALHO.

Apresentações em congressos:

XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. CBECIMAT 2002.

SILVA, M. S.; CILENSE, M.; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Estudo do Sistema Cerâmico $Pb(Zr_{0,53}Ti_{0,47})$ Dopado com Bário.

Fourth International Latin-American Conference on Powder Technology. PTECH 2003

SILVA, M. S.; CILENSE, M.; SOEIRO, R. G.; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; MACHADO, M. A. C. Photoluminescence Emission of Amorphized PZT.

Artigo em fase de publicação no Journal of Luminescence

SILVA, M. S.; CILENSE, M.; ORHAN, E.; GÓES, M. S.; MACHADO, M. A. C.; SANTOS, L. P. S.; PAIVA-SANTOS, C. O.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; ZAGHETE, M. A.; PIZANI, P. S. The nature of photoluminescence in amorphized PZT.

BANCA EXAMINADORA

Professor Dr. Mario Cilense
Instituto de Química / UNESP – Araraquara

Professor Dr. Carlos Oliveira Paiva Santos
Instituto de Química / UNESP – Araraquara

Professora Dra. Marian Rosaly Davolos
Instituto de Química / UNESP – Araraquara

Professor Dr. João Baptista Baldo
Universidade Federal de São Carlos

Professora Dra. Ieda Lúcia Viana Rosa
Universidade Federal de São Carlos

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e por tudo que me concedeu.

Aos meus pais, que me concederam a oportunidade de estudar.

Ao meu esposo Wagner Luiz Manara, pela compreensão, apoio e incentivo em todos os momentos.

Aos meus filhos, Cesar Augusto da Silva Manara e Larissa da Silva Manara pela compreensão e carinho.

Aos meus sogros, pelo apoio em todos os momentos.

À Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, por conceder-me afastamento das atividades docentes para minha qualificação.

Ao Instituto de Química da UNESP pela oportunidade de desenvolver esse trabalho.

Ao Prof. Dr. Mário Cilense pela orientação, amizade, dedicação e valorização de meu trabalho.

Ao Prof. Dr. Elson Longo, pelos ensinamentos, orientação, companheirismo e dedicação.

À Prof. Dra. Maria Aparecida Zaghete, pelo apoio dado no decorrer da pesquisa e pela amizade.

Aos colegas de curso e de trabalho, pela amizade, companheirismo e pelo apoio dado nas diversas situações em que precisei de auxílio.

A todos que auxiliaram na realização das análises e que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desse trabalho.

ÍNDICE

RESUMO.....	ix
ABSTRACT	v
INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	2

PARTE A - ESTUDO DA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES ELÉTRICAS

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
1.1. MATERIAIS CERÂMICOS.....	3
1.2. MATERIAIS CERÂMICOS DIELÉTRICOS E FERROELETRICIDADE.....	4
1.3. PIEZOELETRICIDADE.....	9
1.4. A CERÂMICA PZT: ESTRUTURA E PROPRIEDADES.....	14
1.5. ROTA DE SÍNTESE DOS PÓS CERÂMICOS.....	21
2. MATERIAIS E MÉTODOS	23
2.1. REAGENTES UTILIZADOS.....	23
2.2. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PECHINI DE ZIRCÔNIO.....	23
2.3. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PECHINI DE TITÂNIO.....	24
2.4. PREPARAÇÃO DOS PÓS DE PZT.....	24
2.5. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA.....	25
2.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS X ($\theta - 2\theta$).....	25
2.7. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	26
2.8. COPMPACTAÇÃO E SINTERIZAÇÃO.....	27
2.9. MEDIDAS DE DENSIADE.....	27
2.10. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	28
2.11. CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA E PIEZOELÉTRICA.....	28
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE PZT.....	31
3.1.1. Difração de raios X.....	31

3.1.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	32
3.1.3. Medida de área superficial.....	33
3.2. SINTERIZAÇÃO.....	35
3.3. DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE.	36
3.4. CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA POR MEV.....	37
3.5. CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA, PIEZOELÉTRICA E ELETROMECHANICA	41
3.5.1. Constante dielétrica máxima e temperatura de Curie.....	41
3.5.2. Curvas de histerese ferroelétrica.	44
3.5.3. Fator de acoplamento planar (K_p) e constante piezoelétrica de carga (d_{33}).....	48
4. CONCLUSÕES	50
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51

PARTE B - ANÁLISE DE MATERIAS DESORDENADOS FOTOLUMINESCENTES

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	54
1.1. HISTÓRICO.....	54
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	61
2.1. DETERMINAÇÃO DO BAND GAP ÓPTICO	61
2.2. PREPARAÇÃO DE PÓS DE PZT, PURO E DOPADO COM BÁRIO, PARA ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE CARBONO E DA CRISTALIZAÇÃO SOBRE A PROPRIEDADE FOTOLUMINESCENTE.....	63
2.3. PREPARAÇÃO DE PÓS DE PZT AMORFO, EM TODAS AS COMPOSIÇÕES, PARA ESTUDO DA PROPRIEDADE FOTOLUMINESCENTE.....	64
2.4. AMORFIZAÇÃO DE PZT CRISTALINO PARA ANÁLISE MICROESTRUTURAL E ESTUDO DO EFEITO FOTOLUMINESCENTE ATRAVÉS DE CÁLCULOS MECÂNICO - QUÂNTICO.....	65
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
3.1. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE CARBONO E DA CRISTALIZAÇÃO SOBRE A PROPRIEDADE FOTOLUMINESCENTE	67
3.2. ESTUDO DA PROPRIEDADE FOTOLUMINESCENTE E CÁLCULO DO GAP ÓPTICO DOS PÓS DE PZT AMORFO.....	71
3.3. ANÁLISE MICROESTRUTURAL E ESTUDO DO EFEITO FOTOLUMINESCENTE ATRAVÉS DE CÁLCULOS MECÂNICO - QUÂNTICO EM PZT AMORFIZADO.....	79
4. CONCLUSÕES.....	87
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88

RESUMO

Foram preparados, pelo método dos precursores poliméricos, pós de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ (PZT) puro, dopado cálcio, ou com estrôncio ou com bário, amorfos e cristalinos. Os pós cristalinos foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, e medidas de área superficial. Os pós de PZT amorfo foram obtidos tratando termicamente nas temperaturas entre 250-300°C com intervalos de 10°C durante 20 horas, os cristalinos tratados termicamente a 700°C por 3h. A fotoluminescência foi observada, na temperatura ambiente, nos pós amorfos excitados num comprimento de onda de 488 nm. Os pós na forma cristalina foram compactados isostaticamente e sinterizados a 1100 °C / 3h para estudo da microestrutura e propriedades elétricas. Todas as amostras analisadas apresentaram altos valores de constante dielétrica (k) e constante piezoelétrica de carga (d_{33}) mais alta que a do PZT puro. No sistema dopado com bário, observou-se diminuição no valor do fator de acoplamento planar (K_p) e no valor de d_{33} , em função do aumento da concentração do dopante. No dopado com cálcio observou-se um aumento na polarização remanescente e diminuição do campo coercivo (E_c). Os valores de K_p e d_{33} foram os maiores obtidos. As micrografias mostraram que a adição de cálcio melhora a densificação e leva a uma distribuição homogênea de tamanho de grãos, e nos dopados com estrôncio, obteve-se valores de K_p inferiores ao do PZT puro, exceto para o PZT dopado com 0,4 mol % de estrôncio.

ABSTRACT

Amorphous and crystalline powders of pure, calcium, strontium and barium-doped $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ (PZT) were obtained by the polymeric precursor method. The crystalline powder was characterized by x-ray diffraction, infrared spectroscopy and surface area measurement. Amorphous powders were heat treated in the range of 250-300°C at different temperatures while the crystalline powder was thermal treated at 700°C for 3 hours. The photoluminescence behavior was observed in the amorphous powders with an exciting wavelength of 488 nm at room temperature. The crystalline PZT powders were isostatically pressed and sintered at 1100°C / 3h to study microstructure and electrical properties. All analyzed samples presented high dielectric constant (k) values and piezoelectric charge constant (d_{33}) higher than pure PZT. For barium-doped PZT an increase in the dopant concentration leads to a decrease in the planar coupling factor (K_p) and d_{33} values. The addition of calcium on PZT improves densification and also leads to a homogeneous grain-size distribution. For calcium-doped PZT, one observed an increase in the remanent polarization and a decrease in the coercive field (E_c) with the increase in dopant concentration. The higher K_p and d_{33} values were observed for calcium-doped PZT. The K_p values for strontium-doped PZT are smaller when compared to pure PZT, except for the 0,4 mol % strontium doped PZT.

INTRODUÇÃO

O titanato zirconato de chumbo, $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT) é uma cerâmica semicondutora com estrutura perovskita. Conforme Araujo (1), o PZT tem sido um dos materiais ferroelétricos mais estudados nos últimos anos. Vários autores, (2-5), entre outros, escreveram sobre as propriedades piezoelétricas, dielétricas e piroelétricas do PZT e sua utilização na fabricação de materiais ferroelétricos.

O interesse em compostos do tipo perovskita com fórmula química ABO_3 não é somente por suas propriedades elétricas, mas também por apresentarem propriedades fotoluminescentes, pois o estudo de materiais semicondutores com propriedades ópticas ativas, tais como: fotoluminescência, eletroluminescência e propriedades ópticas não-lineares, podem levar ao desenvolvimento de dispositivos mais eficientes que os já existentes.

A solução sólida de titanato zirconato de chumbo (PZT) pode ser obtida através de diversos processos de síntese, que diferem pela natureza dos precursores utilizados. Neste trabalho optou-se pelo Método Pechini (6) que é um método que utiliza precursores de baixo custo e permite uma boa homogeneidade a nível molecular com um controle estequiométrico na faixa de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Conseqüentemente tem-se um controle da razão Zr/Ti que exerce influência sobre a estrutura cristalina e propriedades dielétricas do PZT.

OBJETIVOS

Sintetizar, pelo Método dos Precursores Poliméricos, o material cerâmico PZT na forma de pós, amorfo e cristalino, nas composições: puro, dopados com cálcio (Ca^{2+}), ou com estrôncio (Sr^{2+}) ou com bário (Ba^{2+}).

Sinterizar os pós de PZT cristalino e verificar a influência dos dopantes sobre a microestrutura e sobre as propriedades ferroelétricas e piezoelétricas do material.

Verificar a existência de emissão fotoluminescente nos pós de PZT amorfo, estudar sua origem e analisar se a presença dos dopantes exerce alguma influência sobre a região do espectro visível em que ocorre a emissão.

PARTE A

Estudo da Microestrutura e Propriedades Elétricas

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Materiais cerâmicos.

Dos vários tipos de materiais cerâmicos produzidos atualmente, alguns por apresentarem características físicas únicas, como propriedades dielétricas, ópticas, eletromagnéticas, ou fotoluminescentes, são amplamente usados como transdutores piezoelétricos, capacitores de multicamadas, memórias FERRAM e DRAM. Outros por possuírem propriedades químicas, são amplamente usados como catalisadores e sensores. Por todas essas propriedades convencionou-se chamá-los de “cerâmicas de alto desempenho” ou “cerâmicas finas”.

Setter (7) define as cerâmicas como “sólidos inorgânicos cristalinos não metálicos, e que apresentam contribuições iônicas em suas ligações químicas”. Esses materiais cerâmicos são produzidos por tratamento térmico. De acordo com Varela (8), esse tratamento térmico é conhecido como sinterização e resulta de um processo de redução da área específica de uma peça de pó cerâmico compactado, normalmente levando à densificação do material.

Comparadas aos metais e aos polímeros orgânicos, as cerâmicas são muito mais duras, não combustíveis e resistentes a processos de oxidação.

O setor cerâmico é amplo e heterogêneo e pode ser dividido em seguimentos em função de diversos fatores, tais como: matérias primas, propriedades e áreas de utilização. De um modo geral pode-se dividir as cerâmicas em duas classes distintas: as cerâmicas tradicionais que são usadas na fabricação de louças, isoladores elétricos, adornos, tijolos, telhas, corantes,

abrasivos, etc, e as avançadas. Na tabela 1 são citadas algumas áreas que usam as cerâmicas avançadas.

Tabela 1 – Principais aplicações de cerâmicas avançadas.

Eletrônica	Elementos de aquecimento, dielétricos, substratos, semicondutores, isolantes, transdutores, lasers, velas de ignição.
Aeroespacial e automotivas	Componentes de radares, componentes de turbinas, trocadores de calor.
Médica	Próteses, controles.
Estrutural de alta temperatura	Refratários avançados, revestimentos de fornos.
Nuclear	Combustíveis, controles.
Térmica	Artigos para laboratórios.

1.2. Materiais cerâmicos dielétricos e ferroeletricidade.

Materiais cerâmicos dielétricos são usados como isolantes ou como partes funcionais de um circuito elétrico. Quando são usados como isolantes, devem ser eletricamente inertes e capazes de isolar dois condutores em diferentes potenciais e quando usados como componentes funcionais, deve haver uma interação entre o campo elétrico e as cargas dentro da estrutura do material.

Os materiais ferroelétricos são dielétricos que possuem um momento de dipolo espontâneo no cristal, o qual pode ter sua orientação mudada entre duas ou mais direções cristalográficas pela aplicação de um campo elétrico externo. A determinação da reversibilidade dos dipolos não pode prever a existência da ferroeletricidade com precisão. A base da existência da ferroeletricidade está primeiramente nas condições estruturais de simetria.

Conforme Setter (7) as cerâmicas ferroelétricas possuem propriedades únicas que possibilitam uma grande variedade de aplicações, a saber: elevada permissividade dielétrica,

elevada constante piezoelétrica e acoplamento eletromecânico, baixa perda dielétrica, alta resistividade elétrica, insensibilidade a umidade, elevados coeficientes piroelétricos, e sob certas circunstâncias, transparência ópticas e elevados coeficientes eletroópticos.

Num dielétrico há uma grande diferença de energia entre as bandas de valência e a de condução. Quando este é colocado entre as placas de um capacitor e submetidos a um campo elétrico externo E , a corrente elétrica gerada é muito pequena. Em consequência o material sofre uma polarização P relacionada com o campo elétrico aplicado, a qual é dada pela expressão:

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (1.1)$$

Onde D é o deslocamento relacionado com as cargas livres do capacitor e ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo ($\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ F/m)

A Constante Dielétrica (k) do material é uma medida experimental que nos indica quantas vezes é maior a permissividade elétrica do material analisado em relação à permissividade elétrica no vácuo:

$$k = \epsilon / \epsilon_0 \quad (1.2)$$

Onde: ϵ é a permissividade elétrica do material.

O vetor deslocamento D e a polarização P podem ser relacionados com a constante dielétrica do material da seguinte forma:

$$D = k\epsilon_0 E \quad (1.3)$$

$$P = \epsilon_0(k-1)E \quad (1.4)$$

A constante dielétrica está diretamente relacionada com a capacitância do material, de acordo com (1.2) e (1.5):

$$\text{Como: } k = \epsilon / \epsilon_0$$

Então:

$$k = C \cdot d_e / \epsilon_0 \cdot A_f \quad (1.5)$$

Onde C é a capacitância, d_e é a espessura da amostra e A_f é a área do eletrodo (face da amostra na qual se aplica um material condutivo).

Grupos de células unitárias que apresentam a mesma orientação são denominados domínios ferroelétricos e podem permanecer no material uma vez que, é necessária certa energia para mover o íon central de sua posição de mais baixa energia. Em equilíbrio, um material ferroelétrico tem seus domínios orientados aleatoriamente, de forma a não apresentar nenhuma polarização resultante. Ao se aplicar um campo externo, as fronteiras entre os domínios se movem de forma a expandir os domínios orientando-os na direção do campo. Como resultado, origina-se uma polarização total não nula no material que aumenta rapidamente com a intensidade do campo aplicado. Numa substância polar os dipolos já estão presentes e orientados aleatoriamente, de modo a não apresentarem um momento de dipolo resultante mensurável. Um campo elétrico externo alinha tais dipolos, criando uma intensa polarização. Como resultado obtém-se uma constante dielétrica muito maior em dielétricos polares comparados com os não polares

Os íons que se deslocam em um cristal sob a ação de um campo elétrico externo, causando o aparecimento de dipolo, geralmente retornam as suas posições originais após a retirada do campo elétrico. Porém em certos materiais, dentro de uma determinada faixa de temperatura isso não ocorre, neste caso, o centro de cargas positivas não coincide com o de cargas negativas e não ocupam o centro da célula unitária formando um dipolo elétrico. Embora esse deslocamento seja inferior a uma pequena fração de angstrom, é muito maior que os deslocamentos iônicos que ocorrem na maior parte dos sólidos. Como resultado, tem-se um momento de dipolo elétrico intenso para a célula unitária, o que leva o material a ter uma constante dielétrica (k) elevada. O valor de k varia com a temperatura.

Cada material ferroelétrico apresenta uma temperatura característica, denominada temperatura de Curie (T_c), acima da qual a energia térmica não permite a formação de

domínios e o material perde sua ferroeletricidade tornando-se um dielétrico comum (cúbico), figura 1a, também denominado paraelétrico. Abaixo da T_c o cristal é distorcido, originando um momento de dipolo permanente devido ao deslocamento do íon central, figura 1b.

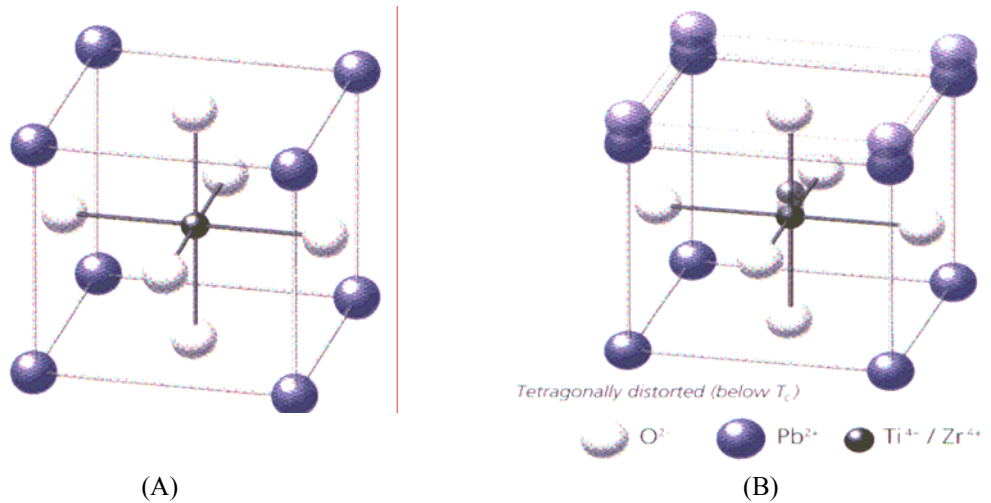


Figura 1 – Posições dos íons em uma estrutura do tipo Perovskita: a) com simetria cúbica (acima de T_c) e b) tetragonal distorcida (abaixo de T_c) (9).

A temperatura de Curie (T_c) pode ser definida como a passagem da ferroeletricidade para a paraeletricidade. Definiu-se, portanto, a região abaixo da T_c como sendo ferroelétrica, e acima da T_c o material passa a ser paraelétrico. A cada T_c corresponde um valor de constante dielétrica relativa máxima, $k_{máx}$. A figura 2 mostra o aspecto geral de uma curva de constante dielétrica.

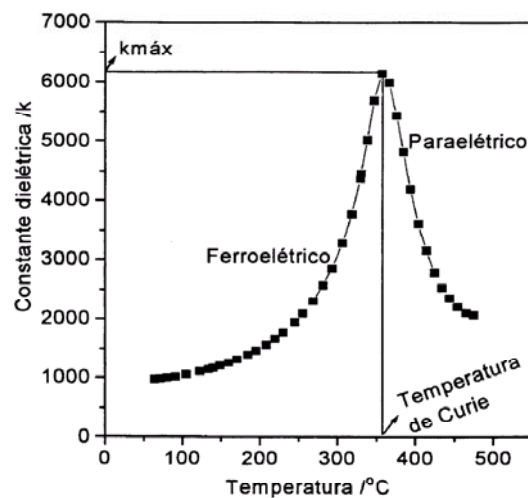


Figura 2 – Aspecto geral de uma curva de constante dielétrica versus temperatura. (LIEC / I.Q.-UNESP)

A melhor forma de caracterizar uma cerâmica ferroelétrica é sua curva de histerese: um gráfico de polarização versus campo aplicado. Nesta fase um campo elétrico é aplicado ao material e os dipolos passam a se orientar na direção do campo, estes se manterão alinhados mesmo após a retirada do campo elétrico, é a chamada polarização remanescente. A polarização remanescente produzida neste processo está ilustrada no gráfico a seguir, figura 3.

Quando um campo elétrico E é aplicado, a polarização P aumenta ao longo da direção de E , até a saturação. Neste ponto quase todos os dipolos dos cristalitos estão alinhados no sentido do campo. Reduzindo-se o campo a polarização diminui e quando o valor de $E = 0$ tem-se a polarização remanescente, P_r . Em outras palavras, o material apresenta um eixo polar macroscópico. Quando se inverte o sentido do campo aplicado, P diminui e no ponto onde $P = 0$ tem-se o chamado campo coercivo ($-E_c$). Aumentando ainda mais o campo no sentido negativo os dipolos vão se alinhando até atingirem novamente o ponto de saturação, porém no sentido contrário ao alinhamento anterior. Este ciclo é conhecido como curva de histerese. Esta é uma das características mais importantes dos materiais ferroelétricos.

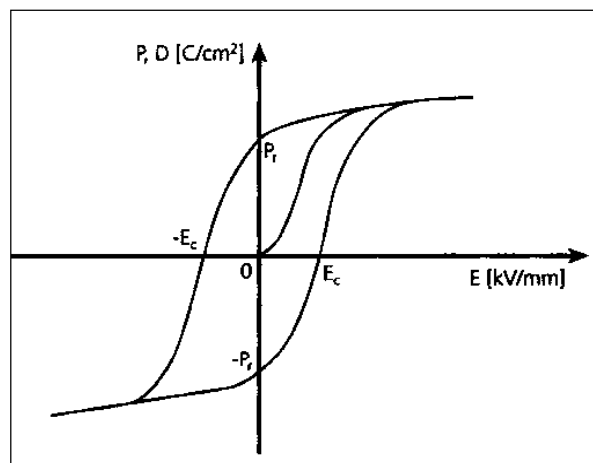


Figura 3 – Curva de histerese típica para materiais ferroelétricos. (9)

1.3. Piezoeletricidade.

A Piezoeletricidade foi descoberta em 1880 por Pierre e Jacques Curie durante seus estudos sobre o efeito da pressão na geração de carga elétrica em cristais de quartzo e blenda de zinco. Esta propriedade, portanto, pode ser definida como a capacidade que certos materiais cristalinos possuem em desenvolver uma carga elétrica proporcional a uma deformação mecânica (efeito direto) ou, uma deformação mecânica quando o material é submetido a um campo elétrico (efeito inverso) (10).

Conforme Haertling (11), os materiais cristalinos são divididos em 32 classes ou grupos de simetrias diferentes, considerando essas 32 classes, figura 4, 21 classes não possuem centro de simetria (condição necessária para haver piezoeletricidade) sendo 20 classes piezoelétricas. Das 20 classes de cristais denominados piezoelétricos, 10 são piroelétricos. Este grupo de material se torna polarizado numa certa faixa de temperatura. Diferente da maioria das classes piezoelétricas, que desenvolvem polarização sob tensão, os piroelétricos desenvolvem esta polarização espontaneamente e formam dipolos permanentes em sua estrutura. Esta polarização também muda com a temperatura. Este efeito de variação da polarização com a temperatura é chamado de piroeletricidade. Na figura 4 encontra-se a relação de materiais piezoelétricos, conforme Haertling.

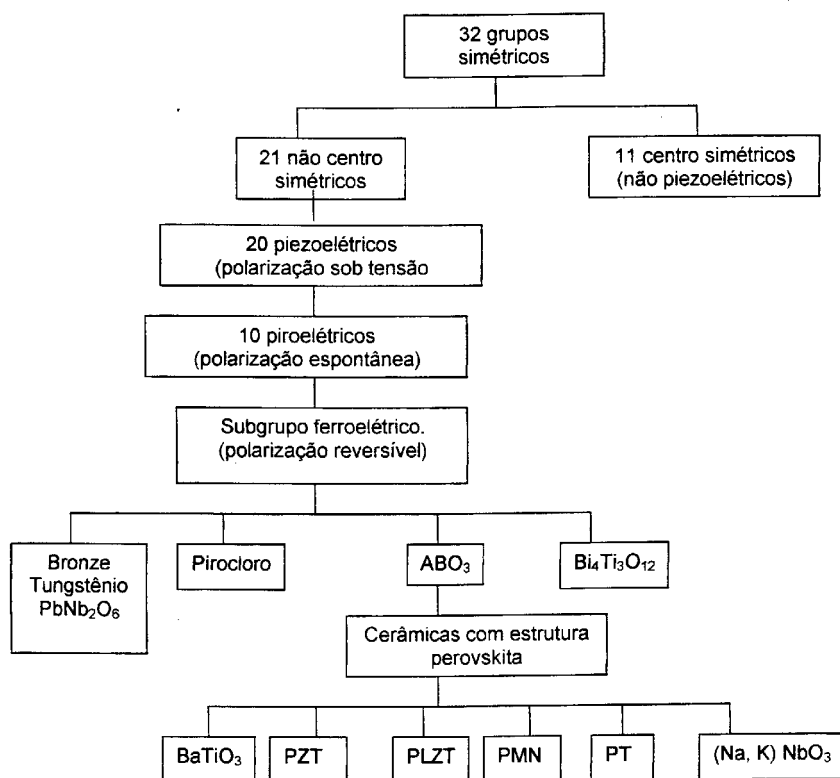


Figura 4 – Relação dos materiais piezoelétricos e subgrupos, baseados na simetria. (11)

De acordo com Buchanan (12), qualquer cristal piezoelétrico, se piroelétrico ou não, pode desenvolver uma carga elétrica, quando aquecidos uniformemente, como resultado da tensão piezoelétrica criada pela expansão térmica. Em cristais piezoelétricos, mas não piroelétricos, os dipolos estão arranjados em várias direções como se não houvesse dipolo na rede do material. Quando a pressão é aplicada, uma das direções é favorecida e um dipolo na rede do cristal é criado. Um subgrupo dos piroelétricos polarizados espontaneamente são os materiais ferroelétricos.

As propriedades de um material piezoelétrico são definidas pelos coeficientes piezoelétricos, dielétricos e elásticos.

De acordo com Jaffe (13), o conceito de piezoelectricidade deve ser baseado na estrutura cristalina do material. Um cristal tem composição química definida, os íons estão dispostos em posições específicas e repetitivas, determinando o retículo cristalino. A maior unidade de

repetição do retículo é chamada de célula unitária. A ausência de centro de simetria no retículo cristalino é a condição mais importante para a presença de piezoeletricidade. Quando não há centro de simetria os íons positivos e negativos se movimentam, um em relação ao outro, como resultado de uma pressão aplicada externamente. A simetria desta cela determina a possibilidade ou não de existir piezoeletricidade no cristal.

Através da figura 5 é possível verificar que quando não está sob tensão (fig. 5a), um cristal piezoelétrico polarizado, tem uma “extremidade” positiva e outra negativa, uma diferença de potencial pode ser medida entre as extremidades, tensões mecânicas aumentam ou diminuem essa diferença de potencial. Nos sólidos piezoelétricos polarizados, aparece uma deformação e uma carga elétrica quando se aplica uma tensão. A carga elétrica é proporcional à força aplicada e apresenta sinais contrários para compressão e distensão (fig. 5b). Quando se aplica um campo elétrico E, aparece uma deformação no sólido, expansão ou contração, dependendo da polaridade do campo aplicado (fig. 5c).

