

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

INSTITUTO DE QUÍMICA - CAMPUS DE ARARAQUARA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE DO PZT PURO, DOPADO COM NÍQUEL E  
TUNGSTÊNIO, COM PROPRIEDADES  
FOTOLUMINESCENTES À TEMPERATURA AMBIENTE**

RUBENS SOEIRO GONÇALVES

Tese apresentada ao Instituto de  
Química de Araraquara,  
como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Doutor em  
Química, Área de Concentração:  
Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Aparecida Zaghete Bertochi

Araraquara - SP

2004

Gonçalves, Rubens Soeiro

Síntese do PZT puro, dopado com níquel e tungstênio, com propriedades fotoluminescentes à temperatura ambiente / Rubens Soeiro Gonçalves. – Araraquara : [s.n], 2004.

146 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química

Orientador: Maria Aparecida Zaghete Bertochi

1. PZT puro e dopado com níquel e tungstênio; 2. Fotoluminescência; 3. Perovskita; “Gap” óptico; 6. Precursores Poliméricos. I. Título.

## **DADOS CURRICULARES**

RUBENS SOEIRO GONÇALVES

### **1. DADOS PESSOAIS**

- 1.1. Nascimento: 27/12/1964
- 1.2. Nacionalidade: Brasileira
- 1.3. Naturalidade: Maranhense
- 1.4. Estado Civil: Casado
- 1.5. Filiação: Salvador Gonçalves  
Nancy Soeiro Gonçalves
- 1.6. Profissão: Professor de 3º Grau
- 1.7. Documento de Identidade: 556371 –SSP-MA
- 1.8. Cadastro de Pessoa Física (CPF): 237754753 -20
- 1.9. Endereço Residencial: Avenida – Rua Anápolis Nº 11 e12, loteamento parque Araçagy, Paço do Lumiar, São Luis -Maranhão
- 1.10: Endereço Profissional: Avenida Getulio Vargas Nº 04, Monte Castelo - São Luis – Maranhão

### **2. FORMAÇÃO ACADÊMICA**

- 2.1. Engenharia Química  
concluído em Marco de 1992-Escola de Química UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro
- 2.2 Especialização em Metodologia do Ensino de 3º grau - CEMEG  
concluído em Junho de 1994 - UEMA - Universidade Estadual do Maranhão
- 2.3. Mestrado em Engenharia Elétrica – Área de Concentração Automação e Controle  
concluído em Abril de 2002 - UFMA (Universidade Federal do Maranhão)
- 2.4. Doutorado em Química  
Curso de Pós-Graduação em Química, concluído em Abril de 2004 – UNESP - Instituto de Química de Araraquara – SP.

### 3. TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS

*3.1 Influência dos óxidos de tungstênio e níquel nas propriedades luminescentes do pzt*  
**Gonçalves, R. S.; Zaghete, M. A.; Pizani, P. S.; Varela, J. A.; Longo, E.; Ravagnolli, P. J.;** – trabalho apresentado no CEBCIMAT 2002.

*3.2 Photoluminescence of Nanocrystalline Tungsten Doped PZT* – Abstract aceito, apresentado e encaminhado o full paper ao PTECH 2003 (Fourth International Latin-American Conference on powder Tecchnology) realizado em Novembro 2003 no Brasil  
**Rubens, S. G.; Zaghete, M. A.; Sidey, J. L. R.; Santos, D. M.; Paiva\_Santos, C. O.; Silva, M. S.; Cilense, M.; Varela, J. A.; Longo, E.**

*3.3 Study of the PZT's pyrolysis conditions doped with W and Ni and its relations to obtain an amorphous phase with lower amount organic materials* – Abstract aceito, apresentado e encaminhado o Extended Abstract ao PTECH 2003 (Fourth International Latin-American Conference on powder Tecchnology) realizado em Novembro 2003 no Brasil  
**Rubens, R. S.; Zaghete, M. A.; Santos, D. M.; Paiva\_Santos, C. O.; Varela J. A.; L. P. S. Santos.**

*3.4 Evolução da cristalinidade do ZT dopado com W – resumo aceito 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica ocorrido em João Pessoa –PB*  
**Santos, D. M.; Paiva\_Santos, C. O.; Zaghete, M. A.; Varela, J. A.; LONGO, E.; Soeiro, R. G.**

*3.5 Photoluminescence of pct processed by mechanochemical method* - Abstract aceito, apresentado e encaminhado o Extended Abstract ao PTECH 2003 (Fourth International Latin-American Conference on powder Tecchnology) realizado em Novembro 2003 no Brasil  
**Siqueira, J. R. R.; Paiva\_Santos, C. O.; Zorica Brankovic.; Rubens, S. G.; Zaghete, M. A.; Santos D M.; Varela J. A.; Longo, E.**

*3.6 Photoluminescenc emission of amorphized PZT* – Abstract aceito, apresentado e encaminhado o Extended Abstract ao PTECH 2003 (Fourth International Latin-American Conference on powder Tecchnology) realizado em Novembro 2003 no Brasil  
**M. S. Silva.; M. Cilense.; Rubens, R. S.; M. A. Zaghete.; J. A. Varela.; E. Longo.**

*3.7 Photoluminescence study of tungsten doped ZT* - Abstract aceito, apresentado e encaminhado o Extended Abstract ao PTECH 2003 (Fourth International Latin-American Conference on powder Tecchnology) realizado em Novembro 2003 no Brasil  
**Santos, D. M.; Paiva\_Santos, C. O.; Rubens, S. G.; Zaghete, M. A.; Sidey, J. L. R.; Varela, J. A.; Longo, E.**

*3.8 Photoluminescence of Nanocrystalline Tungsten Doped ZT* – Abstract aceito para o SBPmat 2003  
**Rubens, S. G.; Zaghete, M. A.; Sidey, J. L. R.; Santos, D. M.; Paiva\_Santos, C. O.; Siqueira, J. R. R.; Varela, J. A.; Longo, E.**

*3.9 Mechanomechemical synthesis of 0.8PbO+0.2CaO+TiO<sub>2</sub> (PCT) powders.*

Abstract aceito para o SBPmat 2003

**Siqueira, J. R.R.; Paiva\_Santos, C.O.; Rubens, S. G.; Zaghete, M. A.; Santos, D. M.; Varela, J. A.; Longo, E.**

*3.10 Kinetic analysis of the photoluminescent decay profiles of the excited state in amorphized PZT by high-energy ball milling method.*

Abstract aceito pelo ICAM 2004 (8th International Congress on Applied Mineralogy) a ser realizado no Brasil.

**Rubens, S. G.; Zaghete, M. A.; Long, E. , Sidey, J. L. R.; Varela, J. A.**

*3.11 "Kinetic analysis of the photoluminescent decay profiles of the excited state in amorphous tungsten and nickel doped PZT*

Abstract aceito pelo 2004 MRS Spring Meeting, a ser realizado nos EUA.

**Rubens, S. G.; Zaghete, M. A.; Longo, R.; Varela, J. A.**

*3.12 Kinetic analysis of the photoluminescent decay profiles of the excited state in nickel doped and pure Pzt.*

Abstract aceito para o CEBCIMAT 2004.

**Rubens, S. G.; Zaghete, M. A.; Santos, D. M.; Siqueira, J. R.R.; Paiva\_Santos, C.O.; Silva, M. S.; Cilense, M.; Sidey, J. L. R.; Long, E.; Varela, J. A.**

*3.13 Theoretical and experimental study on origin of photoluminescence in crystalline PZT milled in a high-energy ball milling process.*

Abstract aceito para o CEBCIMAT 2004.

**Silva, M. S.; Cilense, M.; Longo, E.; Góes, M. S.; Orhan, E.; Rubens, S. G.; Zaghete, M. A.;and Varela, J. A.**

## COMISSÃO EXAMINADORA

Prof.<sup>a</sup>.Dr.<sup>a</sup> Maria Aparecida Zaghete Bertochi (Orientadora) - Instituto de Química/UNESP/Araraquara.

Prof.Dr. Massao Ionashiro - Instituto de Química/UNESP/Araraquara.

Prof.Dr. Antonio Tallarico Vicente Adorno - Instituto de Química/UNESP/Araraquara.

Prof.Dr. Antonio Carlos Hernandez - Instituto de Física/USP/São Carlos.

Prof.Dr. Paulo Sérgio Pizani - Instituto de Física/UFSCAR/São Carlos.

*“Cada pessoa faz o que a pessoa quer!”*  
*(Bianca, minha filha, aos três anos de idade)*

## DEDICATÓRIA

A Bianca e Gisele por terem estado ao meu lado, meus amores.

Aos meus irmãos, Valdonam, Liziane, Ronald, George e Jailson.

A Débora e Letícia,

Aos Tios Ribamar, Raimundo, Zé, Chico, Arlete, Azilete, Carlos, Tereza, Lacy, Sirley, Karla, Sandra, Sandro, Lurdinha e famílias.

Às avós Doninha e Tereza.

A minha mãe, Nancy (*in memoriam*)

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por me proporcionar a oportunidade da concretização de mais este trabalho.

À Professora Zaghete, pela amizade, discussões valiosas que contribuíram para que eu pudesse chegar aqui.

Ao Professor Elson Longo, pelo apoio, contribuições, sugestões e amizade.

Ao Professor Varela por acreditar na parceria CEFET-MA/IQ-UNESP.

Ao Professor Carlos Paiva pela atenção, apoio e contribuições.

Aos professores, Massao, Talarico, Mario Cilense, Marian, Sidney e Leining.

Aos colegas do Maranhão: Tiago, Maia, Siqueira, Denilson, Parga, Iedo, Presley Chiquinho, Ítalo, Adacy, Alfredo, Vicente, Delba, Mírzia, pela convivência agradável durante nossa estadia em Araraquara,

Ao pessoal da sessão de pós-graduação, pelo atendimento, e recepção sempre agradáveis, Izolina, Vilma.

À Rogéria Gonçalves, pela contribuição, apoio e discussões.

A Neide e Irene pelo apoio na realização dos exames de DRX e IR,

À dona Maria e dona Luiza.

Aos colegas do LIEC/UNESP: Alexandre, Rosano, Margareth, Daniela, Gisele, Lango, Pedro, Luciana.

À Carla Miranda pelo apoio na redação final.

Ao CEFET-MA pela liberação das atividades docente durante o Doutorado.

À FAPEM pelo apoio financeiro.

Ao LIEC/ UFSCAR.

E a todos que contribuíram de forma direta ou indiretamente.

## ABREVIACÕES

NBO – Non Brindging Oxygen (Oxignio não ligado)

LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital (orbital molecular desocupado de energia mais baixa)

HOMO - Highest Occupied Molecular Orbital (orbital molecular ocupado de energia mais alta)

LIEC/ UFSCAR – Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica da  
Universidade Federal de São Carlos

PZT – Titanato Zirconato de Chumbo

PNZT - Titanato Zirconato de Chumbo dopado com Níquel

PWZT - Titanato Zirconato de Chumbo dopado com Tungstênio

PNXZT - Titanato Zirconato de Chumbo, dopado com Níquel

(onde X = 2, 4, 6 ou 8% molar )

PWYZT - Titanato Zirconato de Chumbo, dopado com Tungstênio

(onde Y = 2, 4, 6 ou 8% molar )

BV – Banda de Valência

BC – Banda de Condução

## Índice Analítico

|                                                        |           |
|--------------------------------------------------------|-----------|
| Índice Analítico                                       | i         |
| Índice de Figuras                                      | iii       |
| Índice de Tabelas                                      | xvi       |
| Resumo                                                 | xvii      |
| Abstract.....                                          | xviii     |
| <br>                                                   |           |
| <b>1. INTRODUÇÃO.....</b>                              | <b>1</b>  |
| <b>2. OBJETIVOS.....</b>                               | <b>5</b>  |
| <b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>                   | <b>8</b>  |
| <b>4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>                    | <b>17</b> |
| 4.1 Luminescência.....                                 | 17        |
| 4.1.1 Medidas ópticas de fotoluminescência.....        | 21        |
| 4.1.2 Decaimento de Luminescência.....                 | 22        |
| 4.3 Semicondutores.....                                | 24        |
| 4.3.1 Banda de Energia em Cristais.....                | 24        |
| 4.3.2 Absorção de Luz em Semicondutores.....           | 28        |
| 4.3.3 Recombinação Elétron-Buraco.....                 | 30        |
| 4.3.4 Estimativa do “band gap” .....                   | 30        |
| 4.3.5 Reflexão Difusa e o Coeficiente de Absorção..... | 31        |
| 4.3.6 “Gap” direto e “Gap” Indireto.....               | 32        |
| 4.4 A estrutura do PZT.....                            | 36        |
| 4.4.1 A estrutura de bandas de energia do PZT.....     | 40        |
| <b>5. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>                     | <b>43</b> |
| 5.1. Reagentes Utilizados.....                         | 43        |
| 5.2. Método Pechini de preparação.....                 | 43        |
| 5.3. Preparação das soluções estoques.....             | 45        |
| 5.3.1. Solução de Titânio.....                         | 45        |
| 5.3.2. Solução de Zircônio .....                       | 45        |
| 5.3.3. Solução de Citrato de Tungstênio.....           | 46        |
| 5.3.4. Solução de Citrato de Níquel.....               | 46        |
| 5.4. Preparação dos pós de PZT.....                    | 47        |

|                                                                                                                |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.5. Moagem de alta energia.....                                                                               | 47         |
| 5.6. Métodos de caracterização.....                                                                            | 48         |
| 5.6.1 Análise gravimétrica quantitativa.....                                                                   | 48         |
| 5.6.2. Termogravimetria (TG).....                                                                              | 48         |
| 5.6.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....                                                         | 49         |
| 5.6.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (I.V).....                                         | 49         |
| 5.6.5 Difratometria de Raios X (DRX).....                                                                      | 50         |
| 5.6.6 Espectroscopia de Transmissão (UV VIS).....                                                              | 51         |
| 5.6.7 Área Superficial – Método BET.....                                                                       | 52         |
| 5.7 Métodos de caracterização da Fotoluminescência.....                                                        | 53         |
| 5.7.1 Espectroscopia eletrônica de excitação e emissão.....                                                    | 53         |
| 5.7.2 Medidas cinéticas de fotoluminescência.....                                                              | 54         |
| 5.7.2.1 Fotoluminescência resolvida no tempo.....                                                              | 54         |
| <b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>                                                                               |            |
| 6.1 Caracterização dos pós de PZT, PNZT e PWZT – Análise termogravimétrica.....                                | 55         |
| 6.2 Caracterização dos pós de PZT, PNZT e PWZT –<br>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho..... | 65         |
| 6.3 Caracterização dos pós de PZT, PNZT e PWZT -<br>Difratometria de Raios X.....                              | 67         |
| 6.4 Observação de fotoluminescência em PZT, PNZT e PWZT desordenados.....                                      | 79         |
| 6.5 Observação de fotoluminescência em PZT amorfizado.....                                                     | 92         |
| 6.6 Caracterização dos pós de PZT, PNZT e PWZT –<br>Dependência espectral na região do UV visível.....         | 94         |
| 6.6.1 Estimativa do “gap” óptico.....                                                                          | 100        |
| 6.6.2 Estimativa da energia de fônons.....                                                                     | 106        |
| 6.7 Caracterização do pós de PZT, PNZT e PWZT –<br>decaimento do estado excitado.....                          | 110        |
| 6.7.1 Fotoluminescência Resolvida no Tempo.....                                                                | 132        |
| <b>7. CONCLUSÕES.....</b>                                                                                      | <b>135</b> |
| <b>8. REFERÊNCIAS .....</b>                                                                                    | <b>138</b> |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 3.1</b> Processo esquemático da luminescência no $\text{SrTiO}_3$ . 1 – captura do buraco; 2 – captura do elétron; 3 – formação de um pequeno “polaron”; 4 e 5 – formação retardada de um STE; 4 e 6 – formação direta de um STE. [77]..... | 12 |
| <b>Figura 4.1</b> Representação esquemática de um centro luminescente (A). A emissão indica o retorno radiativo; e o calor, o retorno não radiativo para o estado fundamental [48].....                                                               | 18 |
| <b>Figura 4.1</b> Representação esquemática de um centro luminescente (A). A emissão indica o retorno radiativo; e o calor, o retorno não radiativo para o estado fundamental [48]. .....                                                             | 18 |
| <b>Figura 4.2</b> Processo de emissão e excitação de um material hipotético [51]. .....                                                                                                                                                               | 19 |
| <b>Figura 4.3</b> Representação esquemática dos níveis gerados por impurezas doadoras e aceptoras em um semicondutor. $E_g$ é o “gap” de energia [51]. .....                                                                                          | 21 |
| <b>Figura 4.4</b> Formação de bandas de níveis de energia devido à aproximação dos átomos em um sólido [57].....                                                                                                                                      | 25 |
| <b>Figura 4.5</b> Estrutura de bandas de energia de arseneto de gálio (GaAs) [59].....                                                                                                                                                                | 26 |
| <b>Figura 4.6</b> Estrutura de bandas de energia do silício (Si) [59].....                                                                                                                                                                            | 27 |
| <b>Figura 4.7</b> Os três diferentes tipos de fototransições em semicondutor [64].....                                                                                                                                                                | 29 |
| <b>Figura 4.8</b> (a) Absorção de fótons e (b) variação do coeficiente de absorção com a frequência do fóton em semicondutor de “gap” direto [57].....                                                                                                | 33 |

|                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 4.9</b> (a) transição eletrônica do topo da banda de valência para dois mínimos da banda de condução; e (b) variação do coeficiente de absorção com a frequência do fóton em semicondutor de “gap” indireto [57]..... | 35 |
| <b>Figura 4.10</b> Cella unitária da estrutura perovsquita cúbica com o cátion B no centro da célula [69,72]. No caso do PZT teremos A = Pb e B = Zr ou Ti .... Pág 37                                                          |    |
| <b>Figura 4.11</b> (a) Cella unitária da estrutura perovsquita cúbica, com o cátion B no centro da célula e (b) Cátion A na origem e o cátion B no centro do octaedro [72].....                                                 | 39 |
| <b>Figura 4.12</b> Estrutura de bandas de energia do PZT cristalino, calculada pelo IQ-UFSCAR.....                                                                                                                              | 41 |
| <b>Figura 4.13</b> Estrutura de bandas de energia do PZT deformado, calculada pelo IQ-UFSCAR.....                                                                                                                               | 41 |
| <b>Figura 4.14</b> Clusters representando a fase (a) cristalina e (b) deformada [36].....                                                                                                                                       | 42 |
| <b>Figura 6.1</b> Curva TG percentual das resinas em função da temperatura.: PZT, PN2ZT e PN8ZT. Razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , atmosfera de ar com vazão de $25\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ .....       | 58 |
| <b>Figura 6.2</b> Curvas DSC das resinas em função da temperatura: PZT, PN2ZT e PN8ZT. Razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , atmosfera de ar com vazão de $25\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ .....                 | 58 |
| <b>Figura 6.3</b> Curva TG percentual das resinas em função da temperatura: PZT, PW2ZT e PW8ZT. Razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , atmosfera de ar com vazão de $25\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ .....        | 59 |
| <b>Figura 6.4</b> Curvas DSC das resinas em função da temperatura.: PZT, PW2ZT e PW8ZT. Razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , atmosfera de ar com vazão de $25\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ . ....               | 59 |