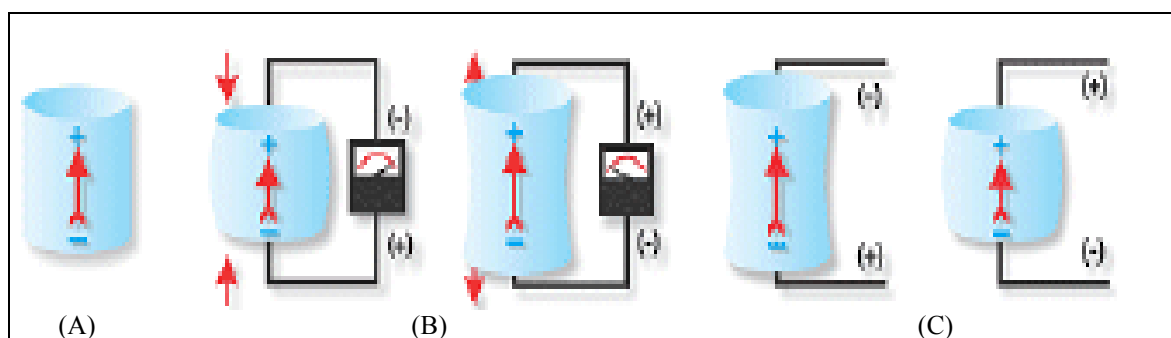


Figura 5 – Efeito da aplicação de uma tensão ou de uma carga elétrica sobre um dispositivo piezoelétrico polarizado. (10)

Para os dois efeitos a constante de proporcionalidade é a constante piezoelétrica d , que tem o mesmo valor para os dois efeitos. As equações que descrevem o efeito piezoelétrico são:

$$D = q/A = dT_d, \quad (1.6)$$

Onde: D é o deslocamento elétrico, q a carga elétrica, A a área, T_d a tensão de deformação.

$$S = dE \quad (1.7)$$

Onde: S é a deformação relativa e E o campo elétrico.

$$d = D/T_d = S/E \quad (1.8)$$

Onde, d é a constante piezoelétrica de carga.

Como as cerâmicas piezoelétricas são anisotrópicas, ou seja, as constantes físicas: piezoelétricas, dielétricas ou elásticas, dependem da direção onde é aplicada a força mecânica ou elétrica, é comum representar cada constante por uma letra com dois números subscritos, como por exemplo, no caso da constante piezoelétrica de carga representada por d_{33} , os números subscritos indicam a direção onde é aplicada a tensão mecânica (força /área da superfície) e a direção na qual o elemento cerâmico foi polarizado.

Num sistema de coordenadas, a direção do pólo positivo, normalmente é tomado como sendo a do eixo Z, figura 6. As direções X, Y e Z são representadas pelos subscritos 1, 2 e 3 respectivamente (10).

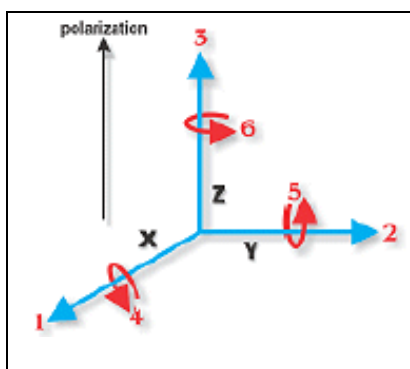


Figura 6 – Direções das forças aplicadas a um elemento piezoelétrico. (10)

Para obter o efeito piezoelétrico em ferroelétricos é necessário orientar os domínios de cada cristalito. Isto pode ser possível aplicando-se um campo elétrico intenso, criando-se um eixo polar efetivo. A constante piezoelétrica de carga (d) e a constante piezoelétrica de voltagem (G) descrevem os parâmetros do material cerâmico piezoelétrico. G representa o campo elétrico gerado pelo material por unidade de tensão mecânica aplicada. Onde:

$$G = E/T_d = S/D = d/K\epsilon_0 \quad (1.9)$$

Onde: K é o fator de acoplamento eletromecânico e ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo, ou, constante dielétrica do vácuo ($\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ F/m)

A forma mais efetiva de se medir a intensidade do efeito piezoelétrico é o fator de acoplamento eletromecânico (K). Quando um campo elétrico é aplicado, o fator de acoplamento mede a fração de energia elétrica convertida em energia mecânica; ou vice-versa quando um cristal ou cerâmica é tensionada. A relação é dada em termos de K^2 .

$$K^2 = \frac{\text{energia elétrica convertida em energia mecânica}}{\text{energia elétrica aplicada}} \quad (1.10)$$

Os valores de K variam muito de um material para outro, uma cerâmica piezoelétrica pode converter de 30 a 75% da energia aplicada, de uma forma para outra, dependendo da composição do material e das direções das forças envolvidas. Como a conversão de energia não é completa, o valor de K é sempre menor que um.

Quando um elemento cerâmico é exposto a um campo elétrico com corrente alternada, suas dimensões mudam ciclicamente com a frequência do campo convertendo energia elétrica em energia mecânica. Através da figura 7 é possível analisar a variação da impedância como função da frequência. Com o aumento da frequência as oscilações do material primeiro se aproximam de um valor de frequência na qual a impedância é mínima. Esta frequência de impedância mínima aproxima-se da frequência de ressonância em série (f_r), frequência na qual a impedância é zero. A composição do material cerâmico, a forma e o volume determinam a frequência de ressonância.

Com o aumento da frequência a impedância aumenta até um valor máximo aproximando-se da frequência de máxima impedância (frequência de anti-ressonância, f_a). A

melhor resposta do material está num ponto entre f_r e f_a . Os valores de f_r e f_a podem ser usados para calcular valores de K .

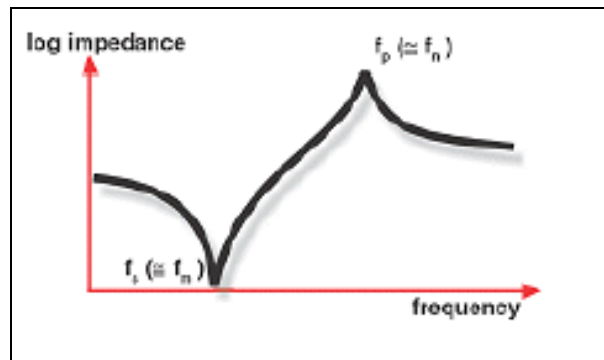


Figura 7 – Variação da impedância em função da frequência. (10)

Para uma peça de material cerâmico na forma de disco, normalmente determina-se o valor do coeficiente de acoplamento eletromecânico planar (K_p), neste caso, o material é colocada num circuito elétrico ressonante com o campo elétrico aplicado na direção 3 (paralela à direção na qual o material foi polarizado). A relação entre K_p , e f_r e f_a . é dada pela equação abaixo. (10)

$$K_p = \sqrt{2,51 \left(\frac{f_a - f_r}{f_a} \right) - \left(\frac{f_a - f_r}{f_a} \right)^2} \quad (1.11)$$

1.4. A cerâmica PZT: estrutura e propriedades.

Conforme Setter (7), cerâmicas piezoelétricas com composição $Pb (Zr,Ti)O_3$ apresentam uma variedade muito grande de aplicações na indústria tecnológica, tais como: sonares, lavadoras ultra-sônicas, hidrofones, filtros de ondas acústicas, controles por toque, cabeças de impressoras a jato de tinta, motores ultra sônicos, etc.

Conforme Wu (14), à temperatura ambiente, a maioria das composições é ferroelétrica quando a razão $Zr/Ti < 95:5$. Acima da temperatura de Curie, a cela unitária é cúbica, mas abaixo ela está distorcida em ambas as fases; tetragonal ($Zr/Ti < 53:47$) e romboédrica ($Zr/Ti \sim 53:47$), figura 8.

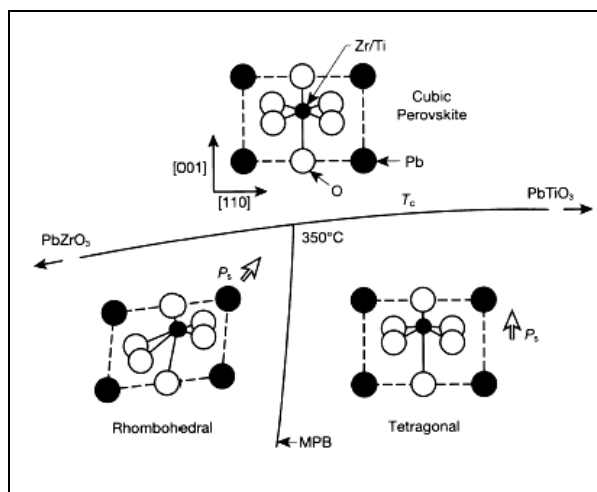


Figura 8 – Cella unitária do PZT com as diferentes fases, acima e abaixo da T_c . (15)

A região entre as fases tetragonal e romboédrica, à temperatura ambiente, é conhecida como limite morfotrópico de transição de fases (LMF). Embora esta transição esteja representada por uma linha no diagrama de fase, Mabud (16) verificou que as fases tetragonal e romboédrica podem coexistir no LMF. Ari-Gur (17), através de estudos feitos usando DRX, verificou que, para o $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ as 2 fases podem coexistir numa faixa de composição em torno de $0,49 \leq x \leq 0,64$.

Os aspectos básicos do diagrama de fase do PZT estão apresentados na figura 9. A região ferroelétrica está dividida pela LMF em duas fases com diferentes simetrias ocorrendo numa composição onde o valor da fração molar de PbTiO_3 igual a 0,47. A região rica em Ti apresenta simetria tetragonal (F_T , grupo espacial $P4mm$) e a região rica em Zr apresenta simetria romboédrica (F_R) a qual se divide em duas zonas: a alta temperatura $F_{R(HT)}$ (grupo espacial $R3m$) e a baixa temperatura $F_{R(LT)}$ (grupo espacial $R3c$).

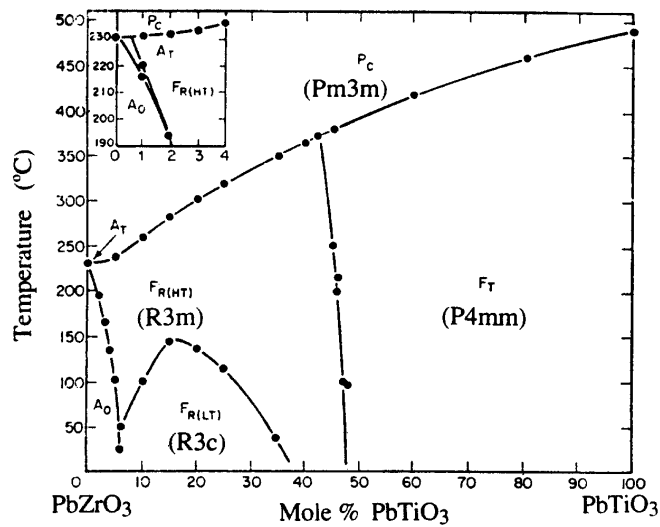


Figura 9 – Diagrama de fases da solução sólida: $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$. (18)

Na figura 10 tem-se a estrutura perovskita, na qual os íons menores ocupam os sítios octaédricos no centro da célula cristalina, tendo apenas os oxigênios como seus vizinhos mais próximos, enquanto que os íons maiores se localizam nos cantos do cubo. A estrutura resultante é uma rede de octaedros de oxigênios ligados pelo vértice.

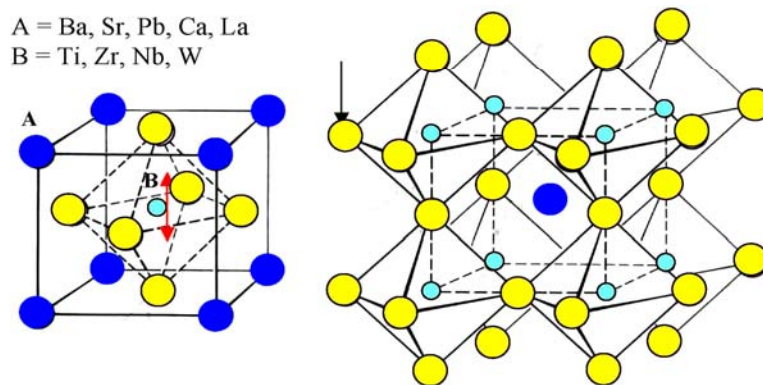


Figura 10 – Estrutura perovskita do tipo ABO_3 . (15)

Nem toda a estrutura com esta disposição atômica é totalmente cúbica, sendo possível também uma série de composições mistas, com fórmulas $\text{A}'\text{A}''(\text{B})\text{O}_3$ ou ainda $\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$. A maioria dos compostos de fórmula molecular ABO_3 tem estrutura do tipo perovskita. Esta estrutura parece ser uma combinação das estruturas: cúbica simples, cúbica de corpo centrado

e cúbica de face centrada sendo que diferentes átomos podem ocupar as posições dos vértices (A), e do centro do corpo (B, átomos menores). Como resultado esta estrutura é um exemplo da rede cúbica de Bravais, com cinco íons (1A, 1B e 3O) por cela unitária.

Para o PZT, Quando a estrutura perovskita apresenta Zr^{+4} na posição (B), tem-se a fase romboédrica $PbZrO_3$. Já quando Ti^{+4} ocupa o sítio (B) tem-se a presença da fase tetragonal $PbTiO_3$.

Para que todos os átomos da estrutura tipo perovskita de célula unitária estejam em contato entre si, deve existir a seguinte relação:

$$R_A + R_B = \sqrt{2} (R_B + R_O) \quad (1.12)$$

Onde R_A é o raio iônico do cátion A, R_B é o raio iônico do cátion B e R_O é o raio iônico do oxigênio.

A estrutura perovskita cúbica só é estável se um fator de tolerância T estiver num intervalo de $0,85 < T < 1,05$. O fator de tolerância é definido pela equação:

$$T = R_A + R_B / \sqrt{2} (R_B + R_O) \quad (1.13)$$

Dessa forma, a relação entre os raios iônicos R_B/R_O e R_A/R_O deve satisfazer a seguinte relação: $0,41 < R_B/R_O < 0,73$ e $R_A/R_O > 0,73$. Assim a valência do íon A deve ser de 1 a 3 e a dos íons B de 3 a 5. O tamanho do raio iônico depende da configuração eletrônica e da natureza das ligações presentes no cristal. Não apenas o desenvolvimento das ligações no cristal, mas também as propriedades elétricas são afetadas pela distribuição de elétrons. Sob certas condições de raio iônico, transições entre as ligações iônica e covalente são possíveis, dessa forma, um tipo de ligação presente na rede pode se converter em outro tipo por causa da ação de efeitos externos.

Conforme Galasso (19), uma estrutura perovskita perfeita pode ser formada se o fator de tolerância estiver entre 0,91 e 0,97. Quando o valor de T exceder este limite, o raio do cátion A é tão grande que o cátion não consegue entrar nas suas posições da rede cristalina, assim a

rede cúbica sofre uma deformação em um de seus eixos e a rede se torna tetragonal. Esta deformação tetragonal pode ser considerada como uma estrutura pseudocúbica, uma vez que o valor da razão do eixo c/a é aproximadamente 1. O aumento da polarizabilidade dos íons A se deve à deformação tetragonal. Este é o caso da ferroeletricidade da estrutura perovskita abaixo de seu ponto de Curie, dessa forma a estrutura perovskita é caracterizada por sua modificação paraelétrica. No ponto de Curie, a simetria cristalina diminui para tetragonalidade e o cristal se torna polarizado espontaneamente. Para valores de fator de tolerância maiores que 1,05, a estrutura é ferroelétrica e para valores menores que 0,95 é não ferroelétrica. As estruturas que apresentam valores diferentes destes são distorcidas.

Na verdade, poucos óxidos têm uma estrutura cúbica simples à temperatura ambiente, normalmente são estruturas distorcidas e, por não apresentarem centro de simetria, possuem um dipolo permanente o qual lhes confere propriedades ferroelétricas.

A microestrutura, a razão entre as fases romboédrica e tetragonal a densidade e a presença de dopantes atuam diretamente sobre as propriedades das cerâmicas por isso é de grande interesse o estudo da influência de outros elementos na estrutura cristalina do PZT.

Conforme Haertling (11), a cerâmica PZT normalmente é usada com um dopante, ou outro constituinte químico que melhore ou otimize suas propriedades básicas para aplicações específicas. Uma substituição do íon Pb^{2+} por íons de mesma valência e aproximadamente do mesmo tamanho geralmente provoca inibição na orientação dos domínios, baixo valor de polarização remanescente (P_r) e baixa perda dielétrica. O estrôncio, quando introduzido na rede cristalográfica do PZT provoca diminuição dos valores da temperatura de Curie (T_C) e da polarização remanescente.

Isupov (20) verificou que se têm melhores propriedades piezoelétricas quando a composição do PZT está entre $0,52 \leq x \leq 0,55$, pois, para qualquer estrutura de domínio formada pela mistura das fases tetragonal e romboédrica, a polarização máxima é maior que

para cerâmicas monofásicas. Conforme Randall (18), a coexistência das duas fases dão um total de 14 possíveis direções cristalográficas de polarização, 6 tetragonais $\{001\}$ e 8 romboédricas $\{111\}$ que podem ser estabelecidas de grão para grão durante o processo de polarização, resultando em melhores propriedades piezoelétricas.

Conforme Nasar (5), as propriedades piezoelétricas do PZT são dependentes da estequiometria, rota de síntese, processamento e métodos de dopagem, contudo, melhores propriedades piezoelétricas tais como alta constante dielétrica e fator de acoplamento planar existem no LMF. Em seu trabalho, verificou que a adição de BaO ao PZT 53/47 aumenta a porcentagem da fase tetragonal e diminui a porcentagem da fase romboédrica. Os cálculos de energia de rede mostraram uma diminuição na estabilidade energética das duas estruturas o que levou a um aumento da polarização remanescente com diminuição do campo coercivo. Verificou também que a adição de BaO altera a razão entre as concentrações de fases devido a formação de uma fase intermediária de BaTiO₃ e também observou um aumento da densidade relativa do “bulk” dopado com Ba²⁺.

De acordo com Cerqueira (4), a polarização remanescente e o campo coercivo estão diretamente relacionados com a deformação da rede, analisou o efeito da dopagem do PZT 53/47 com CaO e verificou um deslocamento do LMF em direção à fase romboédrica. A adição de Ca²⁺ ao PZT mudou a razão de concentração de fase devido à formação da fase intermediária CaZrO₃. Fez cálculos de energia de rede e verificou que um aumento na concentração de Ca²⁺ leva a uma diminuição da estabilidade da estrutura tetragonal e estabiliza a romboédrica até uma concentração de 0,5 mol % de Ca²⁺. Verificou que a adição de Ca²⁺ diminui o parâmetro de rede tetragonal a_t e aumenta o parâmetro c_t , provavelmente devido a forte repulsão entre o cátion Ca²⁺ e os íons Zr⁴⁺ e Ti⁴⁺, causando um maior empacotamento da estrutura. Verificou que com o aumento da concentração de cálcio

aumenta a P_r e também o campo coercivo, continuando maior o E_c do PZT puro. Observou também maiores valores de densidade relativa e de K_p .

Pontes (21), preparou filmes finos de $PbTiO_3$ dopado com estrôncio e observou uma mudança gradual da estrutura tetragonal para a cúbica com o aumento da concentração de estrôncio o que implicou numa diminuição da temperatura de Curie (T_c)

Zhao-Xu (22), fez um estudo do comportamento ferroelétrico de titanatos do tipo $ATiO_3$, onde $A = Ca, Sr, Ba$ e Pb e verificou que eles exibem diferentes comportamentos ferroelétricos. $BaTiO_3$ e $PbTiO_3$ são ferroelétricos enquanto que $CaTiO_3$ e $SrTiO_3$ são ferroelétricos incipientes. A estrutura do $BaTiO_3$ é romboédrica e do $PbTiO_3$ é tetragonal. Em seu estudo verificou que o Ba é completamente iônico e as diferenças entre $BaTiO_3$ e $PbTiO_3$ são devido a uma significativa hibridização da ligação covalente $A - O$ que ocorre no $PbTiO_3$ e não ocorre no $BaTiO_3$. Isso leva a concluir que ligação com caráter covalente mais forte deveria corresponder a uma maior ferroeletricidade. Conforme ele, este ponto de vista é questionável se considerarmos que $CaTiO_3$ e $SrTiO_3$ que têm ligação $A - O$ mais covalente e não exibem ferroeletricidade, porém, a origem da ferroeletricidade deve ser estudada em função de vários outros fatores tais como: parâmetros de rede, posições atômicas, energia total da rede, cargas atômicas e densidade eletrônica das ligações (overlap populations). Em seu estudo comparativo, com os quatro compostos com estrutura perovskita, os cálculos de energia de rede mostraram que é difícil, energeticamente falando, para o $CaTiO_3$ e o $SrTiO_3$ possuírem as estruturas ferroelétricas grupo espacial $R3m$ e $P4mm$ as quais são estruturas padrão para o $BaTiO_3$ e o $PbTiO_3$. Os cálculos para a estrutura eletrônica indicaram que quando muda de Ca para Ba a ligação covalente $A - O$ torna-se mais fraca e que as ligações $Pb - O$ são feitas principalmente entre os orbitais $6p$ do Pb e $2s$ do oxigênio enquanto átomos de Ca, Sr e Ba ligam-se aos oxigênios através de ligação $ns - 2s$. As análises mostraram que as ligações $Ti - O$ em estruturas de baixa simetria são formadas, principalmente, devido a

interações entre os orbitais p do oxigênio e d do titânio. Verificou que a carga sobre o cátion A e o tipo da ligação A – O é que conferem comportamento ferroelétrico diferente para os titanatos por ele estudados.

1.5. Rota de síntese dos pós cerâmicos.

Conforme Su (23), um dos maiores problemas no processamento da cerâmica PZT pela rota convencional de reação no estado sólido é a volatilidade do óxido de chumbo (PbO) a temperaturas maiores que 900°C. A perda de PbO durante a calcinação e a sinterização causam variações na composição do PZT e isso afeta fortemente o processo de sinterização causando variações nas propriedades eletromecânicas. Tendo em vista esse fato, optou-se pelo método dos precursores poliméricos (Método Pechini) em substituição ao método convencional de mistura de óxidos e ou de carbonatos.

Na busca de uma nova rota de síntese, Pechini (6), propôs em sua patente a preparação de titanatos e niobatos misturados em qualquer combinação ou proporção com chumbo ou outros metais alcalino terrosos, por meio de uma resina orgânica intermediária. O material resultante dessa síntese é então calcinado para a eliminação da parte orgânica, resultando no óxido dos elementos desejados.

De uma forma mais detalhada o método desenvolvido por Pechini, consiste na síntese de um poliéster a partir de uma reação de condensação entre um poliálcool, geralmente etilenoglicol, com um ácido carboxílico, geralmente o ácido cítrico. A figura 11 demonstra um esquema do método patenteado por Pechini.

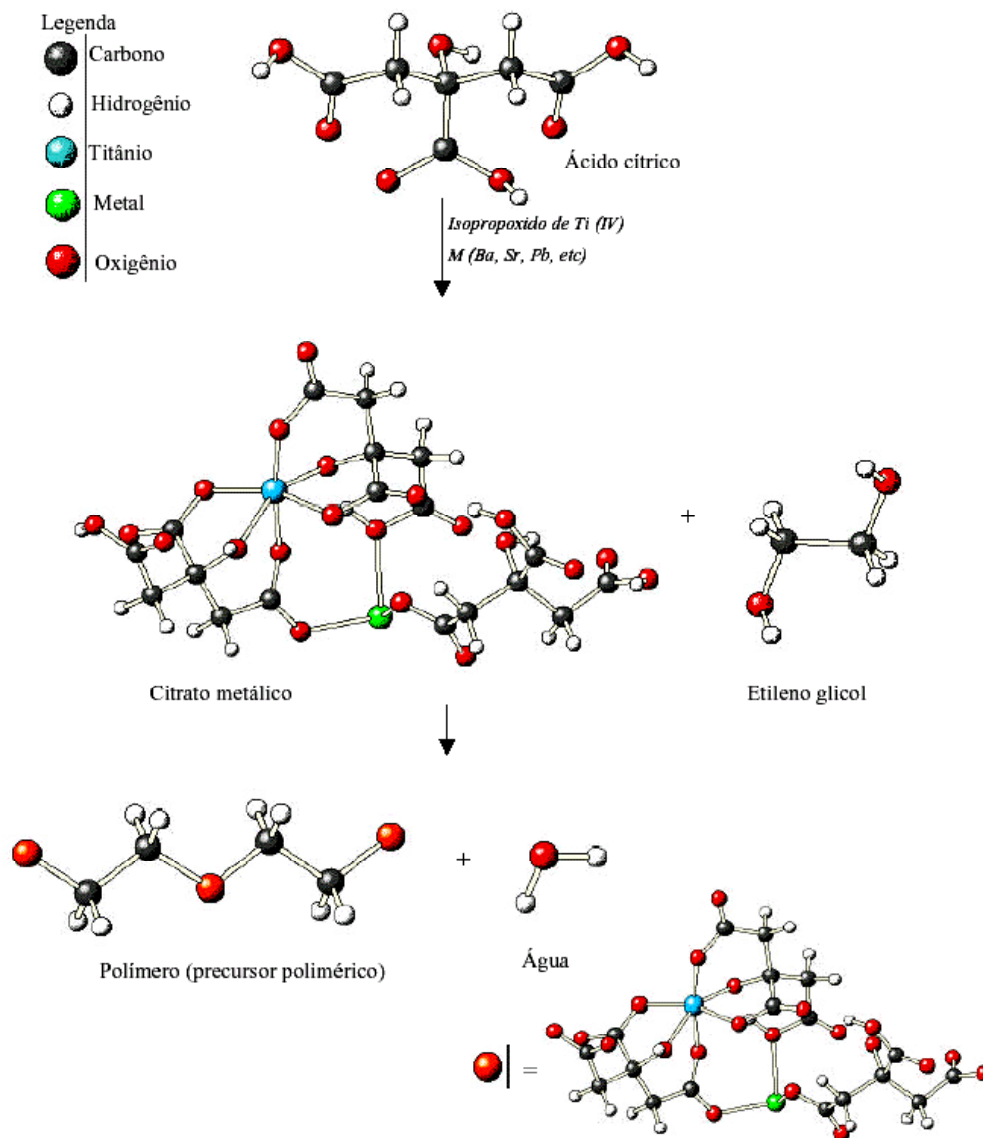


Figura 11 – Processo geral de obtenção de titanatos via método Pechini. (LIEC / UFSCar.)

As principais condições para a obtenção de soluções por esse método são soluções estáveis e transparentes, e com relações estequiométricas altamente controladas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS.

2.1. Reagentes utilizados.

Na tabela 2 encontra-se a procedência e o grau de pureza dos reagentes utilizados na preparação das soluções precursoras do PZT

Tabela 2 - Reagentes utilizados.

Reagentes	Fornecedor	Fórmula	Pureza (%)
Acetato de chumbo	J.T. Baker	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99,5
Ácido cítrico	Synth	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$	99,5
Etilenoglicol	Synth	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	99,9
Hidróxido de zircônio	Merk	$\text{Zr}(\text{OH})_4$	99,5
Acetato de bário	Vetec	$\text{C}_4\text{H}_6\text{BaO}_4$	99,0
Tetraisopropóxido de titânio	Fluk	$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	99,5
Citrato de cálcio	Synth	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{14}\text{Ca}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	98,5
Acetato de estrôncio	GPR	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Sr} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	98
Hidróxido de amônio	Synth	NH_4OH	28-30

2.2. Preparação da solução Pechini de zircônio.

Dissolveu-se o ácido cítrico em H_2O , sob aquecimento ($90\text{ }^\circ\text{C}$). Aos poucos adicionou-se o hidróxido de zircônio até completa dissolução (manteve-se o $\text{pH} \cong 3$ com a adição de hidróxido de amônio). Acrescentou-se à solução o etilenoglicol, sob aquecimento, até a formação de uma resina viscosa. A razão molar ($\text{Zr} : \text{ácido cítrico} : \text{etilenoglicol}$) foi de 1:4:16. Em seguida a solução foi padronizada por análise gravimétrica.