|                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 6.5</b> Curvas DSC das resinas em função da temperatura, em detalhe: PZT, PN2ZT, PN8ZT, PW2ZT e PW8ZT. Razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , atmosfera de ar com vazão de $25\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ..... | 60 |
| <b>Figura 6.6</b> Curva TG percentual residual da amostra PZT e PN2ZT, previamente tratadas nas condições otimizadas na mesma temperatura de $280^{\circ}\text{C}$ por diferentes intervalos de tempo.....                                | 62 |
| <b>Figura 6.7</b> Curva TG percentual residual da amostra PW2ZT, previamente tratadas nas condições otimizadas na mesma temperatura de $290^{\circ}\text{C}$ por diferentes intervalos de tempo.....                                      | 62 |
| <b>Figura 6.8</b> Curvas TG e DSC da amostra PW2ZT, previamente tratadas nas condições otimizadas na mesma temperatura de $290^{\circ}\text{C}$ , por 70 horas.....                                                                       | 63 |
| <b>Figura 6.9</b> Curvas TG residual da amostra PN6ZT, previamente tratada nas condições otimizadas e submetida a um tempo infinito de 400 horas.....                                                                                     | 63 |
| <b>Figura 6.10</b> Espectros obtidos na região do infravermelho para pós de PZT, PN2ZT, PN8ZT tratados nas condições otimizadas. A título de comparação o espectro do carvão.....                                                         | 66 |
| <b>Figura 6.11</b> Espectros obtidos na região do infravermelho para pós de PZT, PW2ZT, PW8ZT tratados nas condições otimizadas. A título de comparação o espectro do carvão.....                                                         | 66 |
| <b>Figura 6.12</b> Difrátogramas de raios X dos pós de PZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalizada.....                                                       | 68 |

|                                                                                                                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 6.13</b> Difrátogramas de raios X dos pós de PN2ZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalizada.....  | 68 |
| <b>Figura 6.14</b> Difrátogramas de raios X dos pós de PN4ZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalizada.....  | 69 |
| <b>Figura 6.15</b> Difrátogramas de raios X dos pós de PN8ZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalizada.....  | 69 |
| <b>Figura 6.16</b> Difrátogramas de raios X dos pós de PW2ZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalizada.....  | 70 |
| <b>Figura 6.17</b> Difrátogramas de raios X dos pós de PW4ZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalizada.....  | 70 |
| <b>Figura 6.18</b> Difrátogramas de raios X dos pós de PW6ZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalizada. .... | 71 |
| <b>Figura 6.19</b> Difrátogramas de raios X dos pós de PW8ZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalizada. .... | 71 |
| <b>Figura 6.20</b> Difrátogramas de raios X dos pós de (a) PN8ZT e (b) PW8ZT mostrando as fases secundárias identificadas.....                                                         | 72 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 6.21</b> Difratomogramas de raios X dos pós de PZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalizada. ....                                                                                                                                                           | 74 |
| <b>Figura 6.22</b> Difratomogramas de raios X dos pós de PN2ZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalizada. ....                                                                                                                                                         | 74 |
| <b>Figura 6.23</b> Difratomogramas de raios X dos pós de PW2ZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalizada. ....                                                                                                                                                         | 75 |
| <b>Figura 6.24</b> Difratomogramas de raios X dos pós de PZT, PN2ZT, PN4ZT e PN8ZT, mostrando que a amostra tratada fora da condição ótima (PN4ZT), encontra-se em maior grau de ordenamento em relação às demais amostras tratadas na condição ótima (PN2ZT e PN8ZT). A título de comparação o padrão da amostra de PZT puro cristalizada. .... | 76 |
| <b>Figura 6.25</b> Difratomogramas de raios X dos pós de PZT, PN2ZT e PN8ZT, PW2ZT e PW8ZT, tratados a um tempo infinito. ....                                                                                                                                                                                                                   | 77 |
| <b>Figura 6.26</b> Difratomogramas de raios X do pó de PZT submetido à moagem mecânica, mostrando que as amostras sofreram desordem estrutural em função do período de amorfização. A título de comparação o padrão da amostra cristalizada.....                                                                                                 | 78 |
| <b>Figura 6.27</b> Espectros de fotoluminescência de excitação à temperatura ambiente, para o PZT e PN4ZT, calcinados a 280°C por 60 horas. ....                                                                                                                                                                                                 | 81 |
| <b>Figura 6.28</b> Espectros de fotoluminescência de excitação à temperatura ambiente, para o PW2ZT e PW8ZT, calcinados a 280°C por 60 horas. ....                                                                                                                                                                                               | 81 |

|                                                                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 6.29</b> Espectros de fotoluminescência de emissão à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda de excitação para o PZT puro, calcinado a 280°C por 60 horas. .... | 82 |
| <b>Figura 6.30</b> Espectros de fotoluminescência de emissão à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda de excitação para o PZT puro, calcinado a 300°C por 60 horas. .... | 82 |
| <b>Figura 6.31</b> Espectros de fotoluminescência de emissão à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda de excitação para o PN2ZT, calcinado a 280°C por 60 horas. ....    | 83 |
| <b>Figura 6.32</b> Espectros de fotoluminescência de emissão à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda de excitação para o PN4ZT, calcinado a 280°C por 60 horas. ....    | 83 |
| <b>Figura 6.33</b> Espectros de fotoluminescência de emissão à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda de excitação para o PN8ZT, calcinado a 280°C por 60 horas. ....    | 84 |
| <b>Figura 6.34</b> Espectros de fotoluminescência de emissão à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda de excitação para o PW2ZT, calcinado a 280°C por 60 horas.....     | 84 |
| <b>Figura 6.35</b> Espectros de fotoluminescência de emissão à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda de excitação para o PW2ZT, calcinado a 300°C por 60 horas. ....    | 85 |
| <b>Figura 6.36</b> Espectros de fotoluminescência de emissão à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda de excitação para o PW4ZT, calcinado a 280°C por 60 horas. ....    | 85 |

|                                                                                                                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 6.37</b> Espectros de fotoluminescência de emissão à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda de excitação para o PW4ZT, calcinado a 300°C por 60 horas. ....   | 86 |
| <b>Figura 6.38</b> Espectros de fotoluminescência de emissão à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda de excitação para o PW6ZT, calcinado a 280°C por 60 horas. ....   | 86 |
| <b>Figura 6.39</b> Espectros de fotoluminescência de emissão à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda de excitação para o PW6ZT, calcinado a 300°C por 60 horas. ....   | 87 |
| <b>Figura 6.40</b> Espectros de fotoluminescência de emissão à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda de excitação para o PW8ZT, calcinado a 280°C por 60 horas. ....   | 87 |
| <b>Figura 6.41</b> Espectros de fotoluminescência de emissão à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda de excitação para o PW8ZT, calcinado a 300°C por 60 horas. ....   | 88 |
| <b>Figura 6.42</b> Variação do deslocamento da banda de emissão fotoluminescente à temperatura ambiente em função do comprimento de onda de excitação ( <i>Stokes shift</i> ). ....     | 89 |
| <b>Figura 6.43</b> Variação do comprimento de onda de emissão referente à intensidade máxima, para a excitação em 450 nm, em função da concentração molar percentual dos dopantes. .... | 90 |
| <b>Figura 6.44</b> Variação do comprimento de onda de emissão referente à intensidade máxima para a excitação em 450 nm, em função da concentração molar percentual dos dopantes. ....  | 91 |

|                                                                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 6.45</b> Variação da área (BET) para o PZT amorfizado<br>mecanicamente em função do período de amorfização. ....                                                                 | 93 |
| <b>Figura 6.46</b> Espectro de fotoluminescência de emissão à temperatura<br>ambiente do PZT amorfizado mecanicamente; excitação em 470 nm.....                                            | 93 |
| <b>Figura 6.47</b> Espectros de absorção UV_Visível do PZT, mostrando<br>que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação<br>o padrão da amostra cristalina. ....   | 95 |
| <b>Figura 6.48</b> Espectros de absorção UV_Visível do PN2ZT, mostrando<br>que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação<br>o padrão da amostra cristalina. .... | 96 |
| <b>Figura 6.49</b> Espectros de absorção UV_Visível do PN4ZT, mostrando<br>que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação<br>o padrão da amostra cristalina. .... | 96 |
| <b>Figura 6.50</b> Espectros de absorção UV_Visível do PN8ZT, mostrando<br>que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação<br>o padrão da amostra cristalina. .... | 97 |
| <b>Figura 6.51</b> Espectros de absorção UV_Visível do PW2ZT, mostrando<br>que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação<br>o padrão da amostra cristalina. .... | 97 |
| <b>Figura 6.52</b> Espectros de absorção UV_Visível do PW4ZT, mostrando<br>que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação<br>o padrão da amostra cristalina. .... | 98 |

|                                                                                                                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 6.53</b> Espectros de absorção UV_Visível do PW6ZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalina. .... | 98  |
| <b>Figura 6.54</b> Espectros de absorção UV_Visível do PW8ZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalina. .... | 99  |
| <b>Figura 6.55</b> Espectros de absorção UV_Visível do PZT puro, amorfizado mecanicamente. A título de comparação o padrão da amostra cristalina (o pó de partida). ....             | 100 |
| <b>Figura 6.56</b> Procedimento de cálculo do “gap” óptico obtido através do modelo de Wood and Tauc [65] para a amostra PZT puro, tratado a 280°C por 60 horas.....                 | 103 |
| <b>Figura 6.57</b> Procedimento de cálculo do “gap” óptico obtido através do modelo de Wood and Tauc [65] para o PZT puro, tratado a 700°C por 4 horas.....                          | 103 |
| <b>Figura 6.58</b> Procedimento de cálculo do “gap” óptico obtido através do modelo de Wood and Tauc [65] para o PW6ZT , tratado a 700°C por 4 horas.....                            | 104 |
| <b>Figura 6.59</b> Variação do “gap” óptico para todas as amostras dos pós de: PZT, PNZT e PWZT em função da concentração percentual molar do dopante.....                           | 104 |
| <b>Figura 6.60</b> Procedimento de cálculo da energia do multifônons segundo Resende [57] para a amostra PZT puro, tratado a 280°C por 60 horas.....                                 | 107 |
| <b>Figura 6.61</b> Procedimento de cálculo da energia de multifônons segundo Resende [57] para a amostra PN2ZT, tratada a 700°C por 4 horas.....                                     | 107 |
| <b>Figura 6.62</b> Procedimento de cálculo da energia de multifônons segundo Resende [57] para a amostra PW4T, tratada a 700°C por 4 horas.....                                      | 108 |

|                                                                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 6.63</b> Variação da Energia de multifônons para todas as amostras dos pós de PZT, PNZT e PWZT amorfas e cristalinas, em função da concentração percentual molar dopante. .... | 108 |
| <b>Figura 6.64</b> Curva de decaimento do estado excitado da amostra PZT puro, calcinado a 280°C por 60 horas, para $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ . ....                              | 111 |
| <b>Figura 6.65</b> Curva de decaimento do estado excitado da amostra PZT puro, calcinado a 300°C por 60 horas, para $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ . ....                              | 111 |
| <b>Figura 6.66</b> Curva de decaimento do estado excitado da amostra PN2ZT, calcinado a 280°C por 60 horas, para $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ . ....                                 | 112 |
| <b>Figura 6.67</b> Curva de decaimento do estado excitado da amostra PN2ZT, calcinado a 280°C por 60 horas, $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ . Ajuste por uma exponencial simples.....   | 112 |
| <b>Figura 6.68</b> Curva de decaimento do estado excitado da amostra PN2ZT, calcinado a 300°C por 60 horas, $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ . ....                                      | 113 |
| <b>Figura 6.69</b> Curva de decaimento do estado excitado da amostra PN4ZT, calcinado a 280°C por 60 horas, para $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ . ....                                 | 113 |
| <b>Figura 6.70</b> Curva de decaimento do estado excitado da amostra PN4ZT, calcinado a 300°C por 60 horas, para $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ . ....                                 | 114 |
| <b>Figura 6.71</b> Curva de decaimento do estado excitado da amostra PN8ZT, calcinado a 280°C por 60 horas, para $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .....                                  | 114 |
| <b>Figura 6.72</b> Curva de decaimento do estado excitado da amostra PN8ZT, calcinado a 300°C por 60 horas, $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .....                                       | 115 |

|                                                                                                                                                                                                  |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 6.73</b> Curva de decaimento do estado excitado da amostra PW2ZT, calcinado a 280°C por 60 horas, $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .                                                   | 115 |
| <b>Figura 6.74</b> Curva de decaimento do estado excitado da amostra PW2ZT, calcinado a 300°C por 60 horas, $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .                                                   | 116 |
| <b>Figura 6.75</b> Curva de decaimento do estado excitado da amostra PW4ZT, calcinado a 280°C por 60 horas, $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .                                                   | 116 |
| <b>Figura 6.76</b> Curva de decaimento do estado excitado da amostra PW4ZT, calcinado a 300°C por 60 horas, $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .                                                   | 117 |
| <b>Figura 6.77</b> Curva de decaimento do estado excitado da amostra PW6ZT, calcinado a 280°C por 60 horas, $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .                                                   | 117 |
| <b>Figura 6.78</b> Curva de decaimento do estado excitado da amostra PW6ZT, calcinado a 300°C por 60 horas, $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .                                                   | 118 |
| <b>Figura 6.79</b> Curva de decaimento do estado excitado da amostra PW8ZT, calcinado a 280°C por 60 horas, $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .                                                   | 118 |
| <b>Figura 6.80</b> Curva de decaimento do estado excitado da amostra PW8ZT, calcinado a 300°C por 60 horas, $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .                                                   | 119 |
| <b>Figura 6.81</b> Variação do parâmetro ajustado A1 do decaimento luminescente dos pós de PZT, PNZT e PWZT, em função da concentração percentual molar. $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .      | 122 |
| <b>Figura 6.82</b> Variação do parâmetro ajustado $\beta$ do decaimento luminescente dos pós de PZT, PNZT e PWZT, em função da concentração percentual molar. $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ . | 122 |

|                                                                                                                                                                                                       |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 6.83</b> Variação do parâmetro b, tempo de vida, do decaimento luminescente dos pós de PZT, PNZT e PWZT, em função da concentração percentual molar. $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ ..... | 123 |
| <b>Figura 6.84</b> Curva de decaimento do estado excitado da amostra PZT, calcinado a 280°C por 80 horas, $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ . ....                                                     | 124 |
| <b>Figura 6.85</b> Curva de decaimento do estado excitado da amostra PZT, calcinado a 280°C por 120 horas, $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ . ....                                                    | 124 |
| <b>Figura 6.86</b> Curva de decaimento do estado excitado da amostra PN2ZT, calcinado a 280°C por 80 horas, $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ . ....                                                   | 125 |
| <b>Figura 6.87</b> Curva de decaimento do estado excitado da amostra PN2ZT, calcinado a 280°C por 120 horas, $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .....                                                   | 125 |
| <b>Figura 6.88</b> Curva de decaimento do estado excitado da amostra PW2ZT, calcinado a 290°C por 70 horas, $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ . ....                                                   | 126 |
| <b>Figura 6.89</b> Curva de decaimento do estado excitado da amostra PW2ZT, calcinado a 290°C por 140 horas, $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .....                                                   | 126 |
| <b>Figura 6.90</b> Curva de decaimento do estado excitado da amostra PZT puro, amorfizado durante 30 horas, $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ . ....                                                   | 127 |
| <b>Figura 6.91</b> Curva de decaimento do estado excitado da amostra PZT puro, amorfizado durante 50 horas, $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ . ....                                                   | 127 |
| <b>Figura 6.92</b> Curva de decaimento do estado excitado da amostra PNZT. A linha cheia representa o ajuste por uma dupla exponencial decrescente. $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ . ....           | 131 |

**Figura 6.93** Espectros de fotoluminescência resolvida no tempo da amostra

PZT puro, calcinado a 300°C por 60 horas. .... 133

**Figura 6.94** Espectros de fotoluminescência resolvida no tempo da amostra

PW8ZT, calcinado a 300°C por 60 horas. .... 133

## ÍNDICE DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabela 5.1</b> Reagentes químicos utilizados com suas respectivas características.....                                                                                                                                                                                                          | 43  |
| <b>Tabela 6.1</b> “Gap” ópticos obtidos através no modelo de Wood and Tauc [65].....                                                                                                                                                                                                               | 101 |
| <b>Tabela 6.2</b> “Gap” ópticos obtidos através no método de Wood and Tauc [65]<br>para as amostras calcinadas na mesma temperatura e diferentes intervalos<br>de tempo e para o PZT amorfizado mecanicamente.....                                                                                 | 106 |
| <b>Tabela 6.3</b> Parâmetros ajustados das emissões dos estados excitados, calculados<br>a partir do ajuste não linear, utilizando-se a lei da potência, referentes às amostras<br>calcinadas a diferentes temperaturas de 280 e 300°C por 60 horas.....                                           | 120 |
| <b>Tabela 6.4</b> Parâmetros ajustados das emissões dos estados excitados, calculados<br>a partir do ajuste não linear, utilizando-se a lei da potência, referentes às amostras<br>calcinadas na mesma temperatura e diferentes intervalos de tempo, e para o PZT<br>amorfizado mecanicamente..... | 128 |

## RESUMO

Neste trabalho, são apresentadas as condições de otimização da decomposição térmica do PZT puro e dopado com níquel e tungstênio, nas concentrações de 2, 4, 6 e 8% molar do dopante, para a obtenção de amostras com baixo teor de matéria orgânica visando à caracterização da propriedade fotoluminescente à temperatura ambiente. Os resultados experimentais da análise térmica mostraram que a condição para a obtenção das amostras amorfas com baixo teor de matéria orgânica está relacionada diretamente com o ordenamento estrutural da estrutura perovskita. Este fato é devido à estabilidade do grupo carboxílico residual proveniente do processo de síntese, o Pechini. Os resultados de espectroscopia UV visível apresentados corroboram os dados de difratometria de Raios X quanto à desordem estrutural do sistema amorfo. Os dados de espectroscopia UV visível foram utilizados também para o cálculo do “gap” óptico e energia de multifônons, onde os resultados sugerem a criação de novos estados intermediários dentro da zona proibida, quando a amostra se encontra em alto grau de desordem estrutural relativamente a amostra cristalina. Estes novos estados são responsáveis pela propriedade fotoluminescente observada à temperatura ambiente. Resultados experimentais sugerem que a propriedade fotoluminescente à temperatura ambiente depende somente da desordem estrutural, isto devido ao fato da propriedade fotoluminescente ter sido observada também em amostras amorfizadas mecanicamente, através de moinho de alta energia. Em adição, a análise da cinética do decaimento radiativo do estado excitado apresentada, forneceu o parâmetro característico do tempo de vida da mesma ordem de grandeza para ambas as amostras provenientes das rotas de decomposição térmica e amorfização mecânica. Foi investigada também a proposta de dois tempos de vida, um rápido e outro lento, associados a cada centro emissor, através dos espectros de fotoluminescência resolvida no tempo.