Para a padronização partiu-se de uma massa conhecida de solução Pechini de zircônio, que foi colocada em um cadinho pré-tarado. Calcinou-se a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas para a obtenção do óxido de zircônio (ZrO_2). A padronização foi feita em triplicata e os resíduos do óxido foram pesados para se calcular a concentração de metal por grama de solução.

2.3. Preparação da solução Pechini de titânio.

Adicionou-se o tetraisopropóxido de Ti sob agitação ao etilenoglicol aquecido a 60 °C. Elevou-se a temperatura para 90 °C e acrescentou-se ácido cítrico ocorrendo a precipitação do citrato de titânio que se dissolveu ao ser mantido sob agitação e aquecimento. Obteve-se uma solução estável a qual foi padronizada por análise gravimétrica e estocada em fracos plásticos e ao abrigo da luz. A razão molar (Ti : ácido cítrico : etilenoglicol) foi de 1:4:16

2.4. Preparação dos pós de PZT.

Foram preparadas diversas amostras para o PZT puro e dopado. A tabela 3 mostra as composições das amostras estudadas.

Tabela 3 – Composições escolhidas para as amostras de PZT, puro e com acréscimo de dopantes.

Amostras	Composições
c-PZT e a-PZT	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$
c-PZT2B e a-PZT2B	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3 + 0,2 \text{ mol \% de Ba}^{2+}$
c-PZT4B e a-PZT4B	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3 + 0,4 \text{ mol \% de Ba}^{2+}$
c-PZT6B e a-PZT6B	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3 + 0,6 \text{ mol \% de Ba}^{2+}$
c-PZT2C e a-PZT2C	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3 + 0,2 \text{ mol \% de Ca}^{2+}$
c-PZT4C e a-PZT4C	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3 + 0,4 \text{ mol \% de Ca}^{2+}$
c-PZT6C e a-PZT6C	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3 + 0,6 \text{ mol \% de Ca}^{2+}$
c-PZT2S e a-PZT2S	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3 + 0,2 \text{ mol \% de Sr}^{2+}$
c-PZT4S e a-PZT4S	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3 + 0,4 \text{ mol \% de Sr}^{2+}$
c-PZT6S e a-PZT6S	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3 + 0,6 \text{ mol \% de Sr}^{2+}$

Notações: c-PZT (cristalino) e a-PZT (amorfo)

Os pós de PZT foram preparados na razão zircônio/titânio = 53/47, puro e dopado com Ca^{2+} , ou com Sr^{2+} ou com Ba^{2+} pelo acréscimo de 0,2, 0,4 e 0,6 mol % dos respectivos cátions. Misturaram-se, sob agitação e aquecimento, as soluções de titânio e de zircônio, a

seguir adicionou-se o acetato de chumbo dissolvido em água juntamente com o dopante. Como dopante foram utilizados os sais: acetato de bário, citrato de cálcio e acetato de estrôncio.

Para obtenção do PZT cristalino calcinaram-se as resinas em forno tipo mufla nas temperaturas de 250°C/2h, 400°C/2h, 600°C/2h e 700°C/3h, a cada intervalo de temperatura os pós foram triturados em almofariz. Após a calcinação a 700°C os pós de PZT cristalino foram umedecidos em álcool isopropílico e moídos em moinho tipo atritor, com bolas de zircônia, a 400 rpm durante uma hora a fim de quebrar os aglomerados. O equipamento utilizado foi um *Szegvari Attritor System da Union Process, Inc.* Após o processo de moagem, os pós foram secos num pirex e a seguir foram peneirados e caracterizados por DRX e espectroscopia na região do infravermelho (IV).

As medidas de área superficial foram feitas através da técnica de adsorção e dessorção isotérmica de gases (método BET).

2.5. Caracterização morfológica.

As características do pó, tais como: medida de área específica de superfície, volume de poros, distribuição de partículas, etc. têm grande influência na etapa de sinterização e desenvolvimento microestrutural da cerâmica, portanto é necessário fazer uma caracterização morfológica das partículas. O equipamento utilizado foi o *ASAP 2000, Accelerated Surface Area and Porosimetry System, Micromeritics.*

2.6. Difração de raios X ($\theta - 2\theta$).

Segundo Azaroff (24), a difração de raios X consiste na incidência de um feixe de raios X sobre uma amostra sólida segundo um ângulo θ , sendo que o feixe difratado pelos átomos da estrutura, localizados nos planos cristalográficos d_{hkl} , devem satisfazer a lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (2.1)$$

A análise por DRX foi feita somente com o intuito de verificar a cristalização do material e a possível formação de fases secundárias. Os dados de DRX foram coletados usando um difratômetro *Rigaku*® *RINT 2000* com intervalo de 2θ entre 20 e 80°, com $\Delta 2\theta = 0,02$ graus por 3°/min, usando radiação de cobre ($\lambda_{Cu K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$).

2.7. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Essa medida espectroscópica envolve radiação na região do infravermelho que promove transições entre os níveis de energia rotacional e vibracional a partir do menor estado de energia eletrônica. Numa molécula diatômica tem-se apenas vibração de estiramento podendo-se aplicar a lei de Hooke e a frequência vibracional η (cm^{-1}) é dada por:

$$\eta = \frac{1}{2c\pi} \cdot \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (2.2)$$

Onde c é a velocidade da luz, f , é uma constante de força de ligação e μ , a massa reduzida do sistema.

Quando a molécula com mais de dois átomos não é linear, tem-se 3N graus de liberdade, sendo 3 rotacionais, 3 translacionais e 3N-6 vibracionais. N representa o número de átomos da molécula. Cada grau tem uma banda de frequência fundamental característica e cada modo vibracional divide-se em dois tipos distintos: vibração de estiramento e deformações.

Essa técnica analisa a ordem a curta distância entre os átomos. É possível observar a decomposição ou formação de cadeias orgânicas, ou compostos inorgânicos através de bandas de vibração características. Nesse trabalho ela foi utilizada para verificar a formação da ligação metal oxigênio no PZT e a formação de compostos intermediários tais como carbonatos.

Para obtenção das medidas de IV utilizou-se um espectrofotômetro *Nicolet modelo Impact 400*. As amostras foram preparadas por diluição em KBr, com concentração de 0,2g pó/g KBr e prensadas na forma de pastilhas com uma pressão de 312 MPa.

2.8. Compactação e sinterização.

Os pós de PZT cristalino foram prensados, na forma de pastilhas, em molde de 12 mm de diâmetro e compactados isostaticamente sob pressão de 200 MPa. Antes do processo de sinterização foi feito um ensaio num dilatômetro com uma amostra compactada do pó. Esse processo consiste de um tratamento térmico do material, com taxa de aquecimento constante, de onde se obtém a temperatura na qual ocorre a taxa máxima de retração linear. O equipamento utilizado foi o *Dilatometer STA 409 Netzsch* acoplado a um computador.

Depois desse ensaio, os compactos foram sinterizados em forno tubular, a 1100°C por 4h com taxa de aquecimento de 10 °C/mim, num sistema fechado. Para evitar a perda de chumbo estequiométrico utilizou-se a adição de uma atmosfera pó de PZT + 5% de PbO mais 0,5g de PbO dispostos nos cantos do recipiente (barquinha fechada de alumina), evitando assim a perda de massa do material durante a sinterização.

As dimensões e as massas das pastilhas foram determinadas antes e depois da sinterização. Após a sinterização, elas foram lixadas nas faces para a determinação de suas respectivas densidades e estocadas para um posterior estudo de propriedades elétricas e caracterização microestrutural.

2.9. Medidas de densidade

O método de Arquimedes, para medidas de densidade, consiste na determinação da massa da amostra seca, úmida e submersa através do seguinte procedimento:

- 1 Medir a massa seca (m_s) da amostra.

- 2 Deixar a amostra submersa em água destilada por, no mínimo 12 horas. Retirar o excesso de água com uma gaze úmida e medir a massa úmida (m_u).
- 3 Colocar o porta amostras de Arquimedes, com água destilada, na balança, eliminar todas as bolhas de ar retidas, colocar a amostra e medir a massa imersa (m_i).

A densidade da amostra, para amostra porosa, será dada por:

$$\rho = m_s/V_{H_2O} = m_s\rho_{H_2O}/(m_u-m_i) \quad (2.3)$$

Sendo, m_s a massa seca, m_u a massa úmida, m_i a massa imersa e ρ_{H_2O} , a densidade da água destilada na temperatura em que se fez o experimento.

2.10. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização das amostras de PZT por MEV foi feita com o intuito de avaliar sua microestrutura levando em conta a homogeneidade da forma e tamanho de partículas o tamanho de grãos e o estado de aglomeração.

Para tal análise as amostras sinterizadas, na forma de pastilhas, foram lixadas com lixas d'água números 220, 600, 1200 e 1500 e depois polidas com alumina de granulação 0,3 μm em politriz automática *Lapping & Polishing Machine – SBT*. Após polimento elas foram lavadas em acetona num banho de ultra-som e atacadas termicamente a 1000 °C durante 10 minutos, sofrendo um resfriamento rápido até à temperatura ambiente para revelação dos contornos de grão, então, as amostras foram revestidas com ouro. A análise da microestrutura foi feita num microscópio eletrônico de varredura *SM-300 TOPCON*.

2.11. Caracterização dielétrica e piezoelétrica

Para se fazer medidas dielétrica e piezoelétrica, as amostra, na forma de pastilhas, foram lixadas com lixas d'água números 220, 600, 1200 e 1500 até uma espessura de

aproximadamente um milímetro e para que superfície do material se tornasse eletricamente condutora uma fina camada de prata foi aplicada em ambas superfícies, formando assim os eletrodos. Após o recobrimento as pastilhas foram tratadas a 200°C por 1 hora para fixar a camada de prata depositada.

As caracterizações dielétricas foram realizadas em um analisador de impedâncias, *modelo 4192 Hewlett Packard*, que trabalhou na região de frequências entre 100Hz e 1MHz. Foram feitas medidas em diferentes frequências, em função da temperatura. O equipamento estava conectado a um microcomputador, responsável pela aquisição dos dados e cálculo das constantes dielétricas, no qual se programou as temperaturas nas quais se fariam as medidas, a taxa de aquecimento e a duração de cada patamar de leitura.

O programa forneceu os resultados, em função da temperatura, da constante dielétrica e da perda dielétrica em várias frequências. Das curvas obtidas, determinou-se a temperatura de Curie e a constante dielétrica máxima do material a 1 MHz.

O fator de acoplamento eletromecânico planar, K_p , foi determinado a partir das frequências de ressonância, F_r e anti-ressonância, f_a , medidas em um analisador de espectros, *3585A, Hewlett Packard*. Usou-se uma curva de calibração de K_p em função de $(f_a - f_r)/f_r$ para se obter os valores do fator de acoplamento planar. Nesse caso, as amostras foram, previamente, polarizadas, o que foi feito colocando as pastilhas metalizadas em um banho de óleo de silicone, sob uma temperatura de aproximadamente 120°C e aplicando um campo elétrico de aproximadamente 4000V, durante uma hora sob aquecimento, mantendo o campo por mais 30 min sem aquecimento. A fonte utilizada foi um amplificador de alta voltagem ($\pm 4000V$) da *Radiant Technology, Inc.*

A determinação do parâmetro piezoelétrico, d_{33} , foi realizado num aparelho da *Pennebaker 8000 Piezo d_{33} Tester da American Piezo Ceramics, Inc.*, que depois de calibrado com amostras piezoelétricas padrão, fornece diretamente a leitura do parâmetro.

A obtenção do campo coercivo, E_c , e da polarização remanescente, P_r , foi feita a partir da curva de histerese do material. A amostra foi colocada no mesmo banho de óleo da polarização. O equipamento utilizado foi o mesmo da *Radiant Technology, Inc.* acoplado a um circuito de capacitores ligados à amostra.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

3.1. Caracterização física dos pós de PZT.

Todas as composições preparadas, de PZT cristalino (pós), foram caracterizadas por DRX, IV e medida da área superficial pelo método BET.

3.1.1. Difração de raio X.

Na figura 12 observam-se os difratogramas de raios X dos pós de PZT puro e dopado, calcinados a 700°C por 3 horas. A condição de calcinação utilizada possibilitou a formação da fase pura de PZT, sem fases secundárias detectáveis e com cristalinidade adequada, notada pela largura estreita dos picos.

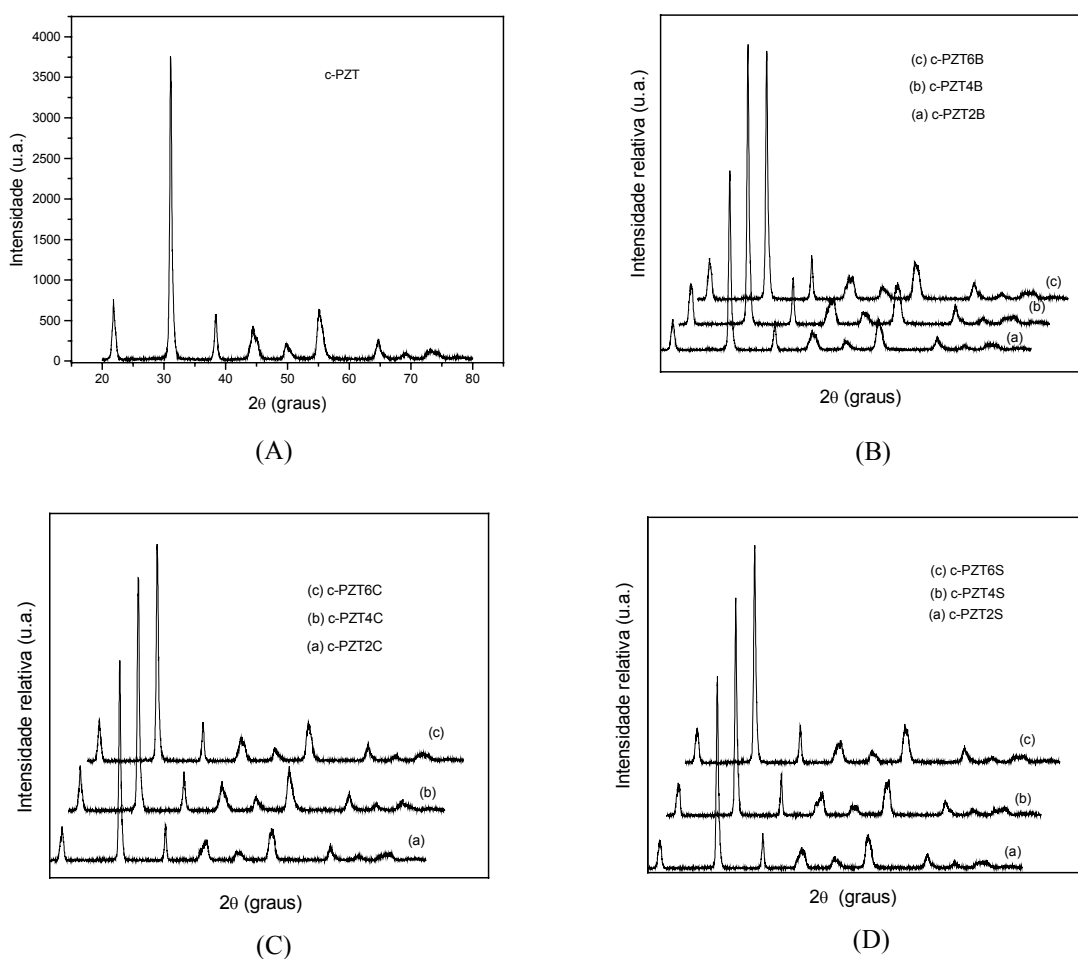


Figura 12 – DRX dos pós de PZT cristalinos, calcinados a 700 °C por 3 horas: A) PZT puro, B) PZT dopado com Bário, C) PZT dopado com cálcio e D) PZT dopado com estrôncio.

Nos difratogramas apresentados não é possível visualizar, individualmente, picos de difração das fases tetragonal e romboédrica devido à sobreposição dos mesmos. Na figura 13 é possível verificar a existência de extrema sobreposição dos picos das fases tetragonal e romboédrica. Em torno de $2\theta = 45^\circ$ ficam mais visíveis os planos de ambas as fases.

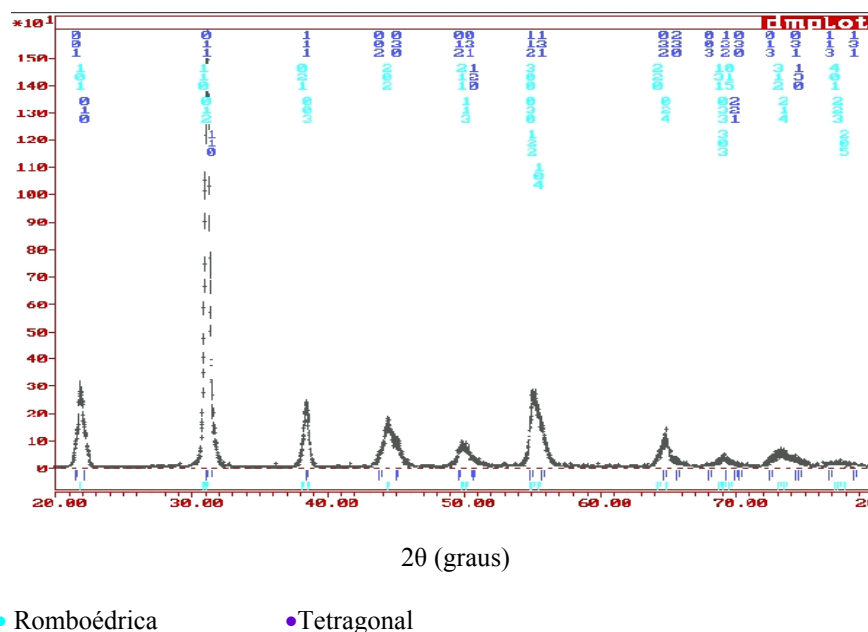


Figura 13 – DRX da amostra c-PZT2C com identificação dos picos de difração das fases, tetragonal e romboédrica.

3.1.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

A análise por espectroscopia na região do infravermelho tem por objetivo verificar a presença de material orgânico, principalmente carbonatos, que são formados durante a queima da resina polimérica. É muito importante que o pó cerâmico esteja livre de qualquer resíduo orgânico para que durante o processo de sinterização não haja a formação de poros resultantes da liberação de gases durante a decomposição desse material. Na figura 14 têm-se os espectros na região do IV para os pós de PZT calcinados a $700^\circ\text{C}/3\text{h}$, onde se observa uma banda larga na região de 3000 a 3500 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O-H da água. A presença dessa banda nos espectros de IV é devido à absorção de água na superfície das

partículas após a calcinação ou pode ser também água absorvida pelo KBr utilizado na execução das análises. Verifica-se também que durante a queima do material orgânico houve uma formação muito pequena de carbonatos uma vez que as bandas associadas a estiramentos C-O que se encontram na região de 1400 a 1500 cm^{-1} apresentam intensidade muito discreta.

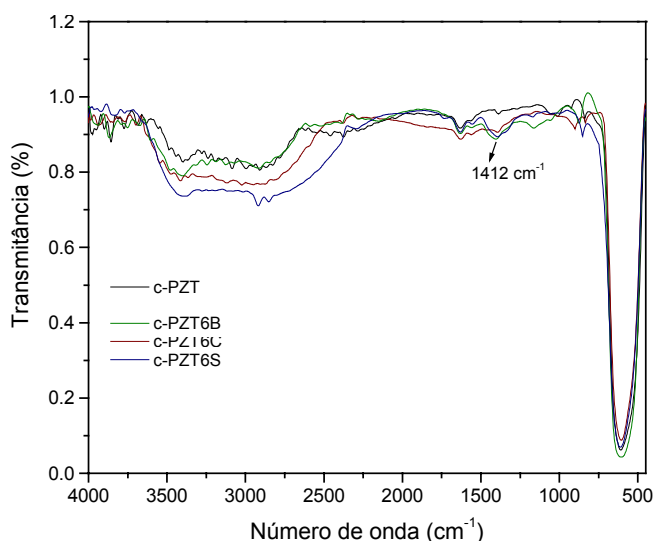


Figura 14 – Espectros na região do IV para os pós de PZT calcinados a 700°C por 3h nas composições puro e dopado com o acréscimo 0,6mol% dos dopantes utilizados.

Para o PZT puro, praticamente não se observa formação de carbonatos. A banda mais intensa na região de 600 cm^{-1} refere-se à ligação metal – oxigênio da estrutura do PZT.

Não foram observadas diferenças significativas nos espectros de IV para as demais composições.

3.1.3. Medida de área superficial.

Na tabela 4 têm-se as medidas das áreas superficiais dos pós de PZT, nas diferentes composições em que foram preparados. Observa-se que as amostras dopadas com Sr apresentaram os menores valores. Este resultado já era esperado, pois durante o processo de calcinação, a saída de material orgânico das composições com estrôncio só aconteceu a temperaturas mais elevadas que para as demais composições, gerando assim um super

aquecimento em determinados pontos e conseqüentemente a formação de aglomerados mais fortes. As composições preparadas com bário, desde o início do processo de queima da resina, apresentaram facilidade bem maior de serem trituradas em almofariz, formando assim um pó mais fino e com facilidade para liberar o material orgânico. Os valores de áreas superficiais podem variar dependendo da composição do PZT, tempo e modelo do equipamento utilizado na moagem, tempo de moagem, etc.

Tabela 4 – Medidas das áreas superficiais dos pós de PZT calcinados a 700°C/3h

Amostras	Área superficial (m ² /g)
c-PZT	4,11
c-PZT2B	5,46
c-PZT4B	4,14
c-PZT6B	5,55
c-PZT2C	3,91
c-PZT4C	3,14
c-PZT6C	3,27
c-PZT2S	2,65
c-PZT4S	2,77
c-PZT6S	2,93

Bastos (25) obteve pós de PZT com áreas variando de 1,3 a 7,4, Thomas (26) obteve com área de 2,7 e Randall (18) com área de 16,3 m²/g.

Conforme Thomas (26), os pós obtidos por rotas químicas são mais finos e reativos favorecendo a densificação à temperaturas mais baixas (~900 °C), porém uma sinterização a baixas temperaturas leva à formação de grãos menores.

3.2. Sinterização das amostras.

Foram feitas curvas de dilatometria para verificar qual seria a melhor temperatura de sinterização das amostras. Analisando a figura 15, observa-se que as temperaturas onde ocorrem as maiores taxas de retração linear estão entre 1050 e 1100°C, sendo assim, as amostras foram sinterizadas a 1100°C para garantir a densificação e o crescimento de grãos.

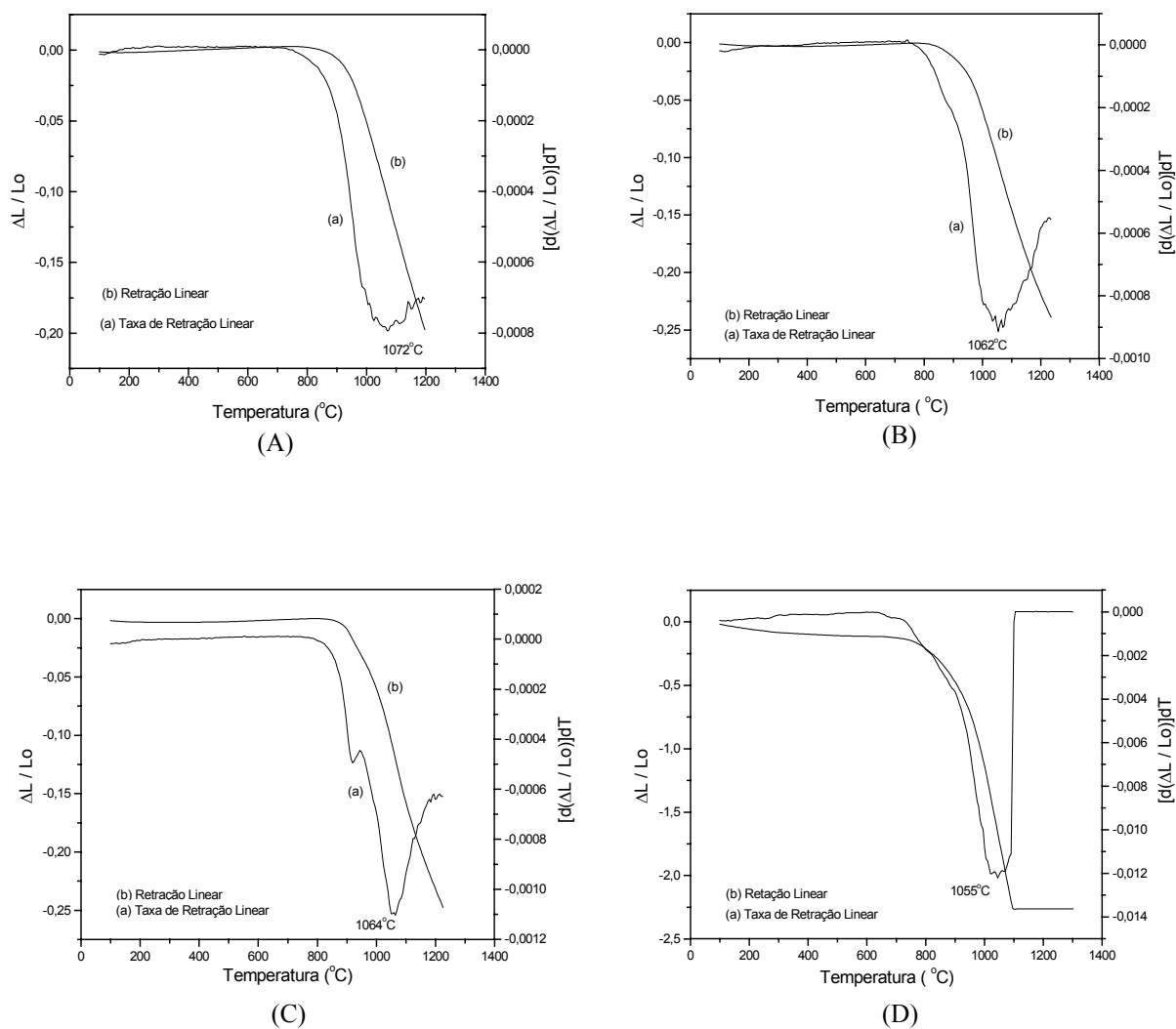


Figura 15 – Dados obtidos por ensaio de dilatometria para as amostras: A) c-PZT, B) c-PZT6S, C) c-PZT6C e C) c-PZT6B

Atmosfera: oxigênio

Taxa de aquecimento: 10C/min.

3.3. Medidas de densidade.

Os valores das densidades das amostras sinterizadas estão apresentados na tabela 5. Observa-se que são valores próximos sendo que as composições de PZT dopado com cálcio e dopado com estrôncio apresentaram melhores resultados de densificação. A perda de massa também foi baixa. O PZT puro apresenta a menor densidade e a maior perda de massa.

A perda de massa ocorre durante a sinterização devido a volatilização de PbO, no caso das amostras dopadas houve a substituição das vacâncias de Pb pelos respectivos cátions que foram adicionados como dopantes, minimizando assim a perda de massa e conseqüentemente aumentando a densificação. Gasparoto (27) verificou que o Ba substitui o Pb na rede do PZT em concentração maior do que a que foi utilizada nesse trabalho. Verificou que, para concentrações acima de 5mol % há segregação de PbO no contorno de grão, observou também a formação crescente de carbonato de bário em função do aumento da concentração de Ba. Rama (28) também verificou a substituição do Pb na rede cristalina por Ba e por Sr e Beitollahi (29) observou substituição do Pb por Ca.