## ABSTRACT

In this research, it is showed the best conditions of thermal decomposition of the pure and doped PZT with nickel and tungsten at the concentration of 2, 4, 6 and 8% molar necessary to obtain powders samples with lower amount of the organic matter, aiming the photoluminescent characterization at room temperature. The experimental results obtained for thermal analysis showed that the condition to obtaining amorphous samples with lower amount of the organic matter is directly related with structural order of the perovskite structure. This fact is due the stability of the carboxylic residual group which is a result of the synthesizing process, the Pechini. The results of the UV visible spectroscopy presented were confirmed by the X ray diffractometry datas in relation to the structural disorder of the amorphous system. The optical gap and multiphonons energy were also determineted by using the UV visible data where the results suggest the creation of new intermediate states within the forbidden band when the sample is a higher structural disorder relatively at the crystalline phase. Theses new states are responsible for photoluminescent properties at room temperature. Experimental results suggest that the photoluminescent properties at room temperature depend only on the structural disorder, this due the photoluminescent at room temperature has been observed also in the samples that were mechanically amorphized by high milling ball method. In addition, the radiative decay profile of the excited state presented gave the characteristic parameter of the lifetime of the same order for both samples from the thermal decomposition and mechanical amorphization routes. It was also investigated the proposal of the two lifetime, a faster one and slower one, associated to each emissor center through the time-resolved spectroscopy.

## **I – INTRODUÇÃO**

O desenvolvimento de materiais semicondutores com propriedades ópticas tal como fotoluminescência, eletroluminescência, ou com propriedades ópticas não lineares tem sido alvo de recentes pesquisas na busca do desenvolvimento de novos dispositivos.

Apesar de os compostos com estrutura do tipo perovskita terem sido extensivamente estudados ao longo dos últimos 60 anos, no que tange ao seu efeito piezoeletrico e suas propriedades ferroelétricas, só agora começa ser estudado quanto as suas propriedades luminescentes à temperatura ambiente. Esta nova linha de pesquisa surgiu a partir de 1999 com as primeiras observações da fotoluminescência de compostos com estrutura do tipo perovskita no estado amorfo à temperatura ambiente, a qual foi observada pelo grupo LIEC/UFSCAR, pois os estudos realizados em compostos com estrutura do tipo perovskita, até então, apresentavam luminescência à temperaturas criogênicas, entretanto no estado cristalino. A observação da propriedade luminescente à temperatura ambiente é interessante porque abre novas perspectivas de aplicações antes limitadas a temperaturas criogênicas.

Embora haja questionamentos quanto a origem dessa nova propriedade, onde citam-se: a influência do teor de carbono na contribuição da absorção óptica e conseqüente participação no “gap” óptico; e a influência de fenômenos de superfície, na contribuição da luminescência, os estudos do grupo LIEC/UFSCAR têm sido direcionados fundamentalmente para a proposta de que a condição necessária e suficiente como fonte geradora da propriedade fotoluminescente em materiais com estrutura do tipo perovskita não cristalinos à temperatura ambiente, é o par elétron-buraco que surge em função da excitação eletrônica do sistema penta-hexa coordenado, no caso do titanato de bário, com

alto grau de desordem estrutural, onde uma vez excitado para um nível de maior energia o elétron pode retornar a condição de equilíbrio radiativamente ou não radiativamente. O retorno radiativo é realizado com a liberação de fótons (a fotoluminescência propriamente dita) e o retorno não radiativo produz fônons (vibração da rede cristalina).

O sistema penta-hexa coordenado referido foi primeiramente constatado empiricamente através de exames XANES (X-ray absorption near edge spectroscopy) no composto titanato de bário o qual apresenta estrutura do tipo perovsqita, onde os resultados revelaram a coexistência dos dois tipos de coordenação do titânio pelo oxigênio. Este resultado indicava que o processo de cristalização já havia sido iniciado no sólido. A partir daí então, surgiu a proposta teórica da fotoluminescência em cerâmica com estrutura perovsqita que é atualmente defendida.

A proposta do surgimento de novos estados eletrônicos dentro do “gap” como sendo os responsáveis pela propriedade é justificada de duas maneiras. Primeiro, através de dados empíricos com a quantificação do “gap” das amostras cristalinas e não-cristalinas. Segundo, através do cálculo da estrutura de bandas que é obtida através de simulação computacional em modelos estruturais, o chamado cluster, onde é levada em consideração a condição de quebra da simetria proposital comparativamente ao sistema cristalino. Na simulação computacional tem sido utilizado método *ab-initio* e o método de Hartree-Fock.

A quebra de simetria proposital é conseguida através da não estequiometria e/ou do estiramento da ligação entre os átomos de titânio e oxigênio, os oxigênios não ligados (NBO), no cluster (um modelo finito do sólido) do composto com estrutura perovsqita em estudo.

O resultado dos procedimentos citados acima tem convergido em relação ao fato de ambos mostrarem que há uma diminuição do “gap” óptico da amostra não cristalina em

relação à cristalina, divergindo apenas em valores absolutos. O que tem sustentado a proposta da criação de novos estados eletrônicos dentro da zona proibida de energia na amostra com alto grau de desordem. A divergência em relação aos valores absolutos era esperada, uma vez que na simulação computacional não são levadas em consideração as variáveis: pressão, temperatura e fase carbônica.

A fase carbônica supra citada é resultante do processamento do material, uma vez que no processo de síntese que é utilizado, o processo Pechini, por apresentar as vantagens: baixo custo, distribuição uniforme dos cátions e homogeneidade em nível molecular nos compostos com estruturas perovskitas, proporciona a formação de duas fases: uma orgânica e outra inorgânica. A remoção por completo da fase carbônica, em material processado na forma de pó, de modo que o material permaneça no estado não cristalino ainda tem apresentado dificuldades. Entretanto resultados experimentais em amostras previamente cristalizadas, com teor de matéria orgânica zero, e que foram submetidas a experimentos de moagem de alta energia, proporcionando o retorno ao estado desordenado, apresenta também a propriedade fotoluminescente característica: uma banda larga e assimétrica e com o decaimento do estado excitado similar no que se refere a proposta de dois tempos de vida, como será discutido na sessão 6.7. O que permite a proposta de a propriedade não depender do caminho para que se alcance a desordem estrutural relativamente à estrutura cristalina, mais sim da desordem estrutural a que o sistema está sujeito e como consequência desta desordem a existência dos oxigênios não ligados (NBO).

## MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO

Em face da descoberta da propriedade fotoluminescente no titanato de bário de estrutura perovskita conforme comentado anteriormente, entendeu-se que a investigação desta nova propriedade no PZT, também de estrutura perovskita, traria uma contribuição significativa à literatura pelo fato de o tema ser inédito. Uma vez que são encontrados freqüentemente na literatura novos estudos que tratam das propriedades ferroelétrica e piezelétrica do PZT. Portanto, esta foi a motivação para esta tese.

A escolha dos dopantes tungstênio e níquel estava relacionado inicialmente a investigação quanto às propriedades ferroelétricas e piezelétricas do PZT. Partindo do pressuposto de que o tungstênio iria atuar como formador de rede e o níquel como modificador de rede, esperava-se obter nos compostos dopados, propriedades diferenciadas, face ao grau de defeitos esperados que seriam gerados diferentemente para cada dopante, pois em geral é sabido que as propriedades dos materiais estão ligadas ao grau de defeitos.

É importante destacar que as propriedades ferroelétricas e piezoelétricas do PZT existem quando este se encontra no estado cristalino. Entretanto para a investigação da propriedade fotoluminescente à temperatura ambiente é necessário que este mesmo material esteja na fase amorfa, onde uma vez nesta fase, apresenta um comportamento semicondutor, pois simulações computacionais têm mostrado que a banda de valência está completamente preenchida e a banda de condução está vazia a zero Kelvin. Estes dados são corroborados pelos dados experimentais onde as propriedades ópticas do PZT amorfo são típicas de semicondutores amorfos, propriedades tais como: a absorção óptica na região do visível e o “gap” óptico em torno de 2,0 eV.

Daí então, apresentarmos na seção fundamentação teórica um tópico especial sobre a teoria já bem desenvolvida dos semicondutores o qual entendemos necessário para o encaminhamento da proposta da fotoluminescência no PZT, pontos estes julgados importantes para o entendimento das discussões.

## **II OBJETIVOS**

A partir do exposto, os objetivos desta tese são:

1. Obter pós de Titanato Zirconato de Chumbo (PZT), a partir do método dos precursores poliméricos, otimizando as condições de decomposição térmica visando à obtenção de estruturas não cristalinas (amorfa com baixo teor de matéria orgânica) e cristalina.
- 2 Caracterizar o Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) quanto as propriedades fotoluminescentes à temperatura ambiente e a influência dos elementos tungstênio e níquel.

## **ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO**

O trabalho inicia-se com a revisão bibliográfica, onde a partir do estado da arte apresentamos claramente a proposta teórica que é defendida como sendo responsável pela fotoluminescência em sólidos desordenados com estrutura do tipo perovskita.

A seguir apresentamos no capítulo IV os fundamentos teóricos: Luminescência, Semicondutores e a Estrutura do PZT. Nestes tópicos são abordados prioritariamente os pontos julgados necessários ao encaminhamento da proposta teórica.

Após a apresentação dos materiais e métodos que foram utilizados para o processamento e caracterização das amostras, os resultados e discussão são apresentados no

capítulo VI na sequência em acordo com a metodologia que foi utilizada; onde os resultados específicos são também discutidos contextualizando o trabalho.

E por último no capítulo VII as conclusões gerais e propostas para futuros trabalhos são apresentadas.