O cálculo das densidades percentuais foi feito tomando como base o valor da densidade teórica do PZT puro, $8,0 \text{ g/cm}^3$

Tabela 5 – Densidade das amostras de PZT, a verde e após sinterização.

Amostras	Densidade a verde		Densidade após sinterização		Perda de massa (%)
	(g/cm^3)	(%)	(g/cm^3)	(%)	
c-PZT	4,54	56,8	7,60	95,0	1,35
c-PZT2B	4,49	56,1	7,72	96,6	0,74
c-PZT4B	4,38	54,7	7,65	95,6	0,57
c-PZT6B	4,30	53,8	7,67	95,8	0,82
c-PZT2C	4,52	56,5	7,80	97,6	0,06
c-PZT4C	4,49	56,1	7,80	97,6	0,43
c-PZT6C	4,68	58,6	7,82	97,7	0,68
c-PZT2S	4,63	57,9	7,77	97,1	0,19
c-PZT4S	4,77	59,6	7,78	97,5	0,08
c-PZT6S	4,50	56,8	7,82	97,7	0,53

3.4. Caracterização da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Analisando as micrografias abaixo, Figura 16, é possível observar a formação de uma estrutura com distribuição de tamanho de grãos heterogênea. Verifica-se também que a composição c-PZT apresenta maior porosidade que as amostras dopadas. Esse resultado já havia sido verificado no cálculo das densidades relativas, onde o PZT puro apresentou o menor valor. As amostras de PZT dopado com bário são as que tiveram um maior crescimento de grãos, já as amostras dopadas com cálcio e com estrôncio apresentam grãos menores e distribuição mais regular de tamanho. Pontes (30) comenta que a substituição do Pb pelo Ca diminui a distorção tetragonal e retarda o crescimento de grãos. Cerqueira (4) verificou que a adição de Ca ao PZT melhora a densificação, verificou também que a microestrutura do PZT puro apresenta grãos maiores e uma distribuição de tamanho de grãos menos homogênea que o PZT dopado com cálcio. Nasar (5) analisando a microestrutura do PZT dopado com Ba verificou uma diminuição da porosidade em função do aumento da concentração de Ba e Gasparotto (27) verificou que para uma adição de até 3mol % de Ba não há variação no tamanho médio de grãos, em relação ao PZT puro.

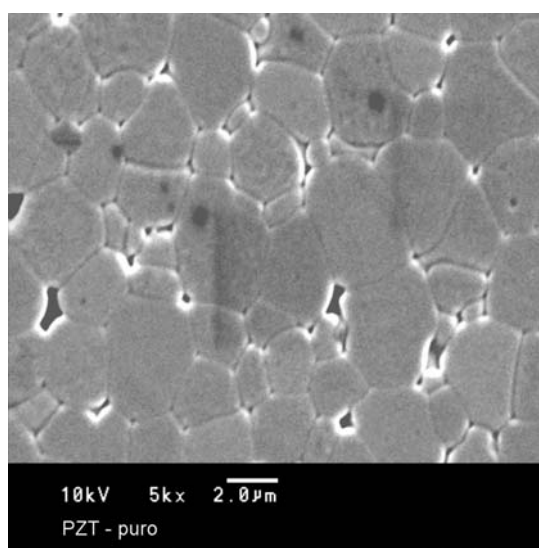


Figura 16 – Micrografia do sistema PZT puro, sinterizado a 1100°C durante 3 horas.

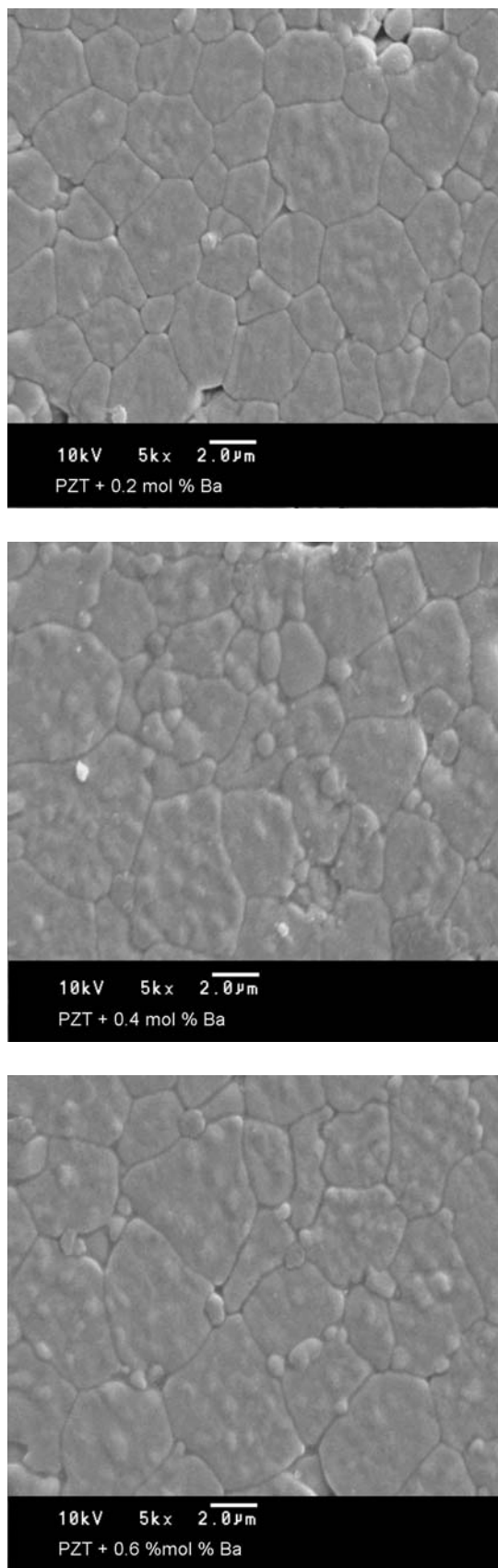


Figura 16 a – Micrografias do sistema PZT dopado com bário, sinterizado a 1100°C durante 3 horas.

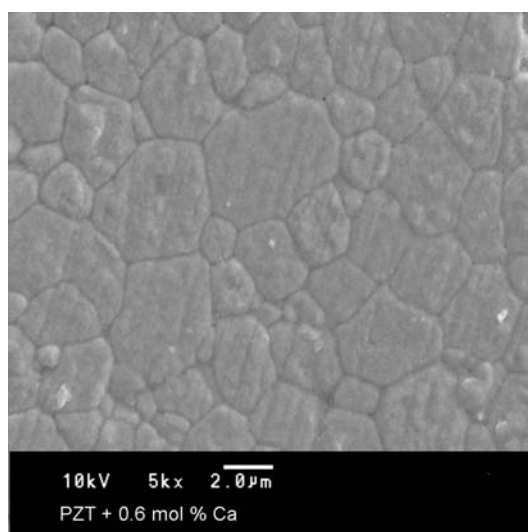
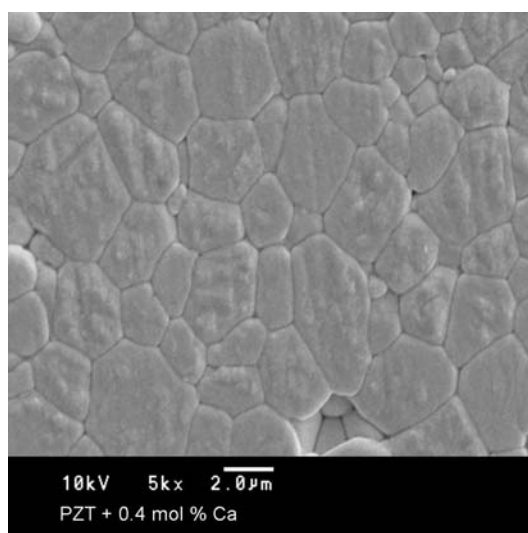
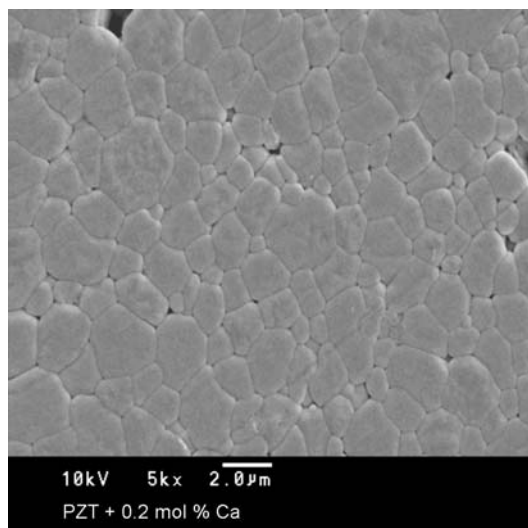


Figura 16 b – Micrografia do sistema PZT dopado com Cálcio, sinterizado a 1100°C durante 3 horas.

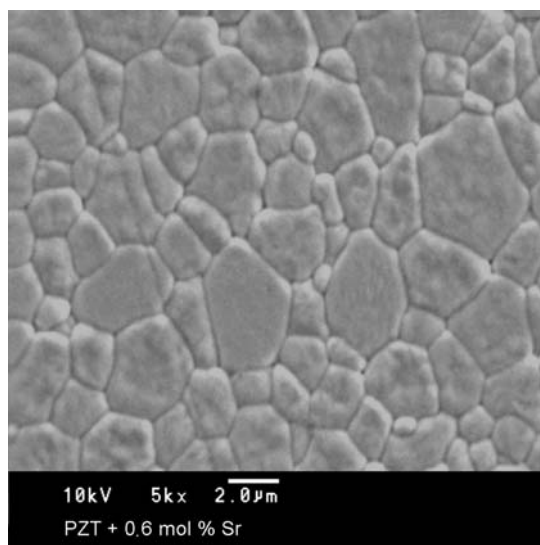
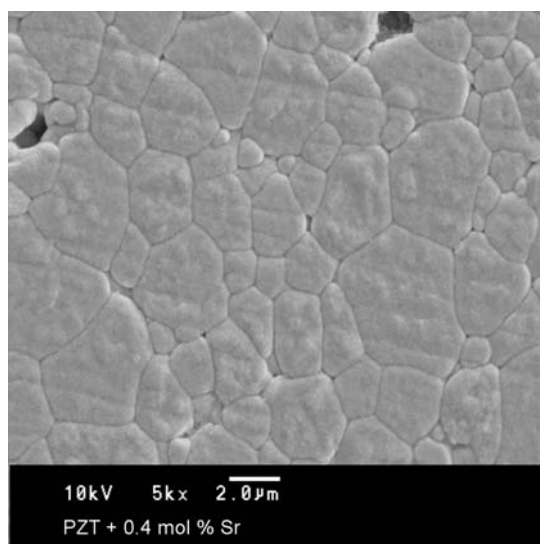
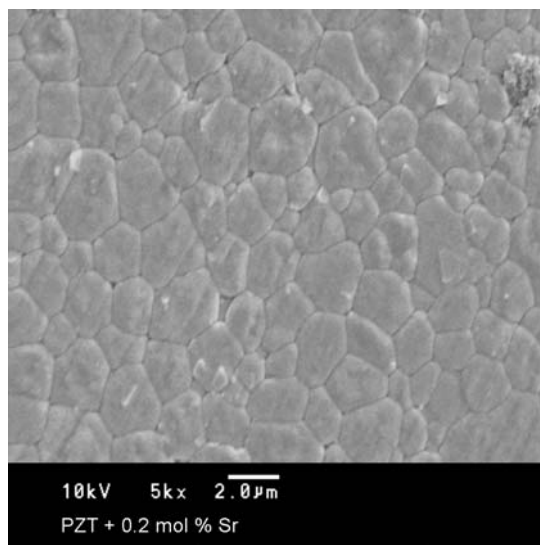


Figura 16 c – Micrografias do sistema PZT dopado com estrôncio, sinterizado a 1100°C durante 3 horas.

A composição c-PZT2C foi a que apresentou menor crescimento de grãos e distribuição mais homogênea de tamanho de grãos. No geral as amostras estão compactas e com baixa porosidade sendo assim se torna mais fácil o processo de polarização e a execução das medidas piezoelétricas.

Conforme Haertling (11), Cerâmicas piezoelétricas, normalmente, possuem tamanho de grãos que variam de 2 a 6 μm e a uniformidade de tamanho de grãos é desejável dependendo do tipo de aplicação que terá o material.

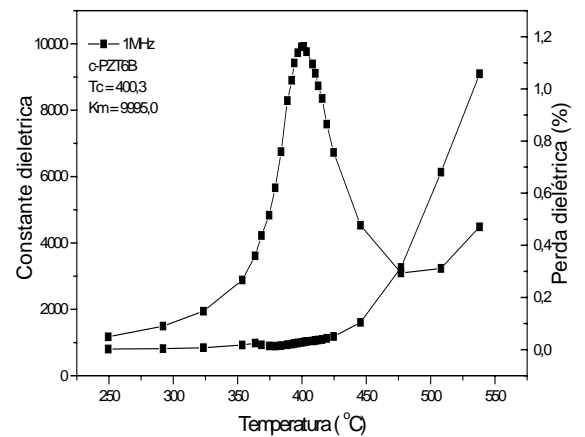
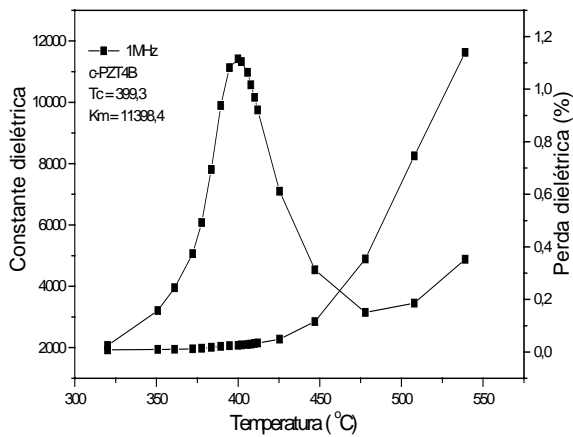
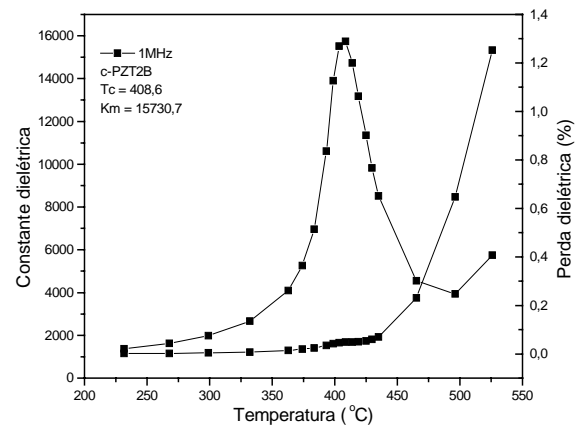
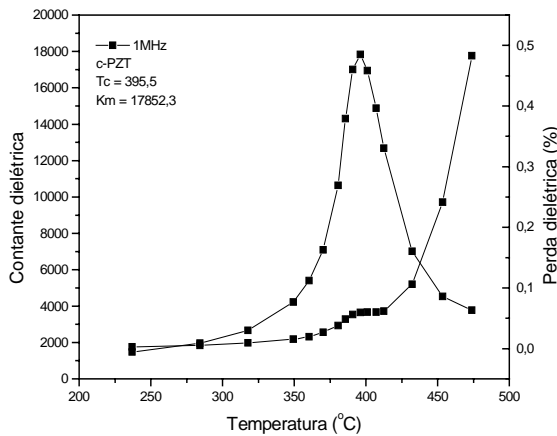
3.5. Caracterização dielétrica, piezoelétrica e eletromecânica.

3.5.1. Constante dielétrica máxima e temperatura de Curie.

Na Figura 17, tem-se a caracterização dielétrica para todas as composições de PZT. Os resultados de temperatura de Curie (T_c), constante dielétrica máxima (K_m) e perda dielétrica, encontram-se agrupados na Tabela 6. Analisando os resultados obtidos observa-se que os valores de T_c , para as composições dopadas são muito próximos, mas superiores ao do PZT puro, exceto para a concentração de 0,6 mol% de estrôncio que apresenta uma pequena diminuição em relação ao PZT puro. Bedoya (31), verificou, por refinamento de Rietveld, que a perda de PbO por volatilização provoca vacâncias de Pb^{2+} na fase tetragonal (PbTiO_3) do PZT e Pontes, (30) verificou que quando Sr substitui o Pb na rede do PbTiO_3 , há uma mudança gradativa da estrutura tetragonal para cúbica, o que leva a uma diminuição na T_c . Todas as composições apresentam altos valores de constante dielétrica e uma perda dielétrica muito baixa, sendo que o maior valor de constante dielétrica máxima foi para a composição c-PZT6C. Valores altos de constante dielétrica são importantes, pois significa uma capacitância alta também e conseqüentemente um tamanho menor de dispositivo. Um bom dielétrico precisa ter uma rigidez dielétrica alta e uma perda dielétrica baixa. Conforme Haertling (11), materiais com constante dielétrica alta são muito usados como capacitores em componentes

eletrônicos e valores altos de temperatura de Curie permitem uma temperatura mais alta de processamento durante a fabricação do dispositivo.

Os materiais ferroelétricos são, em geral, caracterizados por constante dielétrica mais alta (200 – 10000) que os paraelétricos (5 – 100), baixa perda dielétrica (0,1 – 7 %) e alta resistividade elétrica.



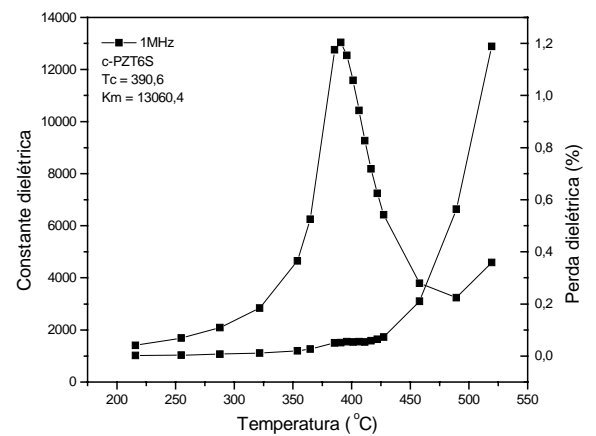
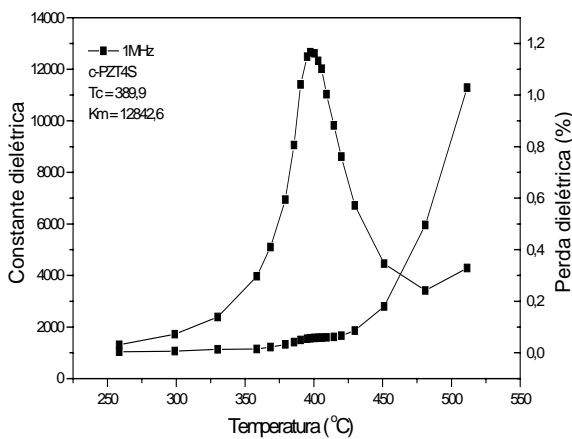
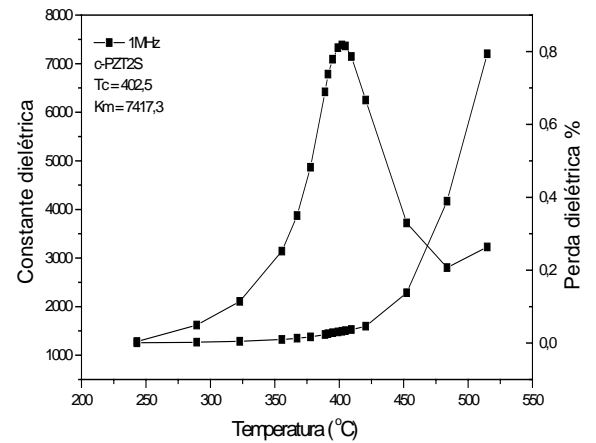
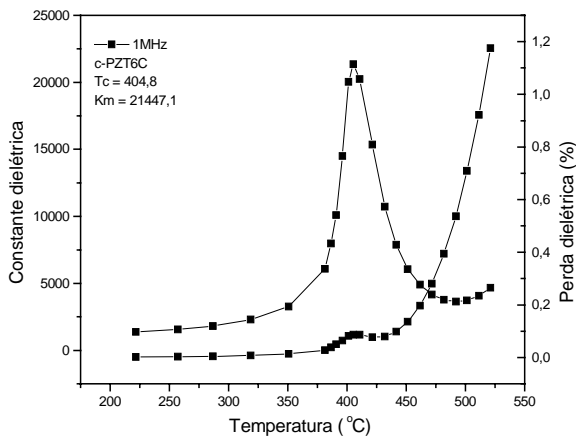
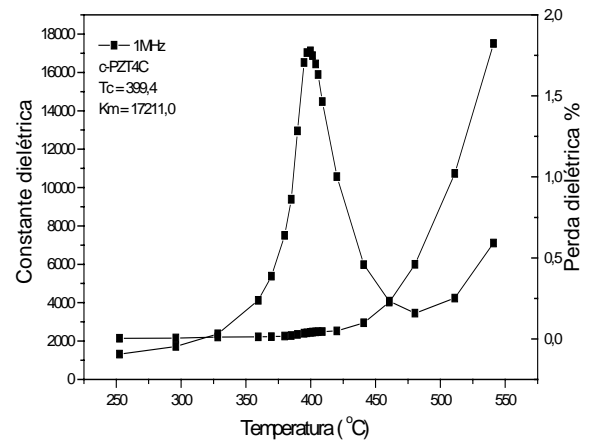
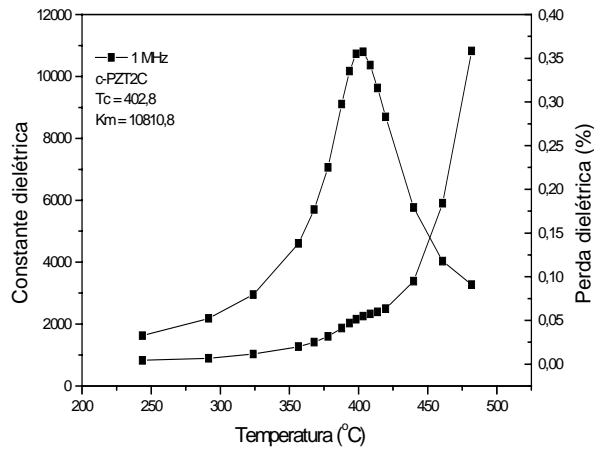


Figura 17 – Caracterização dielétrica das amostras de PZT sinterizadas a 1100 °C por 3 horas.

Tabela 6 – Medidas dielétricas para as composições de PZT sinterizado.

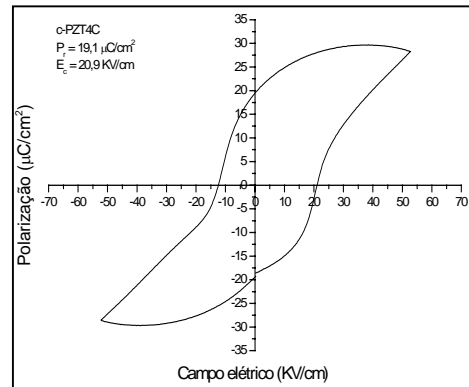
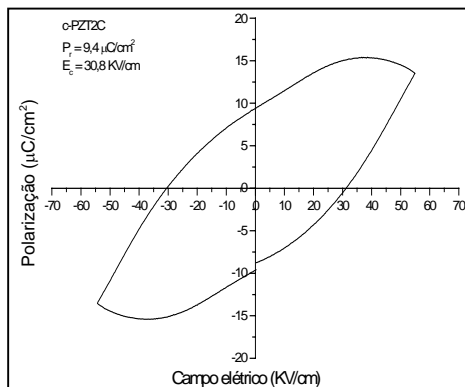
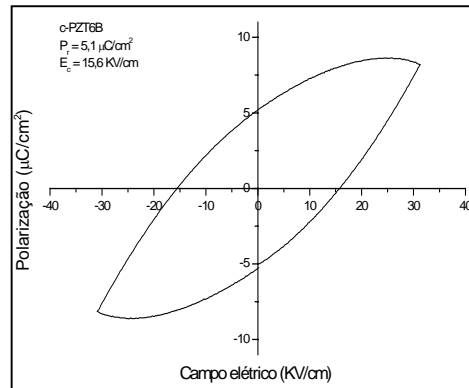
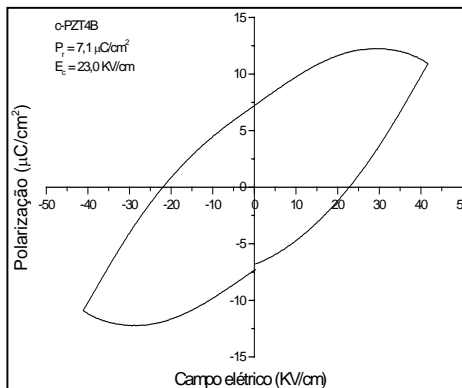
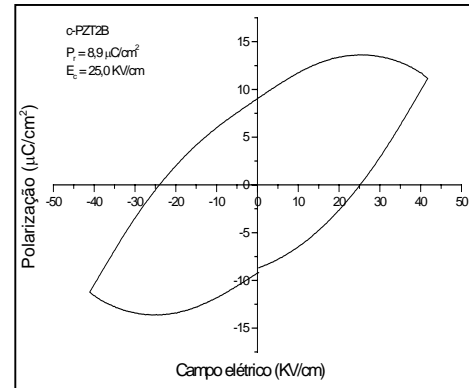
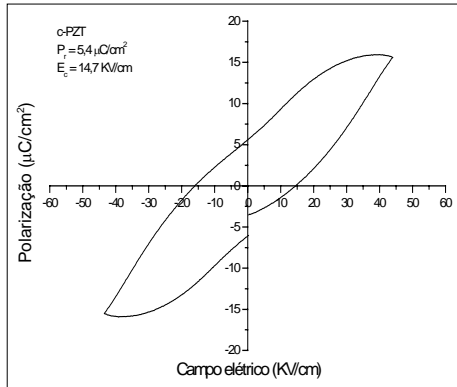
Composições	K_m (1MHz)	T_c	Perda dielétrica (%)
c-PZT	17852	395,5	0,06
c-PZT2B	15730	408,6	0,04
c-PZT4B	11398	399,3	0,03
c-PZT6B	9995	400,3	0,03
c-PZT2C	10810	402,8	0,05
c-PZT4C	17211	399,4	0,04
c-PZT6C	21447	404,8	0,08
c-PZT2S	7417	402,5	0,03
c-PZT4S	12842	398,9	0,05
c-PZT6S	13060	390,6	0,05

3.5.2. Curvas de histerese ferroelétrica

De acordo com Haertling (11), a curva de histerese (polarização versus campo elétrico) é uma das medidas mais importante que pode ser feita para analisar o comportamento elétrico de uma cerâmica ferroelétrica. Uma grande quantidade de informações pode ser retirada da curva de histerese, por ex: uma curva não linear, com polarização remanescente alta e baixo campo coercivo revela que o material tem memória ferroelétrica. Uma alta polarização remanescente está relacionada com alta polarização interna, acoplamento eletromecânico e atividade eletroóptica. Para determinados materiais o campo coercivo serve como indicativo do tamanho de grãos (ex: valores de E_c mais baixos significam tamanho de grãos maiores e vice-versa). Curvas com forma quadrada, normalmente indicam uma melhor homogeneidade e uniformidade de tamanho de grãos. Uma curva centrada simetricamente em torno do ponto zero voltagem indica a presença de carga espacial interna, etc.