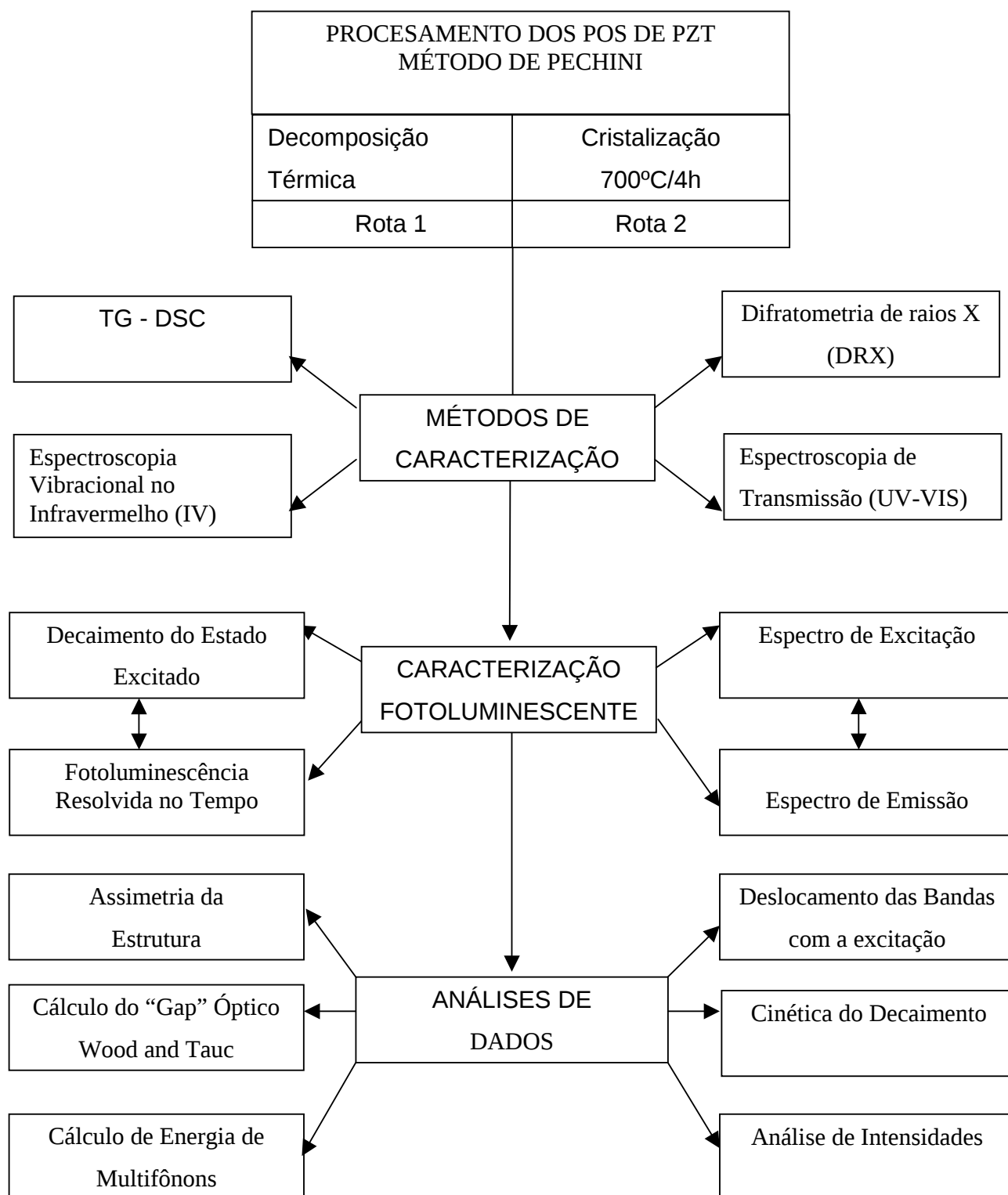
## **METODOLOGIA**

Apresentamos a seguir o fluxograma operacional que foi utilizado visando-se atingir os objetivos propostos.

As amostras do PZT foram processadas na forma de pó pelo método Pechini nas concentrações molares de: 2, 4, 6 e 8 % de cada dopante níquel e tungstênio.

Duas rotas de análises foram adotadas. Na primeira, as amostras foram decompostas termicamente nas condições otimizadas onde as amostras caracterizadas, por esta rota, apresentavam um teor residual da fase orgânica. Na segunda rota, a amostra do PZT puro foi cristalizada diretamente à 700°C/4 horas logo após o processamento, em seguida esta amostra foi submetida a experimentos de moagens de alta energia com o objetivo de se obter a fase desordenada do PZT em função do tempo de moagem; conseqüentemente esta amostra não apresentava teor de fase orgânica.

Na rota de análise a partir da decomposição térmica da resina, duas condições foram investigadas: na primeira condição de decomposição térmica, as amostras foram decompostas considerando-se a temperatura variável e o tempo de calcinação constante. Na segunda condição de decomposição térmica, as amostras foram decompostas considerando-se a temperatura constante e o tempo de calcinação variável.



Fluxograma operacional

### **III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Cerâmicas ferroelétricas surgiram nos anos 40 com a descoberta do fenômeno da ferroeletricidade como fonte não usual dos capacitores de titanato de bário e estrôncio com alta constante dielétrica. Desde essa época, elas têm aquecido e movimentado milhões de dólares na indústria, indo desde a produção de capacitores com alta constante dielétrica até os últimos desenvolvimentos dos transdutores, dispositivos com coeficiente de temperatura positivo e válvulas eletro-ópticas. Historicamente, materiais baseados em duas composições: titanato de bário e titanato de bário e chumbo têm dominado o campo. Os mais recentes desenvolvimentos nessa área das cerâmicas ferroelétricas, tal como ultrassônicas medicinais, atuadores piezelétricos com alto deslocamento, fototiristores, e filmes finos para aplicações em circuitos integrados e piezeletricidade, têm servido como produto base para as novas indústrias. Em várias formulações cerâmicas, dentre elas, *bulk* e filmes, as propriedades e características são descritas em relação à natureza ferroelétrica, às áreas específicas e aplicações [1].

Os materiais ferroelétricos constituem uma classe especial de cerâmicas eletrônicas, caracterizadas por apresentarem polarização espontânea e remanescente, que pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico, com sentido contrário a do campo utilizado para a polarização. Este comportamento estabelece uma relação não linear entre polarização e campo elétrico aplicado, dando origem a uma curva típica, conhecida como histerese ferroelétrica. A polarização destes materiais é sensível, ou influenciada por: temperatura (efeito piroelétrico), tensão mecânica (efeito piezelétrico), e luz (efeito eletro-óptico).

Além disto estes materiais apresentam em geral, alta constante dielétrica, podendo armazenar grande quantidade de carga elétrica em volumes relativamente pequenos [2].

Estas propriedades permitem uma série de aplicações dos materiais ferroelétricos, tais como sensores, atuadores, transdutores, capacitores, memórias de acessos aleatórios (Random Access Memory - RAM) e dispositivos eletro-ópticos, tanto na forma de monocristais quanto policristalina.

O Titanato de Bário,  $BaTiO_3$  (BT), corresponde a um dos materiais de estrutura do tipo perovskita conhecido há mais tempo, com um grande potencial em aplicações como memórias ferroelétricas não voláteis (FRAMs e DRAMs), além de dispositivos eletro-ópticos e piroelétricos [3,4].

O Titanato Zirconato de Chumbo  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  (PZT), de estrutura do tipo perovskita, tem sido aplicado no desenvolvimento de numerosos dispositivos eletrônicos e piezelétricos [5]. Estes incluem sensores piroelétricos de infravermelho [6], sensores eletro-óptico [7] e filtros de ondas acústicas de superfície [8].

Freqüentemente, filmes a base de PZT são utilizados em realizações práticas de microatuadores para sistemas eletro-mecânicos [9] e em memórias ferroelétricas de acesso randômico não volátil [10,11]. Recentemente um novo filme fino do PZT e outras cerâmicas com estrutura do tipo perovskita, tem atraído muitas pesquisas devido terem sido reconhecidos como um material estratégico para uso em memórias ferroelétricas, para armazenamento nas memórias randômicas não volátil de acesso ramdômico (NVFRAMs) [12].

Apesar de o PZT ter sido extensivamente estudado ao longo dos últimos 60 anos, no que tange ao seu efeito piezelétrico, e suas propriedades ferroelétricas, só agora começa ser estudado quanto às suas propriedades luminescentes à temperatura ambiente. Pois o

desenvolvimento de novos materiais com propriedades ópticas tal como fotoluminescência, eletroluminescência, ou com propriedades ópticas não lineares pode levar ao desenvolvimento de novos dispositivos com desempenho superior.

A fotoluminescência em sólidos é resultante de decaimentos eletrônicos radiativos. Num processo de luminescência, elétrons, que ganharam energia de alguma fonte excitadora (particularmente da radiação eletromagnética no caso da fotoluminescência) e como consequência passaram de seu estado fundamental para um estado excitado, retornam após certo tempo ao seu estado inicial cedendo uma quantidade de energia relativa a diferença de energia entre os dois estados envolvidos no ciclo de excitação e retorno ao estado fundamental. A energia cedida pelos elétrons pode ser absorvida por outros elétrons, pelos fônons da rede ou ainda ser emitida na forma de luz. Esta emissão é entendida como decaimento radiativo enquanto que os demais são processos de decaimento não radiativo, pois não resultam da emissão de radiação.

Em semicondutores, a fotoluminescência tem origem em transição inter-banda ou em estados excitônicos. Em isolantes, esta emissão provém de impurezas como íons de metais de transição ou de terras raras. Há alguns casos que não se enquadram em nenhum desses mecanismos descritos, por exemplo: o caso do Silício poroso, e o caso de partículas nanométricas. Nestes casos atribui-se a luminescência à transição eletrônica a partir de estados eletrônicos provenientes de ligações químicas superficiais quebradas [13].

A fotoluminescência observada à temperatura ambiente em materiais cerâmicos desordenados com estrutura do tipo perovskita não se enquadra nas definições acima.

Murakami et al. [14,15] reportaram a fotoluminescência de *PLZT* (Titanato Zirconato de Chumbo e Lantânio) dopado com  $Eu^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$  a 10K. O *PLZT* (9/65/35) de estrutura perovskita é um ferroelétrico transparente opticamente, o qual é utilizado em

vários dispositivos na optoeletrônica e circuitos integrados. Nestes trabalhos, a emissão luminescente, a luminescência resolvida no tempo, espectros de excitação e tempo de vida do estado excitado do *PLZT* puro e dopado foram investigados em função da temperatura, onde foram elucidados dois centros luminescentes. A 10K a banda luminescente do *PLZT* foi considerada consistindo de duas bandas centradas a  $18100\text{ cm}^{-1}$  (centro\_1), e  $15600\text{ cm}^{-1}$  (centro\_2), com tempos de vida de 1ms e  $60\mu\text{s}$  respectivamente. Por comparação dos espectros de emissão, tempos de vida e espectros de excitação de várias amostras de *PLZT*, o centro\_1 foi atribuído à estrutura octaedral  $[\text{Ti(IV)O}_6]$  e o centro\_2 aos íons  $\text{Fe}^{+3}$  associados ao oxigênio e ao complexo octaedral  $[\text{BO}_{6-x}]$  ( $\text{B}=\text{Ti}^{+4}, \text{Zr}^{+4}$ ) deficiente de chumbo.

Compostos semicondutores do tipo titanato apresentam vários fenômenos de luminescência conhecidos há décadas [16,17,18]. A emissão observada nestes materiais com estrutura cristalina a baixas temperaturas tem sido associada por diversos autores com a presença do par elétron-buraco. A fotoluminescência de titanatos a temperatura ambiente não tem sido extensivamente estudada. A limitação da fotoluminescência em temperaturas criogênicas se deve ao fato da maior parte das aplicações [17,19,20], uma vez que a realização prática da maioria dos dispositivos ser à temperatura ambiente. Aliada também ao alto custo operacional do sistema à temperaturas criogênicas relativamente ao sistema fotoluminescente à temperatura ambiente.

Leonelli e Bredner [77] propuseram um esquema para a fotoluminescência do  $\text{SrTiO}_3$ , Figura 3.1. A partir de dados experimentais de fotoluminescência resolvida no tempo de monocristais de  $\text{SrTiO}_3$  a uma faixa de temperatura de 4,2 a 50 K, excitados por laser de 3,62 eV (337 nm) de energia. Os autores atribuíram a emissão principalmente a

aniquilamento de STE (“self-trapped excitons”). Alguns dos elétrons promovidos para a banda de condução pela radiação UV excitante formam pequenos “polarons”, mecanismo 3 da Figura 3.1. Os “polarons” interagem com os buracos aprisionados perto de defeitos ou impurezas dos cristais, mecanismo 1, e formam um estado intermediário: o STE (mecanismo 4 e 5). A recombinação dos STE’s resulta na luminescência com um lento decaimento, este descrito pela convolução de uma equação empírica, a lei da potência, com uma “exponencial modificada”; este processo envolve elétrons aprisionados nos defeitos do cristal (o qual não foi considerado no citado trabalho). Caso a excitação seja suficientemente alta, os buracos aprisionados se saturam e os STE’s são formados diretamente, mecanismo 4 e 6, dando origem a um decaimento da luminescência mais rápido, este descrito uma “exponencial modificada”.

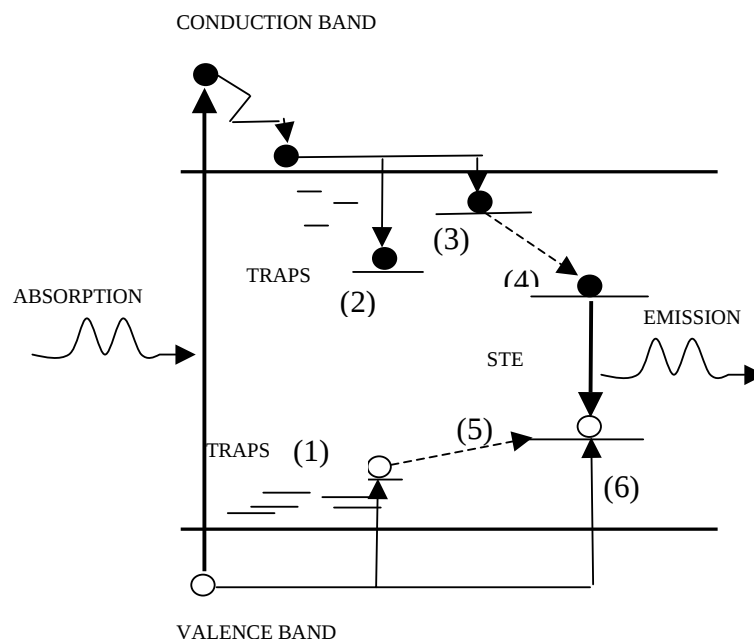


Figura 3.1 Processo esquemático da luminescência no  $\text{SrTiO}_3$ . 1 – captura do buraco; 2 – captura do elétron; 3 – formação de um pequeno “polaron”; 4 e 5 – formação retardada de um STE; 4 e 6 – formação direta de um STE. [77]

Somente a partir de 1999 as primeiras observações da fotoluminescência de compostos com estrutura do tipo perovskita no estado amorfo à temperatura ambiente foram verificadas pelo grupo LIEC/UFSCAR.

Pizani et al. [21] demonstraram que titanatos amorfos na forma de pó  $\text{BaTiO}_3$ , processados pelo método do precursor polimérico, calcinado a baixa temperatura  $< 400^\circ\text{C}$ , exibiam intensa fotoluminescência à temperatura ambiente. Em adição observou que a posição do pico de fotoluminescência era função do comprimento de onda de excitação.

Citam-se alguns trabalhos que foram desenvolvidos recentemente, pelo grupo LIEC/UFSCAR, com o objetivo de observar e fundamentar a propriedade fotoluminescência em materiais amorfos da família das perovskita ( $\text{BaTiO}_3$  (BT),  $\text{SrTiO}_3$  (ST),  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$  etc), à temperatura ambiente [22–31].

As propriedades dos materiais luminescentes surgem das interações complexas entre a estrutura hospedeira, dopantes, e vários defeitos e interfaces [32], todas das quais são fortemente dependentes da composição. Na sua maioria os fenômenos da luminescência estão relacionados ao efeito de confinamento quântico, os quais foram observados por Canham [33]. No entanto, para os filmes finos e pós cerâmicos amorfos, a presença de oxigênio não ligado (NBO), como um dos principais defeitos pode modificar a estrutura eletrônica do sistema. Dessa forma a luminescência observada para essa nova classe de materiais origina-se de uma recombinação radiativa entre os elétrons e buracos gerados pelos defeitos do tipo NBO (oxigênios não ligados). A presença de formadores de rede do tipo (W, Zr, Mo, Ti, etc) e a presença de modificadores de rede do tipo (Ca, Sr, Ba, Pb, La,

*etc*), estão intimamente ligados aos defeitos NBO. Uma vez que esses elementos podem alterar a estrutura eletrônica do sistema amorfo [22 – 31].

Lanciotti [34] em parte da sua tese de doutorado – Contribuições ao estudo de sólidos desordenados por espectroscopia óptica – aplicou um modelo matemático aos dados experimentais de emissão fotoluminescente em função do comprimento de onda, em compostos com estruturas perovsquita, e obteve boa concordância entre os dados obtidos experimentalmente e os simulados. Neste modelo fenomenológico, é proposta uma explicação para a origem da emissão óptica observada experimentalmente em termos do alto grau de desordem verificado nos sistemas cerâmicos em estágio intermediários de formação. A hipótese básica admite que o material esteja suficientemente desordenado, a ponto de gerar estados eletrônicos localizados dentro do “gap”, zona de energia a princípio proibida caso o sistema estivesse no estado cristalino. O modelo considera uma distribuição desses estados eletrônicos iniciando-se abaixo do menor estado energético da banda de condução, a partir de uma energia mínima  $E_m$  dentro do “gap”, e estendendo-se até a banda de condução. Assumindo que cada um desses estados acopla-se a modos locais de vibração, então cada nível eletrônico é composto por uma distribuição uniforme de estados vibrônicos, permitindo assim, a ocorrência de transições vibrônicas. Por meio de excitação óptica, com energia  $E_{ex}$ , todos os estados abaixo de  $E_{ex}$  passam a ser ocupados com elétrons provenientes dos estados com menor energia, equivalente aos estados da banda de valência. Após a relaxação não radiativa, o elétron excitado decai radiativamente para os estados menos energéticos, emitindo luz cuja energia (ou comprimento de onda), é definida em termos do estado vibrônico que ele ocupava antes do decaimento. Como existe um grande número de estados distribuídos por um amplo intervalo energético, tem-se que a emissão é caracterizada por uma banda larga.

Para efeito do cálculo do perfil da banda de emissão, o modelo assume que os potenciais para os estados vibrônicos propostos são semelhantes àqueles para uma molécula diatômica utilizada por Rebane [35] para descrever o efeito de emissão a partir de estados vibracionais localizados, permitindo desta forma, aproximar para pequenas oscilações, que as funções de onda dos estados possam ser representadas pelas já bem conhecidas funções de onda para um oscilador harmônico. Pizani et al. [25] justificam a utilização de potenciais simples (funções de onda para um oscilador harmônico), ao invés de potenciais mais sofisticados para descrever as funções de onda dos estados vibrônicos, devido a excelente concordância obtidas entre os resultados simulados e os resultados experimentais.