A polarização remanescente que a maioria dos ferroelétricos contendo Pb atinge varia de 30 a 40 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, contudo, o campo coercivo varia enormemente, de 2 a 125 KV/cm, dependendo do tipo de dopante e modificador de rede adicionado.

Foram feitas medidas de histerese ferroelétrica, Figura 18, para todas as composições de PZT.



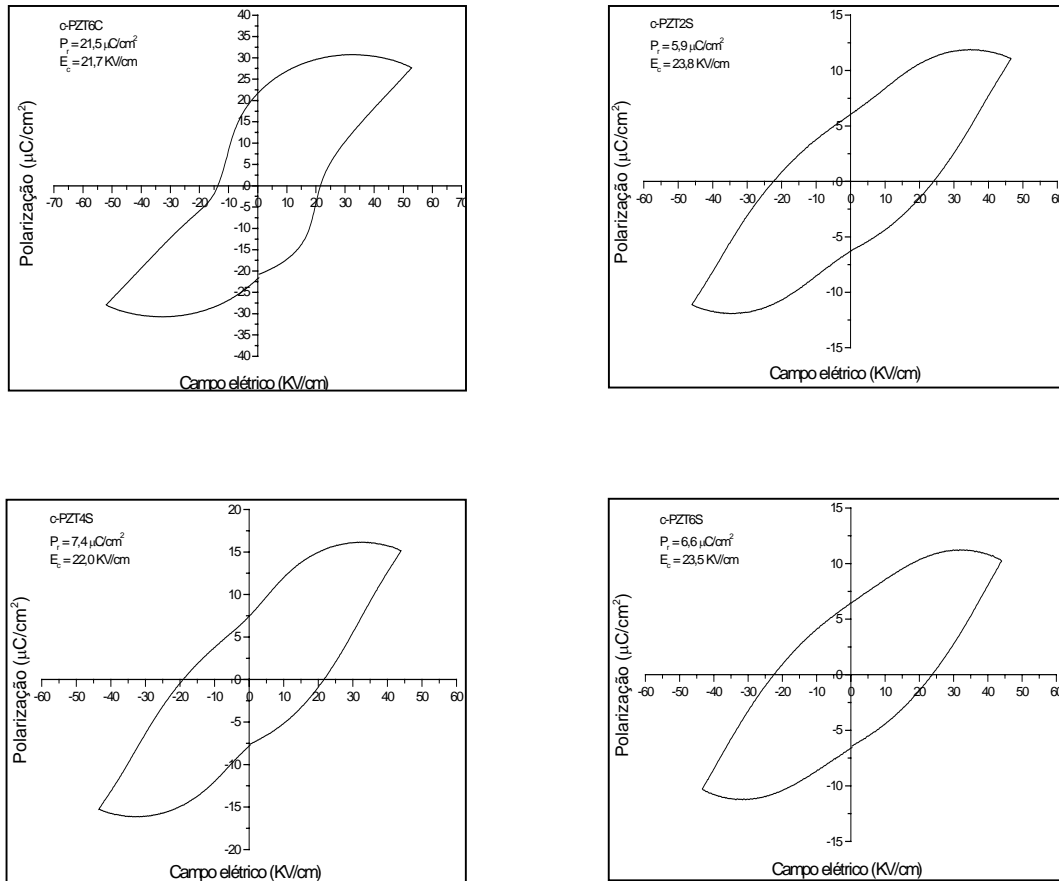


Figura 18 – Histerese ferroelétrica para as amostras de PZT sinterizadas a 1100 °C

Na Tabela 7, encontram-se os valores de polarização remanescente (P_r) e campo coercivo (E_c) obtidos com a aplicação de um campo elétrico de $\sim 5000V$. É possível verificar que a composição c-PZT apresentou o menor valor de E_c e também uma baixa polarização remanescente. O acréscimo dos dopantes, de maneira geral, provocou um aumento da P_r e do E_c em relação ao PZT puro. No caso das amostras dopadas com íons bário, verifica-se uma diminuição da P_r e do E_c com o aumento da concentração do dopante. Nasar, (5) verificou aumento da P_r e diminuição do E_c e atribuiu esse resultado a uma diminuição na estabilidade energética das estruturas do PZT devido à presença do íon Ba^{2+} , o que levaria a um aumento dos deslocamentos dos átomos de Zr^{4+} e Ti^{4+} , tornando a estrutura facilmente polarizável.

Conforme Haertling (11), o campo coercivo está relacionado com o tamanho de grãos. Grãos menores, geralmente levam a um aumento do campo coercivo. As amostras dopadas

com íons cálcio apresentaram menor crescimento de grãos e valores maiores de campo coercivo, sendo o maior valor de E_c para a amostra c-PZT2C, que foi a que apresentou menor crescimento de grãos. Observou-se também um aumento da P_r e uma diminuição do E_c com o aumento da concentração do dopante. Cerqueira (4), também verificou o mesmo resultado e concluiu que isto pode ser atribuído a uma desestabilização da rede com aumento de sua energia vibracional, diminuindo assim, a energia necessária para inverter os dipolos dos domínios ferroelétricos. Esse efeito é observado para baixas concentrações de cálcio, pois, para grandes quantidades haveria a formação da fase CaTiO_3 , que segundo Zhao-Xu, (22), não é ferroelétrica. As amostras dopadas com íons cálcio apresentaram os maiores valores P_r .

Para as amostras dopadas com íons estrôncio observou-se um maior valor de P_r e um menor valor de E_c para a amostra dopada com 0,4 mol % de Sr^{2+} , para as concentrações de 0,2 e 0,6 mol % obteve-se uma polarização menor para um campo coercivo maior.

Tabela 7 - Resultados de P_r e E_c para as amostras de PZT

Composições	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (KV/cm)
c-PZT	5,4	14,7
c-PZT2B	8,9	25,0
c-PZT4B	7,1	23,0
c-PZT6B	5,1	15,6
c-PZT2C	9,4	30,8
c-PZT4C	19,1	20,9
c-PZT6C	21,5	21,7
c-PZT2S	5,9	23,8
c-PZT4S	7,4	21,0
c-PZT6S	6,6	23,5

3.5.3. Fator de acoplamento eletromecânico planar (K_p) e Constante piezoelétrica de carga (d_{33})

Na tabela 8 são apresentados os valores de K_p e d_{33} de todas as composições de PZT onde é possível verificar que todas as amostras dopadas apresentam valores de d_{33} maiores que o PZT puro, o que não acontece no caso do K_p . Em relação ao PZT puro, as amostras dopadas com Ba apresentaram uma diminuição do valor de K_p com o aumento da concentração do dopante, este resultado está de acordo com o verificado por Nasar (5). As amostras dopadas com cálcio apresentam os maiores valores de d_{33} e de k_p , sendo que estes aumentam com o aumento da concentração do dopante. Cerqueira (4) verificou o mesmo resultado. O PZT dopado com estrôncio apresenta valor maior de K_p , em relação ao PZT puro, somente para a concentração de 0,4 mol %. Conforme verificado na tabela 7, obteve-se também uma maior P_r e um menor valor de E_c para esta concentração de estrôncio.

Tabela 8 - Valores de K_p e d_{33} de todas as composições de PZT

Composição	K_p	d_{33} ($\mu\text{C/N}$)
c-PZT	0,32	163
c-PZT2B	0,32	230
c-PZT4B	0,30	227
c-PZT6B	0,26	219
c-PZT2C	0,43	361
c-PZT4C	0,47	397
c-PZT6C	0,50	420
c-PZT2S	0,30	235
c-PZT4S	0,43	289
c-PZT6S	0,21	220

Os resultados encontrados na literatura referentes às constantes dielétricas e piezoelétricas do PZT apresentam variações de valores, pois dependem de uma série de fatores tais como: rota de síntese do material, composição, modelo de equipamentos utilizados na execução das medidas, intensidade do campo elétrico aplicado para polarização, etc. Bedoya (31), por ex, verificou que é necessário um campo de 20 KV/cm para induzir a orientação de aproximadamente 67 % dos domínios ferroelétricos do PZT 53/47 dopado com 6 mol% de íons Sr^{2+} .

Na tabela 9 contem, a título de comparação, alguns valores de constantes dielétricas e piezoelétricas encontrados na literatura para diferentes composições de PZT.

Tabela 9 – Valores de constantes dielétricas e piezoelétricas obtidos da literatura.

Composição/ Referência	Densidade g/cm^3	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	Temp. Sinterização ($^{\circ}\text{C}$)	Constante Dielétrica	K_p	d_{33} $\mu\text{C/N}$	P_r $\mu\text{C/cm}^2$
PZT puro							
4	5,2	----	1150	----	0,280	----	3,15
18	7,6	386	1000	730	0,520	220	----
26	7,6	350	1000	----	----	----	----
27	7,5	360	1100	10000	0,440	285	12,8
28	----	355	900	8483	0,280	----	----
PZT + Ba							
5	7,4	----	1150	----	0,400	----	7,5
27	7,5	388	1100	6052	0,370	230	11,6
28	----	325	950	8227	----	----	----
PZT + Ca							
4	7,9	----	1150	----	0,520	----	8,65
29	7,8	300	1200	10000	----	----	15,0
PZT + Sr							
11	7,5	328	----	1300	0,580	289	----
18	----	328	1000	1300	0,580	289	----
28	----	300	950	8335	----	----	----

A maioria dos resultados obtidos encontra-se dentro do que foi observado na literatura, contudo, devido a essa variedade de resultados, a discussão que foi apresentada foi feita mais em termos qualitativos que quantitativos.

4. CONCLUSÕES.

O Método Pechini possibilitou a obtenção de pós de PZT reativos e com estrutura cristalina definida na temperatura de 700 °C.

Os íons dopantes alteraram a estrutura cristalina e a estabilidade da célula unitária, pois foram observadas alterações nas propriedades piezoelétricas, dielétricas e ferroelétricas do PZT.

De forma geral, nas concentrações utilizadas, o uso dos dopantes contribuíram para uma maior densificação e facilitam a polarização do material. Em relação ao PZT puro, obteve-se melhores propriedades ferroelétricas, dielétricas e piezoelétricas para a maioria das composições dopadas.

O PZT dopado com íons cálcio, nas concentrações utilizadas, foi o que apresentou melhores resultados, em todas as propriedades analisadas.

5. REFERÊNCIAS.

- 1 ARAUJO, E. B.; EIRAS, J. A. Caracterização estrutural, dielétrica e ferroelétrica de filmes finos de PZT. **Cerâmica**, v. 45, p. 292-293, 1999.
- 2 WANG, X.; MURAKAMI, K.; SUJIYAMA, O.; KANEKO, S. Piezoelectric properties, densification behavior and microstructural evolution of low temperature sintered PZT ceramics with sintering aids. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 1367-1370, 2001.
- 3 CHEM, H. M.; LEE, J. Y. M. Electron trapping process in ferroelectric lead zirconate titanate thin film capacitors. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 3, p. 309-311, 1998.
- 4 CERQUEIRA, M.; NASAR, R. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; BELTÁN, A.; LLUSAR, R.; ANDRÉS, J. Piezoelectric behavior of PZT doped with calcium: a combined experimental and theoretical study. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 2381-2386, 1996.
- 5 NASAR, R. S.; CERQUEIRA, M.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; BELTÁN, A.; ANDRÉS, J. Experimental and theoretical study on the piezoelectric behavior of barium doped PZT. **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 3659-3667, 1999.
- 6 PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**, US Patent n.º. 3330697, 1967.
- 7 SETTER, N.; WASER, R. Electroceramic materials. **Acta Materialia**, v. 48, p. 151-178, 1999.
- 8 VARELA, J. A.; LONGO, E. Princípios de sinterização em estado sólido - parte I: modelos teóricos. **Cerâmica**, v. 30, n. 172, p. 95-102, 1984.
- 9 CERANTEC AG. **Piezoceramics**: catalog. Ebersbach: Germany. 1997.
- 10 APC INTERNATIONAL. **Catalog n. 90-1015**: piezoelectric theory and applications. Disponível em: <<http://americanpiezo.com/piezo-theory/book.html>>. Acesso em 25 jun. 2004.
- 11 HAERTLING, G. H. Ferroelectric ceramics: history and technology. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 4, p. 797-818, 1999.
- 12 BUCHANAN, R. C. **Ceramic materials for electronics, processing, properties and applications**. New York: Marcel Dekker, 1986, p. 139-215.
- 13 JAFFE, B.; COOK, W. R.; JAFFE, H. **Piezoelectric ceramics**. London: Academic Press, 1971. p. 1-5.
- 14 WU, T.; TENG, C. Dielectric properties of modified PZT ceramics. **Solid State Physics**, v. 16, p. 2823-2832, 1983.
- 15 GOOGLE 2004. **Chapter 2 - characteristics of ferroelectric PZT ceramics**. Disponível em: <<http://www.irc.bham.ac.uk/theme3/fmg/Chapter2.pdf>>. Acesso em 08 jul. 2004.

16 MABUD, S. A. The morphotropic phase boundary in PZT solid solution. **Journal Applied Crystallography**, v. 13, p. 211-216, 1979.

17 ARI-GUR, P.; BENGUIGUI, L. X-ray study of the PZT solid solutions near the morphotropic phase transition. **Solid State Communications**, v. 15, n. 6, p. 1077-1079, 1974.

18 RANDALL, C. A.; NAMCHUL, K.; JOHN-PAUL, K.; WENWU, C.; THOMAS, R. S. Intrinsic and extrinsic size in fine-grained morphotropic-phase-boundary lead zirconate titanate ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 3, p. 677-688. 1998.

19 GALASSO, F. S. **Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds**. Oxford: Pergamom Press, 1969. p. 207.

20 ISUPOV, V. A. Properties of $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ piezoelectric ceramics and nature of their orientational dielectric polarization. **Soviet Physics-Solid State**, v. 10, n. 4, p. 989-991, 1968.

21 PONTES, F. M.; LEAL, S. H.; PIZANI, P. S.; SANTOS, M. R. M. C.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; LANCIOTTI JR, F.; BOSCHI, T. M.; VARELA, J. A. Structural phase evolution of strontium-doped lead titanate thin films prepared by the soft chemical technique. **Materials Research Society**, v. 18, n. 3, p. 659-663, 2003.

22 ZHAO-XU, C.; CHEN, Y.; YUAN-SHENG, J. Comparative study of perovskite compounds. 1. ATiO_3 (A = Ca, Sr, Ba and Pb) perovskites. **Journal Physics Chemistry B**, v. 106, p. 9986-9992, 2002.

23 SU, B.; PONTON, C. B.; BUTTON, T. W. Hydrothermal and electrophoretic deposition of lead zirconate titanate (PZT) films. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 1539-1542, 2001.

24 AZAROFF, F. V. **Elements of x-ray crystallography**. New York: McGraw Hill, 1968. p. 179.

25 BASTOS, C. M. R.; JAFELICCI JR, M.; VARELA, J. A.; ZAGHETTE, M. A. Preparation of PZT powders from citrates. **Ceramics Today – Tomorrow's Ceramics**, p. 1983-1990, 1991.

26 THOMAS, R. S.; PAPET, P.; KIM, S.; GYE-SONG, L. Conventionally prepared submicrometer lead-based perovskite powder by reactive calcination. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 7, p. 1862-1867, 1990.

27 GASPAROTTO, G.; SIMÕES, A. Z.; ZAGHETE, M. A.; PERAZOLLI, L.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Síntese e caracterização da cerâmica PZT dopada com íons bário. **Cerâmica**, v. 49, n. 310, p. 110-115, 2003.

28 RAMA MOHANA RAO, K.; PRASADA RAO, A. V.; KOMARNENI, S. Reative PZT precursor powder by coprecipitation. **Materials Letters**, v. 28, p. 463-467, 1996.

29 BEITOLLAHI, A. Effect of the addition of Ca^{2+} on the structure, microstructure and ferroelectric properties of $(\text{Pb}_{1-y}\text{Ca}_y)(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$ system with $y = 0.0, 0.02, 0.05$ and 0.1 . **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 1219-1339, 2003.

30 BEDOYA, C.; MULLER, C.; BAUDOUR, J. L.; MADIGOU, V.; ANNE, M.; ROUBIN, M. Sr-doped $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ceramic: structural study and field-induced reorientation of ferroelectric domains. **Materials Science and Engineering B**, v. 75, p. 43-52, 2000.

PARTE B

Análise de Materiais Desordenados Fotoluminescentes

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

1.1. Histórico.

O uso de materiais luminescentes é bastante comum no dia a dia de todas as pessoas, como por exemplos pode-se citar: lâmpadas fluorescentes, televisores, computadores, raios laser, aparelhos de raios X, etc... Em todos os exemplos citados, a parte principal desses equipamentos consiste em um material luminescente (1).

Existem vários termos relacionados à área de luminescência, tais como: catodoluminescência, eletroluminescência, fotoluminescência, entre outros.

A fotoluminescência (FL) é um caso de luminescência induzida por luz visível ou ultravioleta.

Em 1852, George Gabriel Stokes introduziu uma lei afirmando que a emissão fotoluminescente sempre ocorre em um comprimento de onda maior que o comprimento de onda absorvido. (2)

De acordo com Nassau (3), a luminescência é a emissão de luz que acontece quando um fóton de maior energia é absorvido e um fóton de menor energia é emitido sendo que o excesso de energia absorvida pelo sólido é transformado em energia vibracional da rede. Esse processo é chamado de “processo Stokes”. Existem exceções na qual a energia emitida é maior que a utilizada na excitação e esse processo é chamado de “conversão ascendente” (up conversion).

O fenômeno da luminescência vem sendo observado e estudado desde muitos anos e um grande avanço foi feito nessa área a partir dos meados do século XIX quando se iniciaram os

primeiros esforços para um tratamento científico dos fenômenos fotoluminescentes. Faraday (1845) estudou o efeito do campo magnético sobre a luz polarizada (4) e Maxwell (1862) estabeleceu uma relação entre fenômenos eletromagnéticos e a luz. Pode-se considerar que Faraday e Maxwell completaram a teoria “clássica” da luz, anterior à teoria quântica. (4, 5)

O aparecimento da mecânica quântica permitiu novos avanços no estudo da luminescência. A base da mecânica quântica começou com a descoberta do elétron por Thomson (1897) e com a teoria do quantum de energia de Planck (1900) (6) a partir daí Neumann (1932) desenvolveu uma base científica teórica firme sobre a mecânica quântica. (7)

Até 1930 o estudo da luminescência desenvolveu-se de forma lenta, quando então Jablonski desenvolveu através dos seus trabalhos os diagramas de níveis energéticos e estados metaestáveis para explicar as diferenças entre os processos de fluorescência e fosforescência. Em 1948 Pringshein publicou um livro mostrando o aumento das atividades e do interesse relacionado à FL. (8) Também em 1948 Kröger publica o livro “Some Aspects of the Luminescence of Solids” (9). A partir de 1950, além dos cientistas acadêmicos, as organizações industriais também se interessavam nas aplicações da FL. Essa interação ciência-tecnologia tem levado a uma série de desenvolvimentos tecnológicos relacionados à área da luminescência. Como exemplo pode-se citar: A invenção das lâmpadas fluorescentes em forma de tubo (1930), os equipamentos de tomografia computadorizada (1963), a televisão (1935), a TV a cores (1950) e a TV a laser (1990). Em referência ao laser, data de 1917, ano em que Einstein postulou a emissão estimulada de fótons, o conceito básico do laser. Em 1960 foi construído o primeiro laser ótico, de rubi.

A luminescência tem recebido diversas aplicações desde o surgimento dos fogos de artifício. Dentre essas aplicações podemos citar: tintas e pigmentos fluorescentes, monitores de computadores, dispositivos TFEL (Thin Film Electroluminescent Displays), tubos de neon, cintiladores, indicadores digitais, etc.

Nas áreas de ciências e tecnologia é muito grande o interesse em estudar compostos com propriedades ópticas, pois o desenvolvimento de materiais semicondutores com propriedades fotoluminescentes, eletroluminescentes ou com propriedades ópticas não lineares pode levar à criação de novos dispositivos óptico-eletrônicos com desempenho superior aos já existentes.

Sendo assim é justificável a importância dada ao estudo de diversos sistemas fotoluminescentes, dentre estes, destacam-se os íons moleculares formados por um íon de metal de transição, de alta carga, sem elétrons d coordenados por 4 ou 6 átomos de oxigênio, em arranjos tetraédrico ou octaédrico respectivamente, também chamados de complexos d^0 . Esses íons moleculares têm a designação geral $(MO_n)^{p-}$, onde n representa o número de átomos de oxigênio e p o módulo da carga global do complexo. Ex: $(TiO_4)^{4-}$, $(TiO_6)^{8-}$, $(ZrO_6)^{8-}$, $(NbO_4)^{3-}$, $(TiO_5)^{5-}$, $(WO_6)^{6-}$ etc.

As primeiras contribuições para o estudo desses complexos vêm do livro de Kröger (9) e de Blasse e Grabmaier (1). Esses compostos apresentam, em seu estado fundamental os orbitais $2p$ do oxigênio (orbitais cheios) e os orbitais do íon do metal de transição, d^0 (orbitais vazios) permitindo assim transições eletrônicas de orbitais $2p$ para orbitais d^0 . Os titanatos fazem parte dessa classe de compostos e sua propriedade fotoluminescente é bastante conhecida. As primeiras observações foram em materiais cristalinos e a baixas temperaturas, vários autores fizeram publicações nas quais observaram FL em titanatos cristalinos, à temperatura de nitrogênio líquido, sendo que muitos deles excitaram os materiais com uma energia acima da do “band Gap” e atribuíram essa emissão fotoluminescente à uma transição entre as bandas de Valência e de Condução (10-15)

Desde que Canham (16) observou, pela primeira vez, FL a temperatura ambiente em silício poroso, surgiu um grande interesse em estudar FL em outros materiais desordenados também, visando o desenvolvimento de novos dispositivos eletroluminescentes.

As propriedades ópticas de semicondutores amorfos são caracterizadas pela presença de uma cauda (chamada de Urbach edge) na curva de absorção óptica (fig. 1), a qual cai exponencialmente em direção a uma região espectral que normalmente é transparente em sólidos cristalinos (17,18). Essa cauda é atribuída à presença de estados eletrônicos localizados dentro da região do “gap”, próximo às bordas deste. Esse comportamento óptico é freqüentemente observado em vidros calcogenetos e em sólidos amorfos do grupo IV. Materiais com esta característica óptica podem apresentar propriedades tais como: fotoluminescência, eletroluminescência e fotocondutividade.

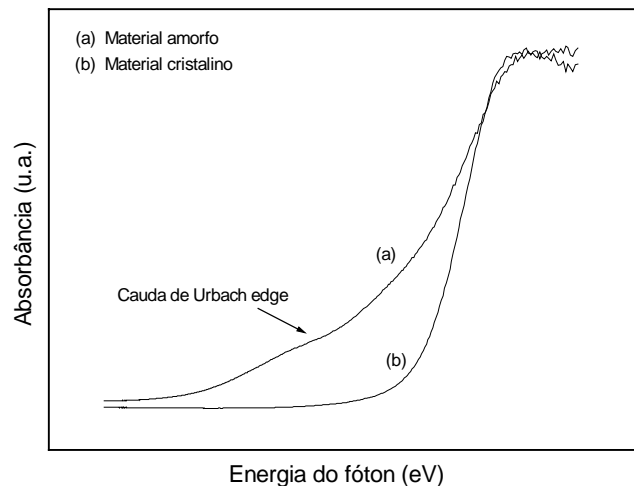


Figura 1 – Dependência espectral da absorbância para Semicondutores: (a) amorfo e (b) cristalino

Embora a propriedade fotoluminescente em titanatos seja bastante conhecida, somente recentemente ela foi identificada, à temperatura ambiente, em titanatos amorfos sintetizados a baixa temperatura, na forma de filmes finos e de pós. Um dos primeiros trabalhos que foi publicado, tratando de FL à temperatura ambiente, em titanatos amorfos é o de Pizani (19) no qual, foram preparados pós amorfos de titanato de bário (BaTiO_3), titanato de chumbo (PbTiO_3) e titanato de estrôncio (SrTiO_3) calcinados a $400^\circ\text{C}/4\text{h}$ e $400^\circ\text{C}/8\text{h}$. Tais amostras foram excitadas, em diferentes comprimentos de onda usando laser de íon argônio, para

medidas de FL. Observou-se que o comprimento de onda de emissão dependia do comprimento de onda de excitação e que a FL se tornava mais intensa com a diminuição do teor de carvão presente no material. Concluiu-se então, que ela poderia estar relacionada com a fase inorgânica desordenada da estrutura perovskita mas que seriam necessários vários estudos para explicar a origem dela, então Pontes (20) , preparou filmes finos amorfos de SrTiO_3 e observou, através do espectro Ti K-edge XANES, que os números de coordenação do Ti na estrutura eram 4,5 e 6 átomos de oxigênios, verificou então que o SrTiO_3 amorfo era formado por TiO_5 e TiO_6 . Dando continuidade ao estudo da origem da FL, à temperatura ambiente, em titanatos amorfos, Pontes (21), preparou pós de titanato de cálcio (CaTiO_3) nos estados, amorfo e cristalino, fez medidas de DRX, UV-vis., FL e Raman. Construiu um cluster da estrutura cristalina, contendo somente titânio hexa-coordenado (TiO_6) e outro da estrutura desordenada, contendo titânio penta-coordenado (TiO_5). Otimizou a geometria de ambas estruturas, usou cálculos moleculares para simular a variação da estrutura eletrônica quando TiO_6 passa para TiO_5 , calculou o gap óptico das duas estruturas, a densidade eletrônica de estados (DOS) e as cargas atômicas. Os resultados dos cálculos teóricos indicaram que a formação do grupo TiO_5 pelo deslocamento de um dos oxigênios pode introduzir níveis eletrônicos entre o orbital molecular ocupado de maior energia, definido como: HOMO (highest occupied molecular orbital) e o orbital molecular vazio de menor energia, definido como LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), sendo que esses níveis eletrônicos estão relacionados com a formação da cauda na curva espectral da absorvância. Verificou contudo, que a presença de outros defeitos existentes no material desordenado também pode formar níveis de energia localizados dentro da região do “gap” e atuarem como centros de absorção óptica, provocando modificações nas propriedades ópticas desses materiais. Concluiu então que a FL estaria associada a defeitos presentes na estrutura desordenada do material amorfo e que a emissão FL visível não poderia ser atribuída a uma transição direta Banda de Valência –

Banda de Condução, pois a energia utilizada na excitação ($488\text{nm} = 2,52\text{ eV}$) era menor que a do “band gap” do CaTiO_3 cristalino ($3,48\text{ eV}$). Então, Leite (22) preparou PbTiO_3 , amorfo e cristalino (pó), fez o mesmo estudo realizado por Pontes e também verificou que a presença do grupo TiO_5 na estrutura criava novos níveis de energia entre os orbitais moleculares HOMO e LUMO, diminuindo assim o valor do “gap” de energia entre as bandas de Valência e a de Condução. Concluiu que a FL está associada a defeitos na estrutura e que pode ser devido a uma recombinação radiativa “buraco – elétron” ($\text{Ti}^{3+} - \text{O}^-$) e que outros defeitos, além de oxigênios não ligados, também poderiam estar presentes no PbTiO_3 amorfo. A figura 2 é usada para representar o par “elétron – buraco”, onde o grupo contendo o titânio hexacoordenado, de maior densidade eletrônica, seria o “elétron” e o grupo, contendo o titânio penta-coordenado, de menor densidade eletrônica, seria o “buraco de elétron”.

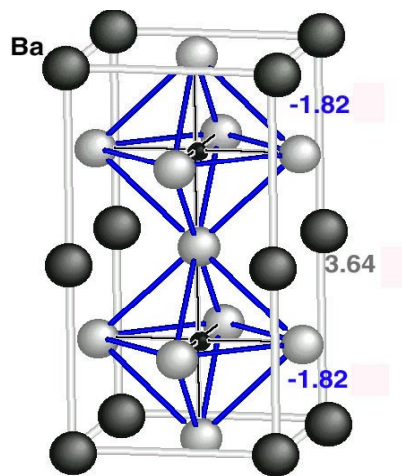


Figura 2(a) - Representação esquemática para o BaTiO_3 cristalino, contendo apenas titânio hexa-coordenado (TiO_6) na estrutura

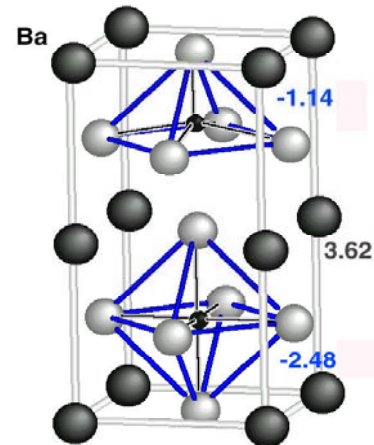


Figura 2(b) - Representação esquemática para o BaTiO_3 desordenado, contendo titânio penta e hexa-coordenado (TiO_5 e TiO_6) na estrutura

As emissões fotoluminescentes, na região de luz visível, representada na figura 3, compreendem uma faixa que vai de 380nm a 750 nm . Para comprimentos de onda acima de 750 nm tem-se a região do infravermelho e para comprimentos de onda abaixo de 380 nm tem-se a região do ultravioleta. Neste trabalho, analisou-se emissão fotoluminescente na região do visível.

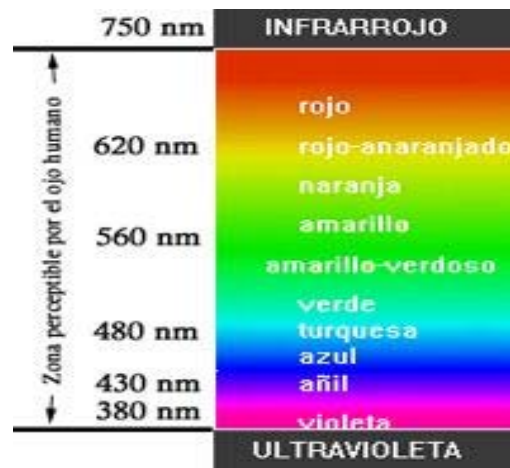


Figura 3 – Regiões do espectro de luz visível. (23)

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Determinação do band gap óptico

Conforme mostrados na figura 1, sólidos amorfos diferem dos sólidos cristalinos quanto à absorção de radiação na região do UV-Vis. Os materiais cristalinos apresentam uma transição direta, com um “gap” de energia bem definido e os materiais desordenados apresentam um deslocamento da curva de absorção para valores menores de energia associada a uma transição não uniforme, que pode ser verificada pela presença da cauda de Urbach. Conforme Wood and Tauc (17), a curva da absorção pode ser dividida em três regiões (figura 4) que podem ser descritas pelas seguintes equações:

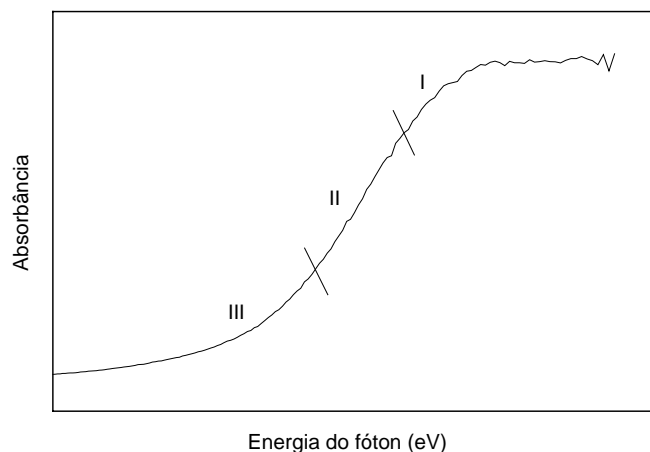


Figura 4 – As três principais regiões da curva de absorção em semicondutores amorfos.

$$\text{Região I: } h\nu\alpha \propto (h\nu - E_g^{\text{opt}})^2$$

$$\text{Região II: } \alpha \propto e^{h\nu/E_1}$$

$$\text{Região III: } \alpha \propto e^{h\nu/E_t}$$

Sendo: h a constante de Planck, ν a frequência da onda eletromagnética, E_g^{opt} a energia do gap óptico, α a absorção, E_1 é uma constante associada com a cauda de Urbach (a qual é característica somente da fase amorfa) e E_t é uma constante associada com a parte posterior da cauda de Urbach. Em geral, $E_t > E_1$.

Normalmente o valor do “gap” óptico, é calculado somente com dados obtidos a partir da região I da curva espectral, considerada uma região de alta energia. Nessa região, a energia do “gap” óptico (E_g^{opt}) está relacionada com a absorção (α) e com a energia do fóton ($h\nu$) pela equação:

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_g^{opt})^2.$$

Como a energia de determinado comprimento de onda (λ) de uma radiação está associada a um fóton, ela é dada pela expressão: $E_{foton} = h\nu$

Sendo: h a constante de Planck e ν a frequência da onda eletromagnética. Podemos então, reescrever a equação de Tauc da seguinte forma:

$$E\alpha = (E - E_g^{opt})^2, \text{ ou seja: } (E\alpha)^{1/2} = E - E_g^{opt}$$

Assim ao traçar um gráfico de $(E\alpha)^{1/2}$ contra E , será possível calcular o valor do E_g^{opt} com o valor de E correspondente ao valor de $(E\alpha)^{1/2}$ igual a zero.

O resultado do espectro UV-Vis. é uma tabela para uma faixa de comprimentos de onda que normalmente vai de 200 a 800nm, com valores de transmitância para filmes e de refletância para pós. Com esses dados foi possível determinar o “gap” óptico experimental dos pós de PZT através do método de Wood e Tauc , usando o programa Origin 5.0.

Os valores de energia, em eV, correspondente a cada comprimento de onda, foram obtidos utilizando a equação: $E_{foton} = h\nu$

$$\text{Como } \nu = c/\lambda \text{ então: } E = h.c/\lambda$$

Onde c é a velocidade da luz.

Por não se tratar de filmes não foi possível utilizar a lei de Beer ($\alpha = -\ln(T/100)/x$) para calcular os valores da absorbância (α) pela própria indefinição do caminho óptico, que no caso de filmes é a espessura do mesmo, utilizou-se então, o modelo desenvolvido por Kubelka-

Munk¹ (apud JANATA, 1989, p. 258), conhecido como: “The Lambert-Beers law of reflectance spectroscopy”, dado pela função $f(R)$, que relaciona a refletância (R) com a absorção (ϵC) e uma constante de espalhamento (S).

$$f(R) = (1 - R)^2 / 2R = \epsilon C / S.$$

Devido ao fato de não se conhecer os valores das constantes de espalhamento (S) das composições de PZT estudadas, essa expressão foi utilizada da seguinte forma:

$$\alpha = (1 - R)^2 / 2R$$

Sendo possível transformar os valores obtidos de refletância (R %), em absorção (α), para serem usados na equação de Tauc e calcular o E_g^{opt} das amostras analisadas.

2.2. Preparação de pós de PZT, puro e dopado com bário, para análise da influência do teor de carbono e da cristalização sobre a propriedade fotoluminescente.

Tendo em vista o fato de que a emissão fotoluminescente, em titanatos amorfos, é muito sensível a pequenas variações no grau de cristalinidade do material e que pode ser observada em materiais com baixo teor de material orgânico (carvão) (19, 25), optou-se por fazer um estudo preliminar dessas variáveis somente com PZT puro e dopado com íons Ba^{2+} .

Foram preparadas resinas poliméricas das composições: PZT, PZT2B, PZT4B e PZT6B. Essas resinas foram calcinadas a 250°C/12h, 250°C/24h, 310°C/12h, 310°C/24h, 370°C/12h e 370°C/24h, sendo que o aumento da temperatura se fez de forma gradativa, com uma taxa de aquecimento de 10°C /min. A cada final de patamar, os pós eram triturados em almofariz e uma porção do material era retirada para medidas posteriores de DRX, IV, UV-Vis. e FL. As medidas de IV foram feitas em um espectrofotômetro *Nicolet modelo Impact 400* sendo as amostras preparadas por diluição em KBr, tomando o devido cuidado para que todas tivessem

¹ KUBELKA, P.; MUNK, F. Z. **Technical Physics**, v. 12, p. 593, 1931.

aproximadamente a mesma concentração, e prensadas na forma de pastilhas nas mesmas condições de pressão. As medidas de FL foram feitas usando um equipamento *U1000 Jobin-Yvon* onde as amostras foram excitadas com laser num comprimento de onda de 488nm. Para as análises de UV-Vis, utilizou-se o equipamento *UV-Vis-NIR (Cary), modelo 5G*.

2.3. Preparação de pós de PZT amorfo, em todas as composições, para estudo da propriedade fotoluminescente e cálculo do band gap óptico.

Após uma análise dos resultados obtidos no ensaio anterior, partiu-se para um estudo mais detalhado do efeito fotoluminescente, incluindo cálculo de “gap óptico”, para todas as composições de PZT amorfo e com baixo teor de compostos carbonizados.

Para este estudo foram preparadas resinas poliméricas, as quais, após vários ensaios feitos na tentativa de obter o material amorfo e com baixo teor de material orgânico, foram calcinadas a baixas temperaturas e durante períodos longos para promover a saída do material orgânico sem, contudo, ocorrer cristalização do material. O tratamento escolhido foi uma calcinação lenta: 250°C/20h, 260°C/20h, 270°C/20h, 280°C/20h e 290°C/20h com taxa de aquecimento de 10°C /min, sob atmosfera ambiente, sendo os pós, triturados em almofariz a cada intervalo de temperatura. A seguir, depois de eliminado o carvão por aquecimento, com o intuito de diminuir ainda mais o teor de material orgânico, as amostras foram calcinadas a 300°C por 4, 8, 12 e 16h, sob atmosfera de oxigênio, sendo retiradas amostras desse material, a cada intervalo de tempo, para análises posteriores de, UV-Vis., DRX e FL. Nesta etapa do trabalho, as medidas de FL foram realizadas num equipamento *SPEX Fluorolog* e as de UV-Vis. num equipamento *CARY 5G*. As amostras foram excitadas num comprimento de onda de 488nm com lâmpada de xenônio.

2.4. Amorfização de PZT cristalino para análise microestrutural e estudo do efeito fotoluminescente através de cálculos mecânico-quântico.

Com o intuito de verificar se a FL observada nas composições de PZT amorfos, sintetizados a baixas temperaturas, estaria realmente relacionada com os defeitos provenientes da fase inorgânica desordenada da estrutura perovskita, mais especificamente, oxigênios não ligados (NBO) devido à presença de átomos de Ti penta-coordenados, realizou-se o seguinte experimento:

Uma porção de pó de PZT puro, cristalino e sem a presença de fases secundárias foi moído, em moinho de alta energia, por vários intervalos de tempo, perfazendo um total de 120h. O processo de amorfização foi acompanhado por DRX. As porcentagens de fases remanescentes, amorfa e cristalina, contidas no pó após 120h de moagem, foram calculadas através do método de refinamento de Rietveld (26) usando 10% em massa de óxido de cério (CeO_2) como padrão interno. Os cálculos foram realizados através do programa “General Structure Analyses System” (GSAS) (27). A dependência espectral da absorbância para os pós, cristalino e amorfizado, foi analisada. As medidas de FL foram feitas, à temperatura ambiente, usando o equipamento *U1000 Jobin-Yvon*, onde as amostras foram excitadas com laser num comprimento de onda de 488nm. As imagens de (MET) foram feitas no equipamento *Philips CM 200*.

Para estudar a origem da FL no pó amorfizado simulou-se duas estruturas, uma simétrica, contendo somente átomos de Ti e Zr hexa-coordenados $[\text{TiO}_6\text{-ZrO}_6]$ e outra assimétrica, contendo átomos de Ti penta-coordenado $[\text{ZrO}_6\text{-TiO}_5]$ devido ao estiramento em $0,5\text{Å}$ de uma ligação Ti-O. Cálculos mecânico-quânticos foram realizados usando a teoria funcional de densidades (DFT) com o gradiente de correlação funcional dado por Lee, Yang e Parr combinado com Becke3, B3LYP. Os centros atômicos foram dados através das bases de elétrons 976-31(d62)G*, 86-411(d31)G e 6-31G* para o Zr, Ti e O, respectivamente, os

átomos de Pb foram descritos por Durand pseudopotencial. Todos os cálculos foram feitos com o programa CRYSTAL 98 (28), dentro da zona de Brillouin, e para simular o deslocamento do átomo de O, foi usada a opção ATOMDISP disponível no programa CRYSTAL.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Preparação de pós de PZT, puro e dopado com bário, para análise da influência do teor de carbono e da cristalização sobre a propriedade fotoluminescente.

Foram feitas medidas de FL, IV, UV-Vis. e DRX para todas as amostras preparadas, e em todas as temperaturas nas quais foram calcinadas. Através das figuras abaixo é possível fazer uma análise do efeito da cristalização e do teor de carbono no material sobre a emissão fotoluminescente.

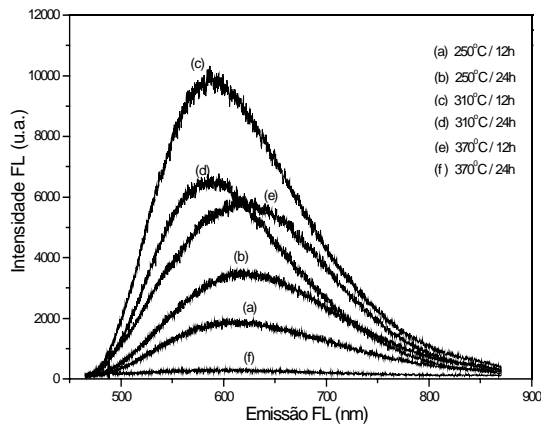


Figura 5 – Medidas de FL para as amostras de PZT, calcinadas em diferentes tempos e temperaturas.

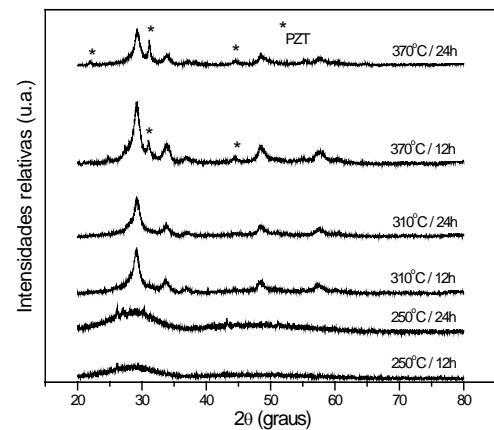


Figura 6 – DRX para as amostras de PZT, calcinadas em diferentes tempos e temperaturas.

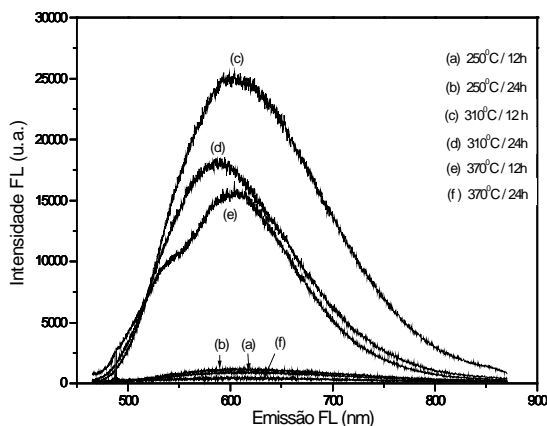


Figura 7 – Medidas de FL para as amostras de PZT2B, calcinadas em diferentes tempos e temperaturas.

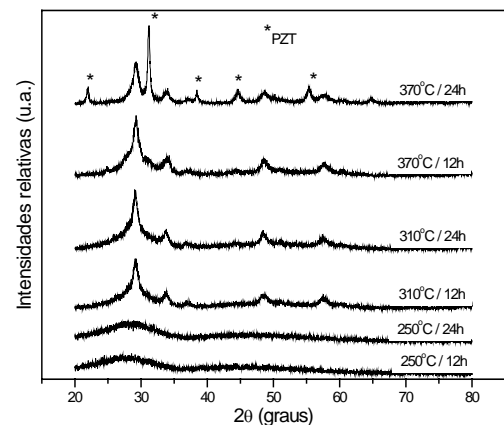


Figura 8 – DRX para as amostras de PZT2B, calcinadas em diferentes tempos e temperaturas.

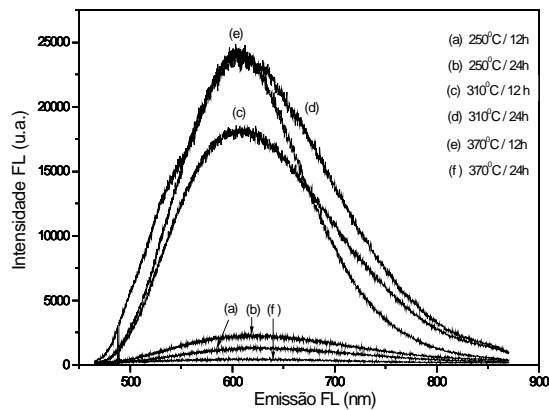


Figura 9 – Medidas de FL para as amostras de PZT4B, calcinadas em diferentes tempos e temperaturas.

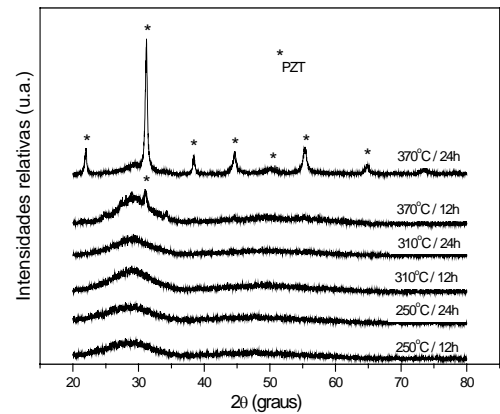


Figura 10 – DRX para as amostras de PZT4B calcinadas em diferentes tempos e temperaturas.

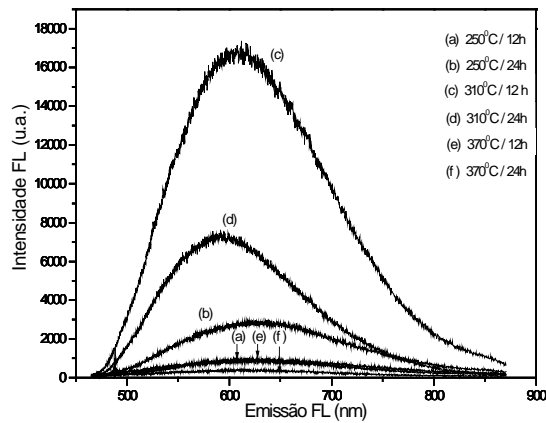


Figura 11 – Medidas de FL para as amostras de PZT6B, calcinadas em diferentes tempos e temperaturas.

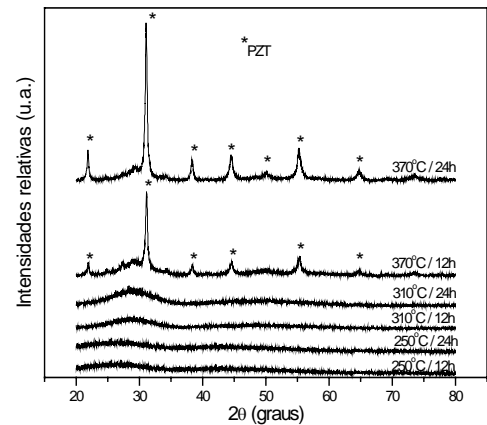


Figura 12 – DRX das amostras de PZT6B, calcinadas em diferentes tempos e temperaturas.

Analisando as figuras com as medidas de FL, para todas as amostras de PZT amorfo que foram preparadas e tomando a figura 13 como referência para analisar o comportamento da dependência espectral da absorvância, observa-se que para as amostras amorfas, calcinadas a 250°C e conseqüentemente, com grande teor de carvão, houve uma maior absorção de energia, mas praticamente não houve emissão fotoluminescente, sendo que as curvas de absorção óptica, obtidas nessa temperatura em nada se assemelham a uma curva de semicondutor amorfo como foi descrita por Wood and Tauc (17). Isso pode ser um indício de que a energia utilizada no processo de excitação do material foi, quase toda, absorvida pelo carvão e provavelmente transformada em energia térmica, não ocorrendo assim transições

“elétron-buraco” suficientes para uma emissão fotoluminescente mais intensa, já as amostras calcinadas a 310°C apresentam curvas de absorção óptica típicas de um semicondutor amorfo, nas quais podem ser observadas as caudas de Urbach edge. As amostras calcinadas a 370°C apresentam curvas de absorção óptica mais parecidas com a de um semicondutor cristalino, onde quase não se observa a cauda de Urbach edge. Observa-se também que, mesmo mantendo constante a temperatura, o material pode aumentar seu grau de ordenamento com um tempo maior de calcinação. Esse efeito é observado devido a uma diminuição na intensidade da FL e pelo próprio DRX é possível verificar a cristalização do material quando muda o tratamento de 370°C/12h para 370°C/24h sendo que, neste último, a FL tende a desaparecer. Isto nos leva a entender que a emissão fotoluminescente é realmente uma propriedade intrínseca da fase inorgânica desordenada da estrutura perovskita, independente do teor de material orgânico e muito sensível à cristalização ou ordenamento da estrutura e sempre que uma quantidade suficiente de fótons incidir sobre esta fase desordenada haverá a emissão fotoluminescente.

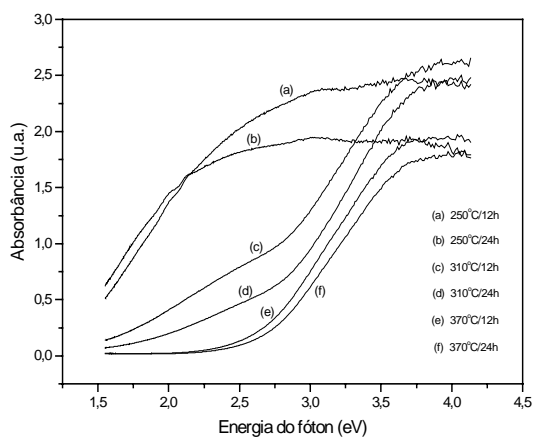


Figura 13 - Dependência espectral da absorbância para as amostras de PZT, calcinadas em diferentes tempos e temperaturas.

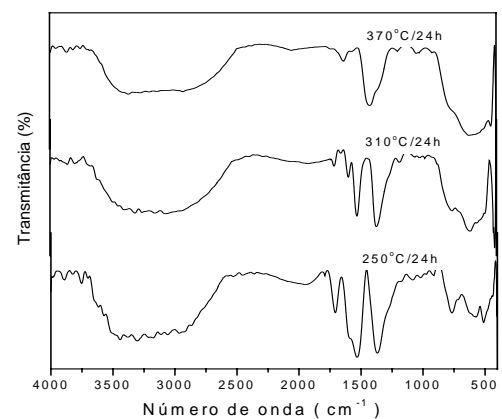


Figura 14 - Espectros na região do IV para as amostras de PZT4B, calcinadas em diferentes temperaturas.

Pela análise dos espectros de DRX é possível verificar também que a formação de picos de difração referentes a fases cristalinas de PZT se torna mais acentuada com o aumento da concentração de bário no material, o que nos permite verificar que, dentro das concentrações estudadas, a presença de íons Ba^{2+} substituindo íons Pb^{2+} na rede, facilita o processo de cristalização no PZT.

Durante o processo de preparação desses pós verificou-se um aumento na facilidade para desagregar as resinas de forma proporcional à da concentração de bário no material. Os pós, triturados em almofariz, ficaram mais finos para as amostras com maior concentração de bário. Sendo assim, é muito provável que este fato tenha facilitado a obtenção de pós amorfos, sem nenhum pico de difração, até uma temperatura de calcinação de $310^{\circ}C/24h$ para as composições PZT4B e PZT6B. O que se observou, durante o processo de calcinação, foi que grânulos maiores de carvão absorvem grande quantidade de energia, aumentando a temperatura nesses pontos, acima da temperatura do forno. Ao retirar o material do forno observou-se pequenas áreas em que o pó apresentava uma coloração amarela, diferente do restante do material com maior teor de carvão, que apresentava cor cinza. Isto que pode ter causado esse início de cristalização de outras fases, abaixo da temperatura de cristalização do PZT, conforme observado nos DRX das amostras PZT e PZT2B, contudo, este fato não interferiu na emissão fotoluminescente dessas amostras.

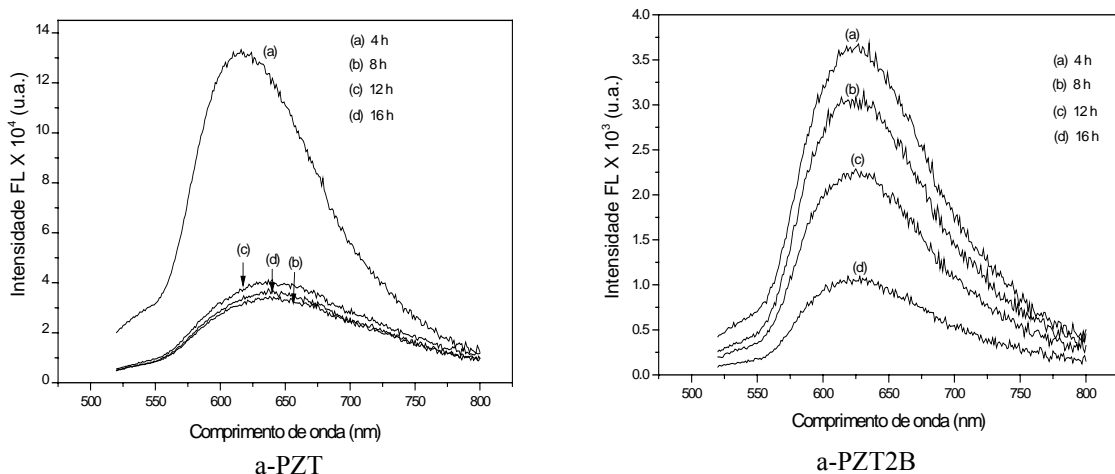
Fazendo uma análise dos gráficos obtidos por IV, para as composições PZT4B, figura 14, mesmo apesar desta ser uma medida qualitativa, é possível observar diminuição no teor de material orgânico em função do aumento da temperatura de calcinação através da diminuição da intensidade das bandas situadas na região de 1723 a 1367 cm^{-1} , restando apenas uma banda mais intensa na região de 1430 cm^{-1} referente a estiramentos da ligação C-O de carbonatos. A banda larga na região de 3000 a 3500 cm^{-1} , refere-se ao estiramento da ligação O-H da água, a qual pode estar absorvida na superfície das partículas após a calcinação ou pode ser também

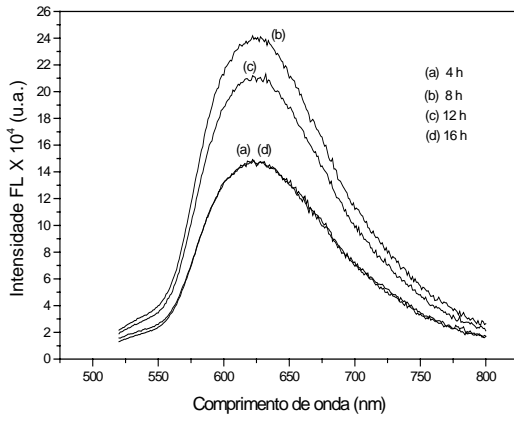
água absorvida pelo KBr utilizado na execução das análises. Com o aumento do tempo de calcinação, observa-se também uma melhor definição da banda, situada entre 870 e 450 cm^{-1} , referentes às ligações metal-oxigênio, mostrando assim um aumento no estado de ordenamento da estrutura. Resultados semelhantes de IV e UV-Vis. foram observados para as demais composições.

Através desses dados verificamos que o efeito fotoluminescente depende apenas do grau de cristalinidade do PZT e que ele está presente, desde que o material esteja desordenado, mesmo havendo resíduos de material orgânico ou carbonatos, não sendo possível retirar todo esse resíduo sem que ocorra a cristalização do material.

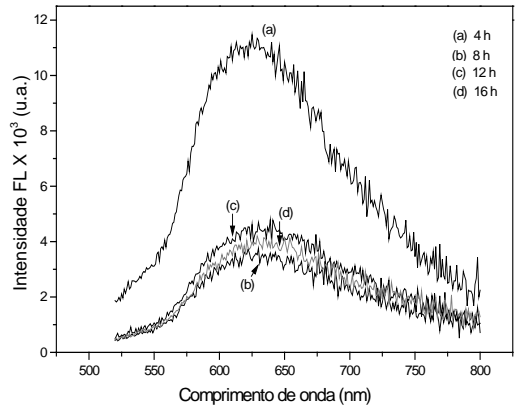
3.2. Estudo da propriedade fotoluminescente e cálculo do band gap óptico dos pós de PZT amorfo.

Foram feitas medidas de FL, UV-Vis. e DRX, necessárias para uma melhor interpretação dos resultados obtidos nessa etapa do trabalho. Através da figura 15 é possível fazer um estudo da propriedade fotoluminescente para todas as composições de PZT amorfo que foram preparadas.

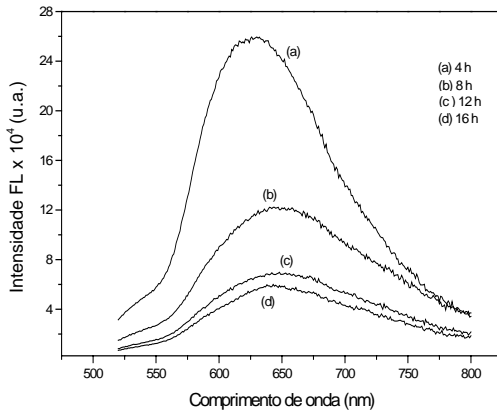




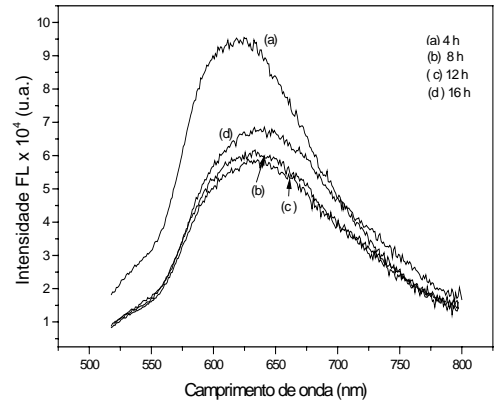
a-PZT4B



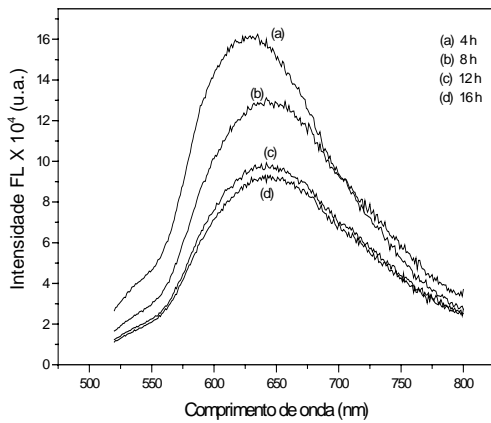
a-PZT6B



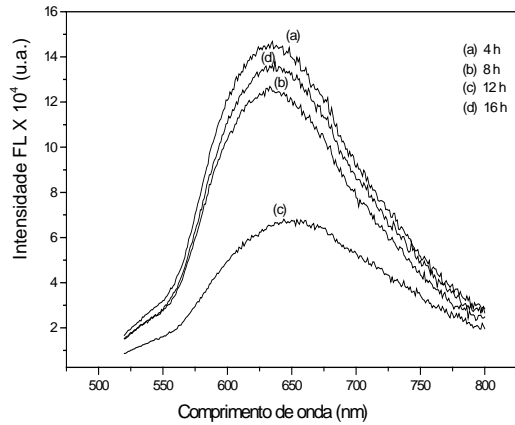
a-PZT2C



a-PZT4C



a-PZT6C



a-PZT2S

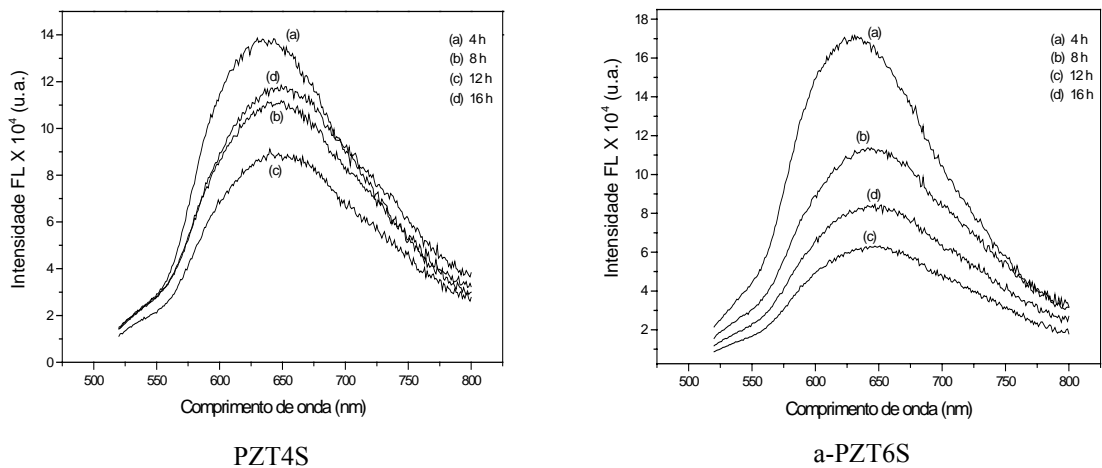


Figura 15 - Medidas de FL das amostras de PZT calcinadas a 300°C em diferentes tempos.

Analisando as figuras com as medidas de FL das composições de PZT amorfo é possível verificar que, no geral, o tratamento térmico feito a 300°C por 4 horas apresentou melhores resultados de FL. Com o aumento do tempo de calcinação, mesmo não ocorrendo cristalização, conforme o DRX apresentado na figura 16, houve uma diminuição na intensidade da emissão fotoluminescente para a maioria das composições, provavelmente devido a um maior ordenamento da estrutura em função do tempo de calcinação.

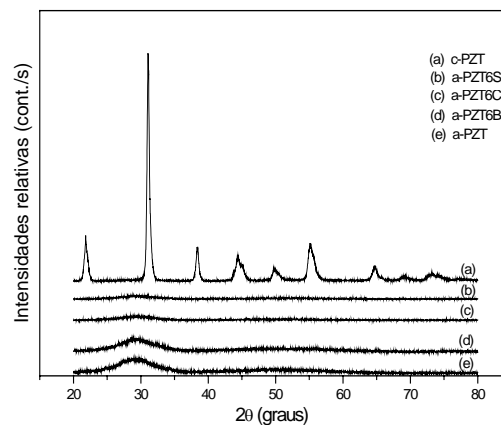
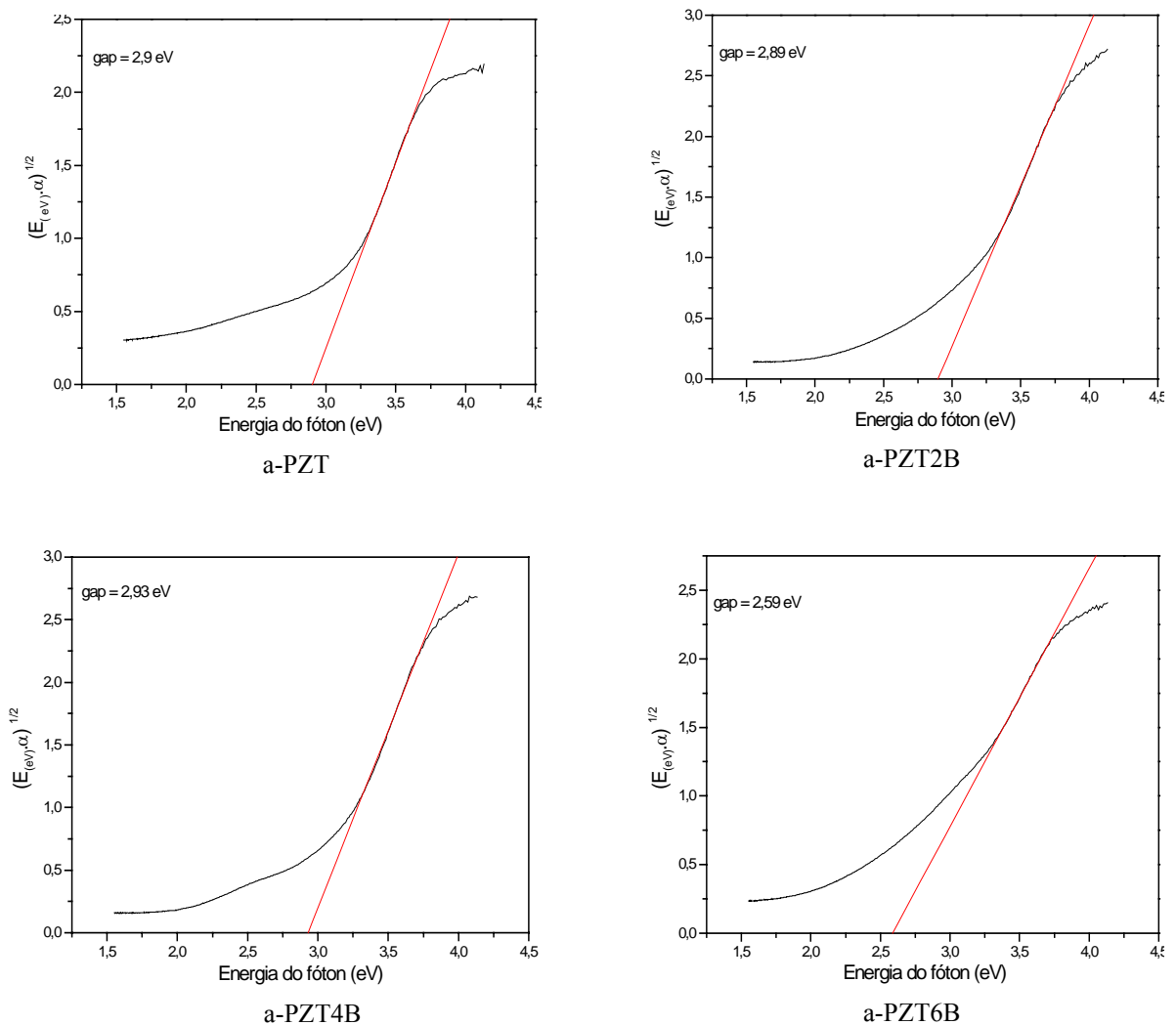


Figura 16 – DRX das amostras: c-PZT e as de PZT amorfo, calcinadas a 300°C/16h.

Com os dados obtidos por UV-Vis. foi possível, através da equação de Wood-Tauc, determinar os valores dos “gaps” ópticos para todas as composições amorfas e cristalinas. Todos os valores foram determinados numa região da curva acima de 3,4 eV, buscando sempre um coeficiente de correlação linear (r) o mais próximo do valor 1. Na figura 17 encontra-se, como exemplificação, a determinação dos valores dos “gaps” para as amostras amorfas calcinadas a 300°C/4h e na figura 18, para as amostras cristalinas de PZT puro e dopado nas concentrações 0,6 mol %.



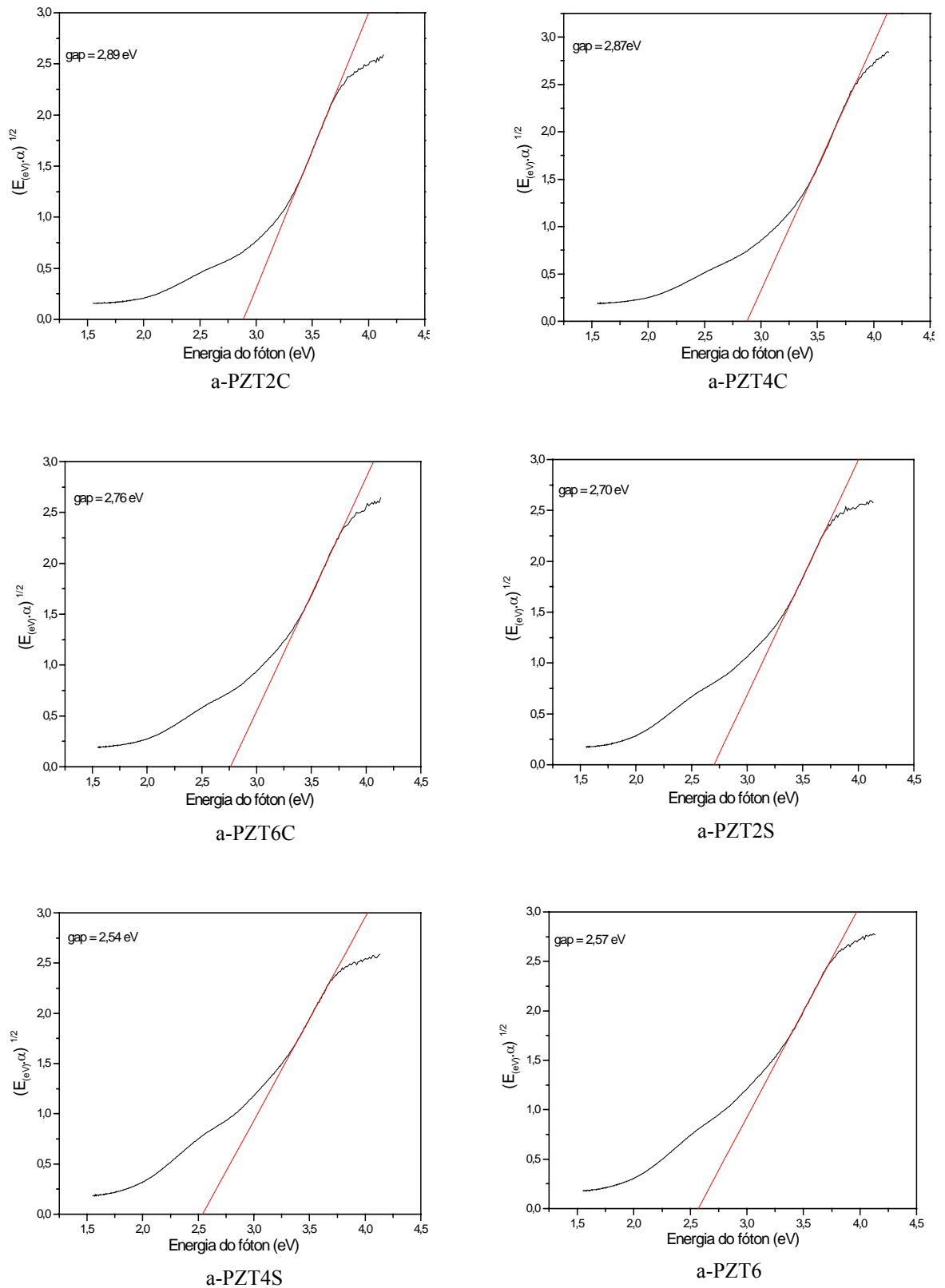


Figura 17- Determinação do “gap” das amostras de PZT amorfo, calcinadas a 300°C/4h.

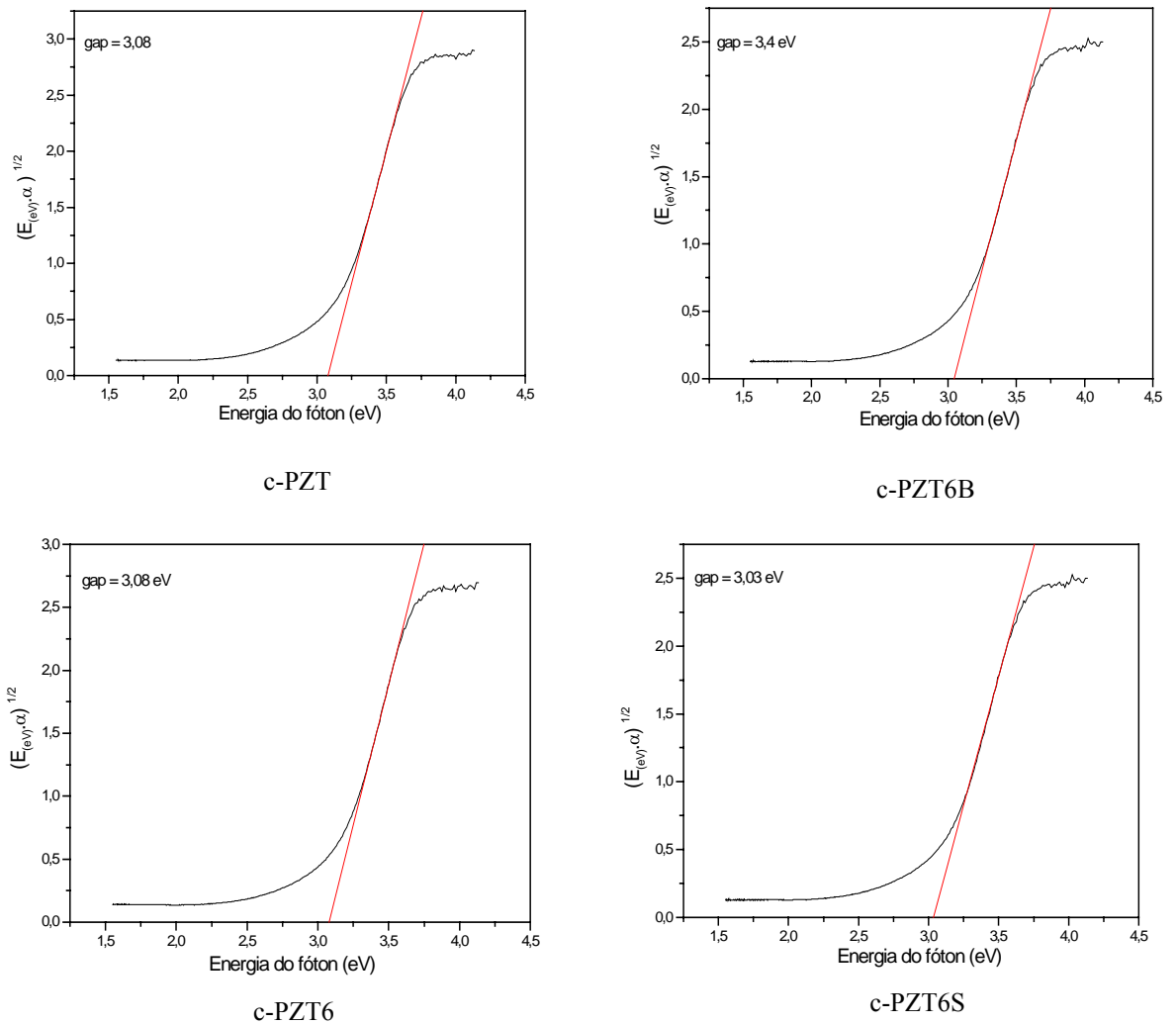


Figura 18- Determinação do “gap” das amostras de PZT cristalino, calcinadas a 700°C/3h.

Na tabela 1 tem-se o valor do “gap”, para cada uma das composições de PZT amorfo e nos diferentes tratamentos térmicos a que foram submetidas. Analisando os resultados obtidos é possível verificar que para as composições dopadas com bário, houve uma pequena diminuição no valor do “gap” com o aumento do tempo de calcinação e também para a amostra dopada com 0,6 mol %. Como PZT dopado com Ba tem facilidade de formar carbonato de bário, pode ser que a exposição por tempo maior, a uma atmosfera rica em O_2 tenha facilitado a formação desses carbonatos no material. No caso do material dopado com estrôncio observou-se um pequeno aumento do valor do “gap” com o aumento do tempo de

calcinação. Isso pode ser devido a um maior ordenamento da estrutura. Para as amostras dopadas com cálcio, praticamente não houve variação no valor do “gap”.

Tabela 1 – Valor do “gap” em (eV) de todas as composições de PZT amorfo.

Tratamentos → Composições ↓	300°C/4h	300°C/8h	300°C/16h
a-PZT	2,90	2,93	2,95
a-PZT2B	2,89	2,78	2,63
a-PZT4B	2,93	2,88	2,85
a-PZT6B	2,59	2,43	2,27
a-PZT2C	2,83	2,82	2,85
a-PZT4C	2,82	2,85	2,86
a-PZT6C	2,76	2,78	2,76
a-PZT2S	2,70	2,79	2,80
a-PZT4S	2,54	2,72	2,76
a-PZT6S	2,57	2,78	2,81

Na tabela 2 tem-se o valor do “gap”, de todas as composições de PZT cristalino, todas apresentaram praticamente o mesmo valor.

Tabela 2 – Valor do “gap” em (eV) das composições de PZT cristalino.

c-PZT	c-PZT2B	c-PZT4B	c-PZT6B	c-PZT2C	c-PZT4C	c-PZT6C	c-PZT2S	c-PZT4S	c-PZT6S
3,08	3,05	3,05	3,04	3,04	3,09	3,08	3,08	3,08	3,03

Após as análises que foram feitas dos resultados obtidos será verificada, a seguir, a influência do dopante na emissão fotoluminescente. Para este estudo, são necessários apenas os tratamentos térmicos 300°C/4h sendo mais apropriado trabalhar com intensidades normalizadas, pois facilita a análise comparativa entre as bandas de emissão. Nas figuras 19 - 21 tem-se os espectros de FL para as amostras de PZT amorfo em todas as composições que foram preparados.

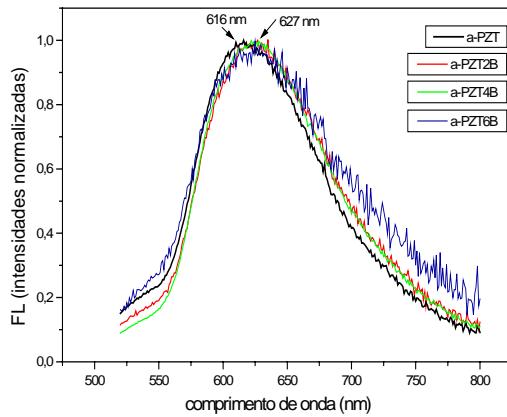


Figura 19 – Medidas de FL das amostras de PZT, puro e dopado com bário, calcinadas a 300°C/4h.

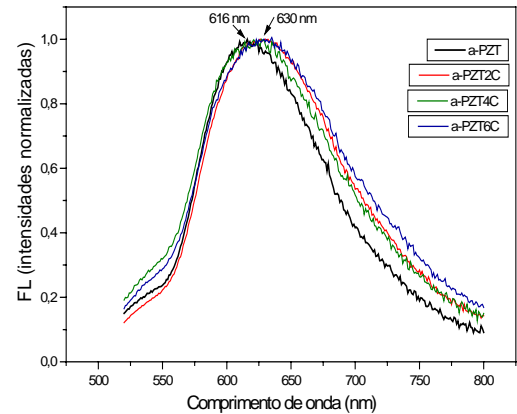


Figura 20 - Medidas de FL das amostras de PZT, puro e dopado com cálcio, calcinadas a 300°C/4h.

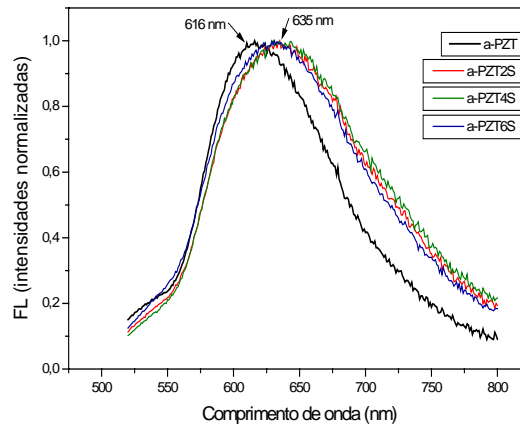


Figura 21 - Medidas de FL das amostras de PZT, puro e dopado com estrôncio, calcinadas a 300°C/4h.

Analisando as bandas de FL é possível verificar que são todas bandas largas com emissões na região do visível que vai de 520 a 740nm, ou seja, do amarelo esverdeado ao vermelho respectivamente. A presença dos dopantes provocou um pequeno deslocamento das bandas de emissão para a região do vermelho, sendo esse deslocamento mais acentuado nas amostras dopadas com estrôncio. Para verificar de forma mais detalhada esses deslocamentos, foram determinadas as coordenadas tricromáticas CIE (Comission Internationale de l'Eclairage) (29) . Os resultados encontram-se na tabela 3.

Tabela 3 – Coordenadas tricromáticas das bandas de emissão fotoluminescente

Composições	Coordenada X	Coordenada Y	Coordenada Z
a-PZT	0,585	0,330	0,085
a-PZT2B	0,611	0,323	0,066
a-PZT4B	0,616	0,322	0,062
a-PZT6B	0,593	0,325	0,082
a-PZT2C	0,612	0,323	0,065
a-PZT4C	0,575	0,329	0,096
a-PZT6C	0,595	0,324	0,081
a-PZT2S	0,624	0,318	0,058
a-PZT4S	0,631	0,317	0,052
a-PZT6S	0,613	0,322	0,065

A soma das três coordenadas é igual a 1,0. Se o valor da coordenada X for 1,0, tem-se a cor vermelha pura. A coordenada Y corresponde à cor verde e a Z, à azul. Os valores das três coordenadas servem para identificar corretamente a cor de um objeto ou fonte de luz em termos da mistura de luzes primárias que combinam e reproduzem a cor visual. Analisando os valores das coordenadas é possível verificar a predominância da cor vermelha. As amostras dopadas com estrôncio são as que apresentam valores mais próximos de 1,0.

3.3. Amorfização de PZT cristalino, para análise microestrutural e estudo do efeito fotoluminescente através de cálculos mecânico-quântico.

Analisando o DRX, Figura 22, do PZT moído em diferentes intervalos de tempo, é possível verificar um aumento no processo de amorfização durante as 30 primeiras horas e um pequeno aumento no tempo restante de moagem. Leite (30) observou um caimento exponencial na diminuição do tamanho do cristalito em função do tempo empregado no processo de moagem e sugeriu que o processo de amorfização e o tamanho do cristalito estão relacionados. Portanto a diminuição no processo de amorfização em função do tempo de moagem, para tempos maiores que 30h pode ser devido a uma perda de eficiência do processo de moagem para diminuir ainda mais o tamanho do cristalito. O DRX do pó cristalino mostrou apenas as fases tetragonal e romboédrica do PZT, mas outras fases (ZT e ZrO₂)

começaram a se formar após 5h de moagem. As figuras 22 e 23 ilustram o DRX para o pó moído por 120h nas quais, podem ser observadas difrações referentes a outras fases.

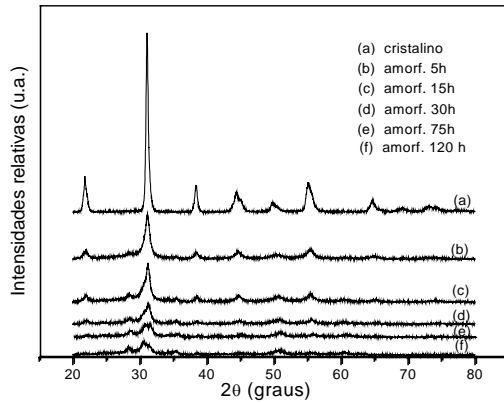


Figura 22 – DRX das amostras de PZT moído em diferentes intervalos de tempo.

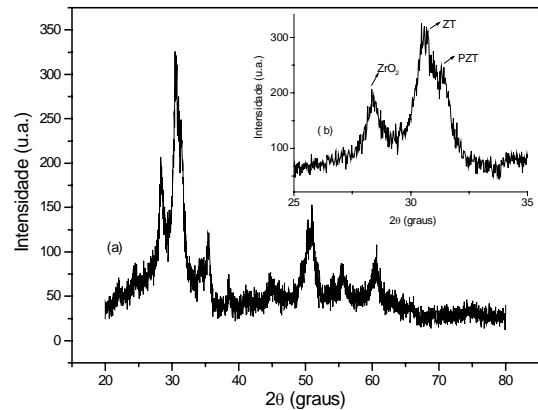


Figura – 23 (a) DRX do PZT moído por 120h e (b) ampliação mostrando a formação de fases secundárias.

Na tabela 4 tem-se a porcentagem em massa, calculada usando refinamento de Rietveld, de cada fase presente no pó moído por 120h.

Tabela 4 - Porcentagens em massa das fases contidas no pó moído por 120h, calculadas usando refinamento de Rietveld.

Fases	% em massa
PZT tetragonal	7
PZT romboédrico	1
ZT	10
ZrO ₂	12

Na figura 24 tem-se a imagem obtida por MET do pó cristalino e na figura 25, as imagens do pó de PZT moído por 120h as quais revelam que o PZT amorfizado consiste de partículas nanocristalinas rodeadas por uma região amorfa. A figura 25 (b), obtida por difração de elétron, apresenta um anel difuso com pontos de difração

sobrepostos, indicando a presença de fase cristalina envolta por uma fase amorfa. Um material totalmente amorfo apresentaria apenas halos difusos sem nenhum ponto de difração, (31).

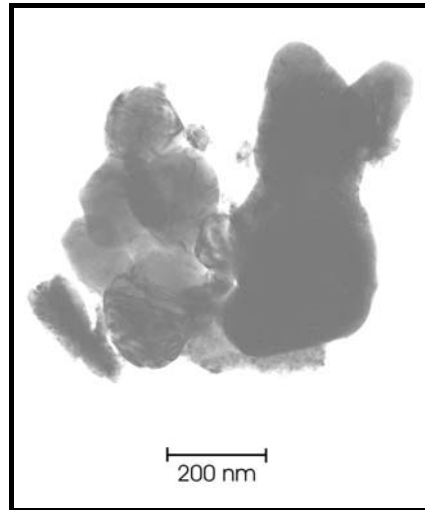


Fig. 24- Imagem obtida por MET do pó de PZT cristalino.

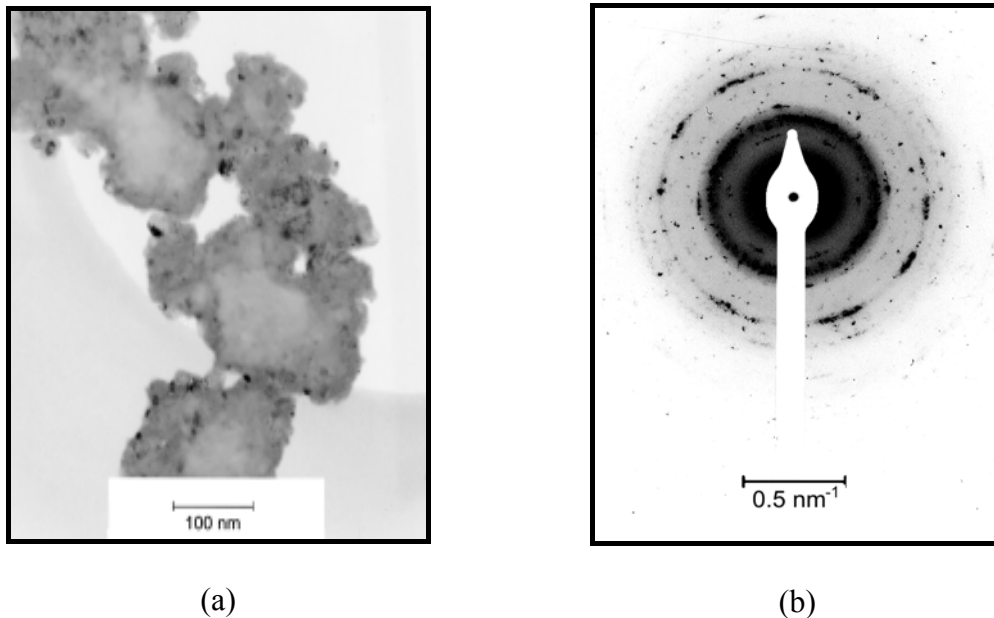


Figura 25 – (a) Imagem obtida por MET do PZT amorfizado e (b) Difração de elétron do PZT amorfizado.

Na figura 26 encontra-se o espectro de FL para o PZT cristalino e amorfizado após 120h de moagem. O espectro do pó amorfizado apresenta uma banda larga desdobrada em dois

máximos de emissão na região do visível, centrados em torno de 552 e 613 nm. Leite (32) encontrou máximo de emissão para o PZT amorfo em torno de 578 nm e Freitas (33) em torno de 563 nm para o PZT e em torno de 575 nm para o ZT. Portanto, esses dois máximos, provavelmente são referentes às emissões das fases amorfas de PZT e ZT presentes no pó amorfizado. O PZT cristalino não apresentou banda de emissão fotoluminescente.

As dependências espectrais da reflectância, para os pós de PZT cristalino e amorfizado, são apresentadas na figura 27, onde é possível observar que, para o PZT cristalino, o espectro apresenta uma inclinação acentuada, típica de um semiconductor; já o pó amorfizado apresenta uma curva menos acentuada, mostrando a criação de novos níveis de energia dentro da região do “gap” óptico. As energias dos “gaps” ópticos para os pós, cristalino e amorfizado, foram calculadas, sendo 3,08 e 2.91 eV, respectivamente.

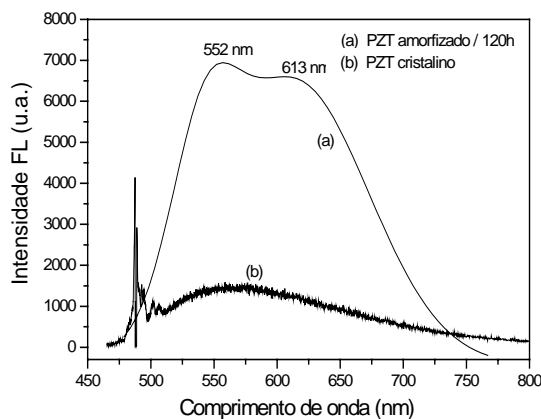


Figura 26 – Medidas de FL para as amostras de PZT cristalino e amorfizado por 120h.

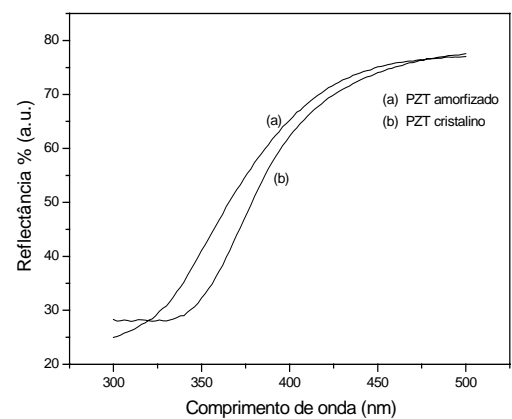


Figura 27 – Dependência espectral da reflectância para as amostras de PZT cristalino e amorfizado por 120h.

Uma análise da figura 26 mostra que a energia dos máximos de emissão FL são menores que a energia do “gap” do PZT cristalino, sendo a energia usada na excitação (2,54 eV) também menor, isto sugere que a FL observada não está relacionada a uma transição direta entre banda de valência e banda de condução e sim a uma recombinação radiativa “buraco-elétron” que ocorre entre os novos níveis de energia, situados dentro da região do “gap”.

Para confirmar a presença dos novos níveis de energia foram usados cálculos mecânico-quânticos, onde, a partir da estrutura tetragonal com grupo espacial $P4mm$, dois modelos periódicos foram construídos para representar o PZT cristalino e o PZT amorfizado, sendo mostrados na figura 28.

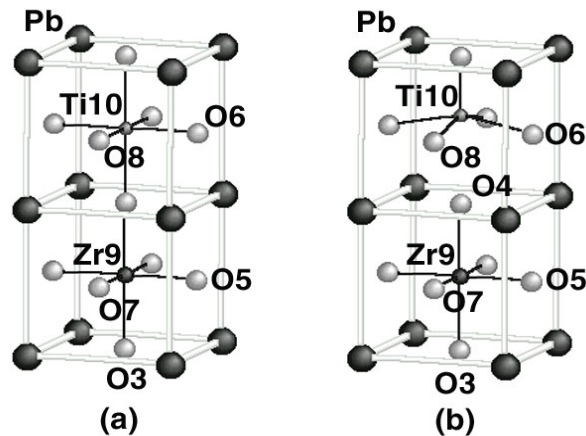


Figura 28 - (a) Modelo periódico da célula unitária para o PZT cristalino. (b) Modelo periódico da célula unitária para o PZT amorfizado: Ti10 deslocado por um vetor $(0, 0, 0,5)$ Å.

A estrutura simulada para o PZT cristalino contém um grupo $[ZrO_6]$ ligado a um grupo $[TiO_6]$. Os valores dos parâmetros de rede a e c usados foram de 3,966 e 4,163 Å, respectivamente.

O modelo usado para simular a estrutura do PZT amorfizado foi baseado em resultados obtidos pela técnica XANES num estudo realizado para dois titanatos com estrutura perovskita $ATiO_3$ ($A = Pb, Sr$) (20, 22), que mostra a existência de átomos de titânio hexa e penta-coordenados em titanatos amorfos. Assumiu-se que também houve a formação desses dois tipos de átomos de titânio durante o processo de amorfização do PZT. Para construir a estrutura do PZT amorfizado, manteve-se a estrutura do zircônio hexa-coordenado e criou-se a estrutura do titânio penta-coordenado, deslocando o átomo de titânio em 0,5 Å ao longo do eixo Z , figura 28 (b). Este valor de 0,5 Å é suficiente para quebrar a ligação $Ti - O$ e deslocamentos maiores levam aos mesmos resultados. Esta unidade assimétrica de PZT foi designada como $[ZrO_6]-[TiO_5]$.

As estruturas de banda estão apresentadas na figura 29. No modelo usado para representar o PZT cristalino, a estrutura de banda mostra que o topo da banda de valência (VB) está no ponto \underline{X} e a base da banda de condução (CB) situa-se em $\underline{\Gamma}$. O valor mínimo do “gap” indireto entre \underline{X} e $\underline{\Gamma}$ é 3,03 eV, muito próximo do valor experimental calculado através dos dados obtido por UV-Vis. o qual foi de 3,08 eV . O valor mínimo do “gap” direto é 3,24 eV. O cálculo das estruturas de banda para o modelo assimétrico mostra que o topo da VB está no ponto \underline{X} e base também, então, tem-se um “gap” direto com valor mínimo de 1,87 eV.

Através dos resultados obtidos pelas estruturas de banda é possível verificar que a quebra da ligação entre os átomos Ti10-O4 leva a uma diminuição no valor do “gap” devido à criação de novos níveis de energia dentro da região do “gap” original, anterior à deformação. Para identificar esses novos níveis, é necessário fazer uma análise da figura 30 na qual é apresentado a DOS (Density Orbital States). A banda de valência do PZT cristalino é composta pelos orbitais 2p de todos os oxigênios da estrutura. A parte mais baixa da banda de condução é formada por orbitais 3d do Ti e a parte mais alta por orbitais 4d do Zr. A banda de condução do PZT amorfizado é similar ao do cristalino, a banda de valência também é formada pelos orbitais 2p dos oxigênios, mas a parte de cima, a dos novos estados, é devido ao O4, o oxigênio que perdeu a ligação com o titânio.

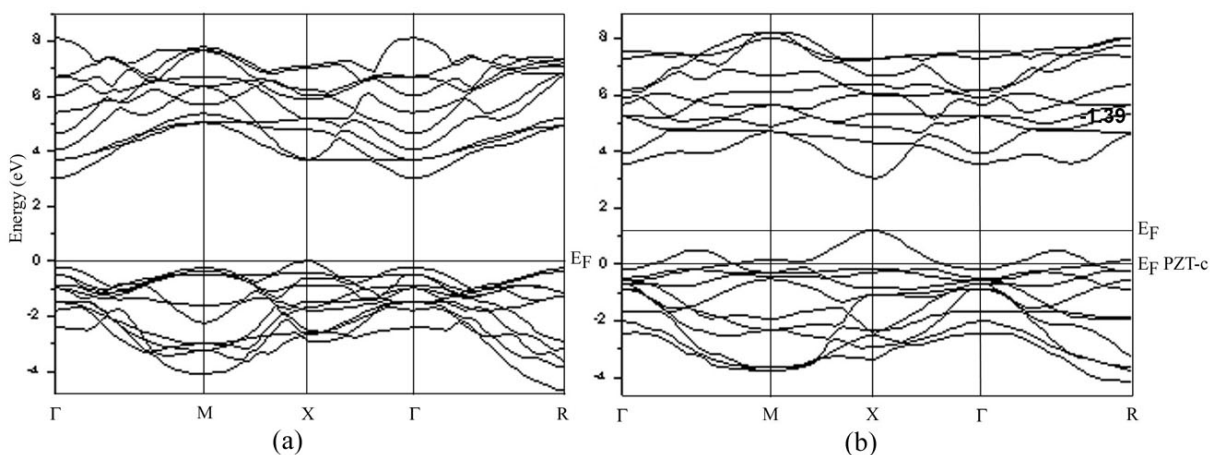


Figura 29 - (a) Estrutura de bandas para o PZT cristalino e (b) para o PZT amorfizado. Em ambos os casos, o nível zero é tomado como sendo o topo da banda de valência do PZT cristalino.

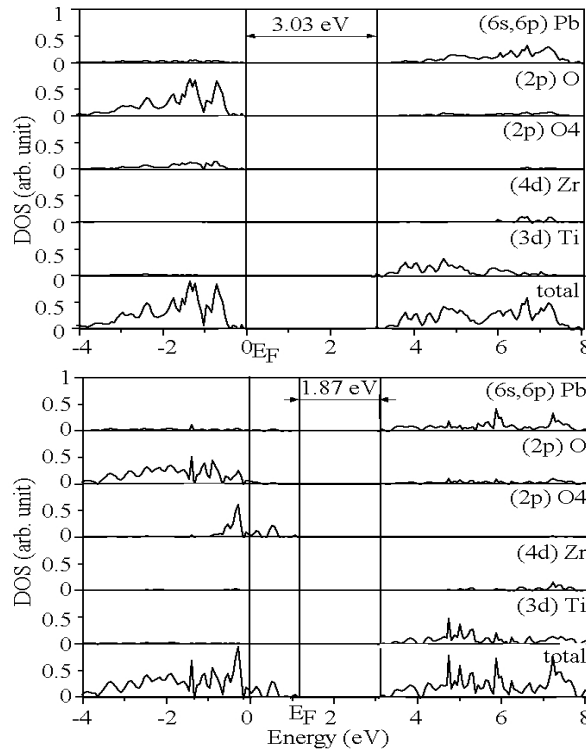


Fig. 30 - Densidade de estados, total e por orbital para o modelo: PZT cristalino (acima) e para o modelo: PZT amorfizado (abaixo).

É interessante complementar os resultados já apresentados através de uma análise de contorno de densidade de cargas eletrônicas para as estruturas do PZT cristalino e amorfizado, figura 31, esquerda e direita respectivamente. No plano escolhido há os átomos Pb, Ti, Zr, O3 e O4, o qual é ilustrado pela área cinza que representa a célula unitária. Uma análise da figura 32 mostra claramente que a ligação entre Pb e $[\text{TiO}_6]$ é fortemente iônica e que a ligação entre Ti e O tem caráter covalente, resultante de uma hibridização entre os orbitais 2p dos oxigênios e os orbitais 3d do titânio. A ligação Zr-O é fortemente covalente também. A quebra da ligação Ti10 - O4 e o deslocamento de um centro metálico numa estrutura cristalina resulta na deformação da simetria da estrutura $[\text{TiO}_6\text{-ZrO}_6]$ formando dois fragmentos: $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{ZrO}_6]$. Através dessa figura é possível verificar também que uma estrutura simétrica como a dos grupos $[\text{TiO}_6\text{-ZrO}_6]$ possui uma distribuição de cargas uniforme entre os grupos: -1,11 e -0,87. No caso da estrutura deformada, a distribuição de cargas entre os grupos $[\text{ZrO}_6]$ e $[\text{TiO}_5]$ é: -1,39 e -0,44 respectivamente, criando um gradiente de carga permanente entre essas duas

estruturas para compensar a quebra da ligação Ti10 - O4. A transferência de carga negativa ocorre de um grupo para outro e não do átomo de oxigênio para o de titânio como é freqüentemente visto na literatura. Este gradiente de carga e a presença de novos níveis de energia favorecem a recombinação radiativa “buraco-elétron” a qual é responsável pela FL no pó amorfizado.

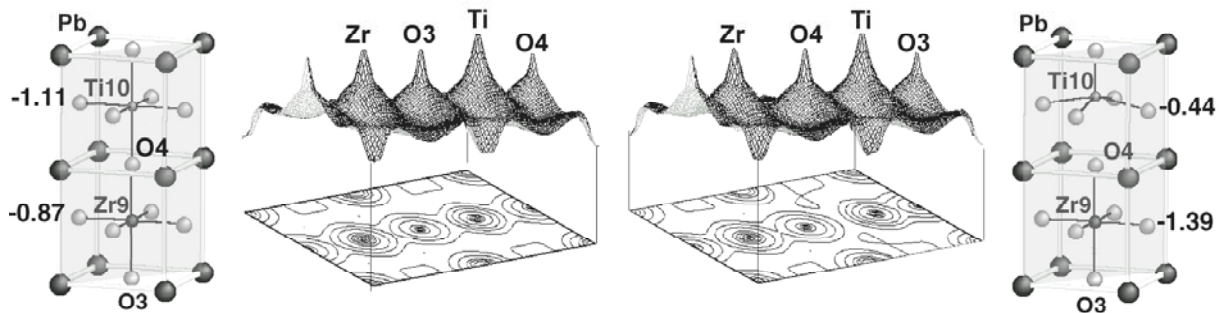


Fig. 31 – Contorno de densidade de cargas eletrônicas e superfície feita para os modelos: PZT cristalino e amorfizado num plano diagonal vertical representado pela área cinza. Os números representam as cargas dos grupos $[\text{TiO}_6]$ $[\text{TiO}_6]$ e $[\text{TiO}_6]$ $[\text{TiO}_5]$.

O estudo mecânico-quântico mostrou que a FL depende apenas da estrutura cristalina do material. Um composto cristalino, ordenado, apresentará FL somente se a energia de excitação for maior que a energia do “gap”, independente do tamanho do cristalito. Uma estrutura desordenada, ou defeitos pontuais poderão criar novos estados favorecendo a emissão fotoluminescente, mesmo com o material sendo excitado com energia inferior à do “gap”. A FL observada no PZT amorfizado não é devido aos nanocristalitos e sim à parte amorfa do pó. Situação idêntica à que acontece nas composições amorfas que foram preparadas em condições de baixas temperaturas.

4. CONCLUSÕES

Todas as composições de PZT amorfo apresentaram emissão fotoluminescente à temperatura ambiente.

O uso dos dopantes influenciou na propriedade fotoluminescente do PZT desordenado, deslocando levemente a banda de emissão para a região do vermelho, dentro do espectro de luz visível.

Para todas as composições, houve uma diminuição na intensidade da emissão fotoluminescente, com o aumento da temperatura ou do tempo de calcinação, o que leva a concluir que essa propriedade é muito sensível ao grau de ordenamento da estrutura e que a fotoluminescência verificada é uma propriedade intrínseca da fase inorgânica desordenada, que foi formada durante o processo de calcinação do material.

Os cálculos mecânico-quânticos, feitos para as estruturas, desordenadas e cristalinas, que simulam a existência de átomos de titânio hexa e penta-coordenados no material desordenado, mostraram que esse tipo de defeito leva à criação de novos níveis de energia dentro da região do “gap”, favorecendo uma recombinação radiativa “elétron-buraco” a qual é responsável pela emissão fotoluminescente.

5. REFERÊNCIAS.

- 1 BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. Berlim: Springer-Verlag, 1994.
- 2 O'CONNOR, J. J.; ROBERTSON, E. F. **George Gabriel Stokes**. Disponível em: < <http://www-gap.dcs.st-and.ac.uk/~history/Mathematicians/Stokes.html> >. Acesso em: 15 jul. 2004.
- 3 NASSAU, K. **The physics and chemistry of color: the fifteen causes of color**. New York: John Wiley & Sons, 1993.
- 4 WOLFRAM RESEARCH. **Michael Faraday**. Disponível em: < <http://scienceworld.wolfram.com/biography/Faraday.html> >. Acesso em: 15 jul. 2004.
- 5 O'CONNOR, J. J.; ROBERTSON, E. F. **James Clerk Maxwell**. Disponível em: < <http://www-gap.dcs.st-and.ac.uk/~history/Mathematicians/Maxwell.html> >. Acesso em: 15 jul. 2004.
- 6 O'CONNOR, J. J.; ROBERTSON, E. F. **Max Karl Ernst Ludwig Planck**. Disponível em: < <http://www-gap.dcs.st-and.ac.uk/~history/Mathematicians/Planck.html> >. Acesso em: 15 jul. 2004.
- 7 O'CONNOR, J. J.; ROBERTSON, E. F. **A history of quantum mechanics**. Disponível em: < http://www-gap.dcs.st-and.ac.uk/~history/HistTopics/The_Quantum_age_begins.html >. Acesso em: 15 jul. 2004.
- 8 LUMB, M. D. **Luminescence spectroscopy**. Londres: Academic Press, 1978.
- 9 KRÖGER, F. A. **Some aspects of the luminescence of solids**. Amsterdam: Elsevier, 1948.
- 10 MENG, J.; HUANG, Y.; WEIFENG, Z.; ZULIANG, D.; ZIQIANG, Z.; GUANGTIAN, Z. Photoluminescence in nanocrystalline BaTiO₃ and SrTiO₃. **Physics Letters A**, v. 205, p. 72-76, 1995.
- 11 LIN, C. T.; LEE, H. Y.; BITTING Jr., H. C.; LIPELES, R. A.; TUELING, M. B.; LEUNG, M. S. Emission and excitation spectra of thermally diffused ions in PLZT ceramics. **Chemical Physics Letters**, v. 174, n. 3-4, p. 269-277, 1990.
- 12 WOO-SEOK, C.; HAMADA, E. Planar defects and luminescence of BaTiO₃ particles synthesized by a polymerized complex method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 268, p. 78-82, 1998.
- 13 MURAKAMI, S.; MARKUS H.; DORIS, R.; TARO, S.; MAKOTO, M. Low-temperature luminescence and energy transfer processes in Eu³⁺, Nd³⁺, and Cr-doped sol-gel PLZT ceramics. **Journal of Luminescence**, v. 83-84, p. 215-219, 1999.

- 14 MURAKAMI, S.; MARKUS, H.; DORIS, R.; MAKOTO, M. Photoluminescence and decay profiles of undoped and Fe³⁺, Eu³⁺-doped PLZT ceramics at low temperatures down to 10 K. **Inorganica Chimica Acta**, v. 300-302, p. 1014-1021, 2000.
15. BOUMA, B.; BLASSE, G. Dependence of luminescence of titanates on their crystal structure. **Journal Physics Chemistry Solids**, v. 56, p. 261-265, 1995.
- 16 CANHAM, L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. **Applied Physics Letters**, v. 57, n. 10, p. 1046-1048, 1990.
- 17 WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.
- 18 CODY, G. D.; TIEDJE, T.; ABELES, B.; BROOKS, B.; GOLDSTEIN, Y. Disorder and the optical absorption edge of hydrogenated amorphous silicon. **Physics Review Letters**, v. 47, n. 20, p. 1480, 1981.
- 19 PIZANI, P. S.; BASSO, H. C.; LANCIOTTI Jr., F.; BOSCHI, T. M.; PONTES, F. M.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Photoluminescence of disordered ABO₃ perovskites. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 6, p. 824-826, 2000.
- 20 PONTES, F. M.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; LEE, E. J. H.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; CAMPOS, C. E. M.; LANCIOTTI, F.; MASTELLARO, V.; PINHEIRO, C. D. Photoluminescence at room temperature in amorphous SrTiO₃ thin films obtained by chemical solution deposition. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, p. 598-602, 2002.
- 21 PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; LAZARO, S. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, F. The role network modifiers in the creation of photoluminescence in CaTiO₃. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, p. 227-233, 2002.
- 22 LEITE, E. R.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; LAZARO, S. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, F. The origin of photoluminescence in amorphous lead titanate. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 1175-1178, 2003.
- 23 COM VERONET. **Teñido**. Disponível em: <<http://www.cueronet.com/flujograma/tenido.htm>>. Acesso em: 15 jul. 2004.
- 24 JANATA, J. **Principles of chemical sensors**. New York: Plenum Press, 1989. p. 258-259.
- 25 PONTES, F. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; CAMPOS, C. E. M.; LANCIOTTI, F. Correlation between the surface morphology and structure and the photoluminescence of amorphous PbTiO₃ thin films obtained by the chemical route, **Advanced Materials for Optics and Electronics**. v. 10, p. 81-89, 2000.
- 26 RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear magnetic structures. **Journal Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-71, 1969.
- 27 LARSON, A. C.; DREELE, V. **General structure analyses system (GSAS): user's manual**. [S. l.]: Los Alamos National Laboratory. 2001.

- 28 SAUDERS, V. R. **Crystal 98**: user's manual. Torino: University of Torino. 1998.
- 29 HUNTER, R. S. **The measurement of appearance**. New York: John Wiley & Sons, 1975. p. 348.
- 30 LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; CARREÑO, N. L. V.; LONGO, E.; PASKOCIMAS, C. A.; VARELA, J. A.; LANCIOTTI Jr., F.; CAMPOS, C. E. M.; PIZANI, P. S. Photoluminescence of nanostructured PbTiO₃ processed by high-energy mechanical milling. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 15, p. 2148-2150, 2001.
- 31 JASINEVICIUS, R. G.; SANTOS, F. J.; PIZANI, P. S.; DUDUCH, J. G.; PORTO, A. J. V. Surface amorphization in diamond turning of silicon crystal investigated by transmission electron microscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 272, p. 174-178, 2000.
- 32 LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; LEE, E. J. H.; AGUIAR, R.; LONGO, E.; PONTES, D. S. L.; NUNES, M. S. J.; MACEDO, H. R.; PIZANI, P. S.; LANCIOTTI Jr., F.; BOSCHI, T. M.; VARELA, J. A.; PASKOCIMAS, C. A. A novel approach for the development of photoluminescence material. **Applied Physics A**, v. 74, p. 529-532, 2001.
- 33 FREITAS, G. F. G.; SOLEDADE, L. E. B.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; PASKOCIMAS, C. A.; VARELA, J. A.; MELO, D. M. A.; CERQUEIRA, M.; NASAR, R. S. Photoluminescence in amorphous zirconium titanate. **Applied Physics A**, v. 78, p. 355-358, Jan. 2004.