Davidson [36] em sua tese de doutorado - Estudo mecânico-quântico de compostos com propriedades luminescentes - a partir da quebra de simetria, simulada por um estiramento da ligação titânio oxigênio de compostos com estrutura perovskita, calculou: a estrutura de bandas, a densidade de estados e densidade de cargas, das estruturas simétrica e assimétrica. Para a simulação computacional utilizou método *ab-initio* e o método de Hartree-Fock. Fundamentalmente mostrou através da simulação computacional que surgem novos estados dentro do “gap”; e como consequência um “gap” óptico menor na estrutura assimétrica – amorfo. Estes novos estados seriam responsáveis pela propriedade fotoluminescente. Identificou também quais os novos LUMO e HOMO. Os resultados do “gap” teórico foram co-relacionados com o experimental, apresentando erro em torno de 15 %.

Pontes et al. [30] interpretaram os resultados baseados nos experimentos de medidas de absorção óptica, associando a natureza da cauda observada na absorção óptica exponencial, com a natureza de defeitos promovidos pela desordem estrutural do material amorfo. Através de cálculos quânticos *ab-initio* investigaram a estrutura eletrônica do

BaTiO<sub>3</sub>, simulando a variação de estrutura no estado cristalino e amorfo. Eles concluíram fundamentalmente (através dos resultados dos cálculos quânticos realizados), que a emissão fotoluminescente não poderia ser atribuída à transição de banda para banda do BaTiO<sub>3</sub>, uma vez que seria impossível a excitação utilizada de 488 nm (2,52 eV), excitar 3,7 eV (o “gap” do cristalino). Mostraram ainda a contribuição dos átomos por banda de valência e condução, onde a banda de condução no amorfo tem grande contribuição do átomo de Bário, enquanto a banda de valência é primariamente composta dos oxigênios. Concluiu que a grande quantidade de defeitos superficiais ou a perda de ligações e defeitos intrinsicamente existindo no material amorfo no BaTiO<sub>3</sub>, poderia formar vários níveis de energia localizados dentro do “gap” proibido, atuando então como centros de absorção óptica, o qual poderia fazer grandes modificações nas propriedades ópticas do material, e responsáveis portanto pela fotoluminescência visível à temperatura ambiente.

Na literatura não há registro de estudos das propriedades fotoluminescentes à temperatura ambiente do PZT em estado amorfo dopado com os elementos tungstênio e níquel.

Em relação às medidas experimentais de fotoluminescência dos materiais com estrutura do tipo perovskita, à temperatura ambiente, há apenas os dados referentes aos espectros de excitação e emissão. Não havendo dados experimentais (até a presente data), quanto ao decaimento luminescente com o tempo, tão importante que quando utilizada em conjunto com outros métodos espectroscópicos, podem fornecer informações extremamente úteis acerca das transições eletrônicas e mecanismos envolvidos na luminescência.

## IV FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 4.1 LUMINESCÊNCIA

Num processo de luminescência, elétrons que ganharam energia de alguma fonte excitadora (particularmente da radiação eletromagnética no caso da fotoluminescência) e como consequência passaram de seu estado fundamental para um estado excitado, retornam após certo tempo ao seu estado inicial cedendo uma quantidade de energia relativa a diferença de energia entre os dois estados envolvidos no ciclo de excitação e retorno ao estado fundamental. A energia cedida pelos elétrons pode ser absorvida por outros elétrons, pelos fônons da rede ou ainda ser emitida na forma de luz. Esta emissão é entendida como decaimento radiativo enquanto que os demais são processos de decaimento não radiativo, pois não resultam da emissão de radiação.

A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente ocorre usualmente na região do visível, mas o mesmo pode ocorrer em outras regiões do espectro, tais como, no ultravioleta ou no infravermelho. A luminescência é observada em todas os estados da matéria, tanto para compostos inorgânicos como orgânicos [48].

A luminescência é classificada de acordo com o modo de excitação. A fotoluminescência é causada pela radiação eletromagnética, a catodoluminescência é causada por um feixe de elétrons de alta energia ou raios catódicos, a eletroluminescência é causada por uma diferença de potencial aplicada na substância luminescente, a termoluminescência não se refere à excitação térmica, mas sim à estimulação térmica de emissão luminescente a qual foi excitada por outro meio, a triboluminescência é causada

pela excitação mecânica, a quimiluminescência é causada pela energia proveniente de uma reação. A Figura 4.1 ilustra esquematicamente a definição de um material luminescente.

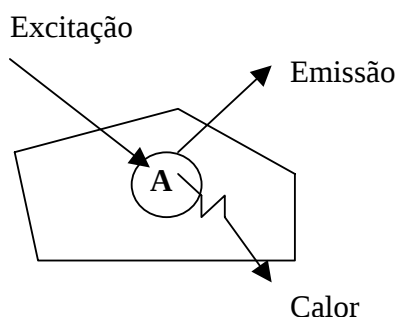


Figura 4.1 Representação esquemática de um centro luminescente (A). A emissão indica o retorno radiativo; e o calor, o retorno não radiativo para o estado fundamental [48].

O fenômeno em materiais inorgânicos pode ser explicado através de um centro emissor esquematicamente representado pela Figura 4.1

Em uma matriz M, o centro A é levado a um nível excitado por absorção de radiação; e volta ao estado fundamental emitindo radiação ou dissipando-a na forma de calor. O centro é chamado ativador, que também pode ser excitado indiretamente se existe um mecanismo que não o excite, mas sim ao centro S, que pode então voltar ao seu estado fundamental de três maneiras: por emissão de radiação, dissipação de energia na forma de calor ou ainda por transferência de energia para o centro A. Ele é chamado sensibilizador, embora também possa também ser ativador [49].

A fotoluminescência inclui tanto a fluorescência como a fosforescência. Quando os materiais são excitados por radiação, a emissão ocorre durante a excitação, e no caso de alguns sólidos, para períodos consideráveis após a remoção da excitação. A emissão durante a excitação é geralmente referida como fluorescência, enquanto a emissão que permanece após a excitação ser removida, é conhecida como fosforescência [50].

Os processos de excitação e de emissão para um material hipotético, com a representação esquemática dos níveis de energia, estão ilustrados na Figura 4.2.  $E_0$  é o estado de energia fundamental enquanto que  $E_1$  a  $E_5$  são os estados excitados. Levando-se em conta o esquema de Figura 4.2, após a excitação, os elétrons são ativados para o  $E_5$ , por exemplo. Neste caso os intervalos de energia entre os níveis adjacentes  $E_2$  ao  $E_5$  são muito pequenos, enquanto que, o intervalo entre  $E_2$  ao  $E_1$  é grande comparativamente. Se o intervalo entre um nível excitado e o mais próximo adjacente é pequeno, o material tende a apresentar um decaimento não radiativo, liberando energia na forma de calor.

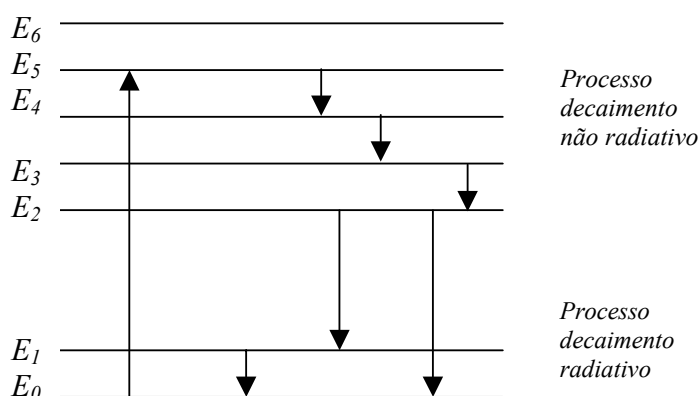


Figura 4.2 Processo de emissão e excitação de um material hipotético [51].

A radiação eletromagnética que é resultante de um decaimento radiativo de um nível eletrônico superior para o estado fundamental, pela emissão de um fóton, só ocorre quando o intervalo para o nível adjacente mais baixo está acima de um certo valor crítico. Quando o material, da Figura 4.2, é excitado para o nível  $E_5$ , este perde energia na forma de cascata do nível 5 ao 2. Como o intervalo entre os níveis 2 e 1 está acima do valor crítico, então a ocorre o decaimento radiativo do nível 2, emitindo um fóton e alcançando o nível 1 ou o 0.

Se decai radiativamente para o nível 1, este então, decai não radiativamente através do pequeno intervalo para o estado fundamental [51].

A luminescência, na maioria dos sólidos inorgânicos, envolve impurezas ou defeitos estruturais, que são denominados ativadores. Estas imperfeições são de diversos tipos, atômicos e/ou moleculares, e suas características dependem da natureza das mesmas e dos estados eletrônicos do sólido. Os estados eletrônicos devido as impurezas, envolvidos na luminescência, estão relacionados com a estrutura de bandas do sólido [52].

Sólidos semicondutores são caracterizados por uma banda de valência preenchida e uma banda de condução vazia, separados por um “*gap*” de energia, ou seja, um intervalo que não permite níveis de energia. A luminescência ocorre pela excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, deixando buracos na banda de valência antes completamente preenchida. A emissão ocorre pela recombinação do par elétron-buraco, e se dá devido a proximidade ou a presença de defeitos na estrutura cristalina [53].

As impurezas, que ocasionam defeitos na estrutura cristalina de semicondutores, podem ser divididas em três categorias: doadoras, aceitadoras e isoeletrônicas. Substâncias doadoras são as que podem doar um par de seus elétrons para a banda de condução de um semicondutor. A energia necessária para esta transição eletrônica é denominada  $E_D$  e está representada esquematicamente na Figura 4.3.

Se as impurezas presentes são capazes de retirar um elétron da banda de valência de um semicondutor e deixar um buraco na mesma, são denominadas aceitadoras. A energia necessária para a remoção deste elétron é denominada  $E_A$  e está ilustrada na Figura 4.3.

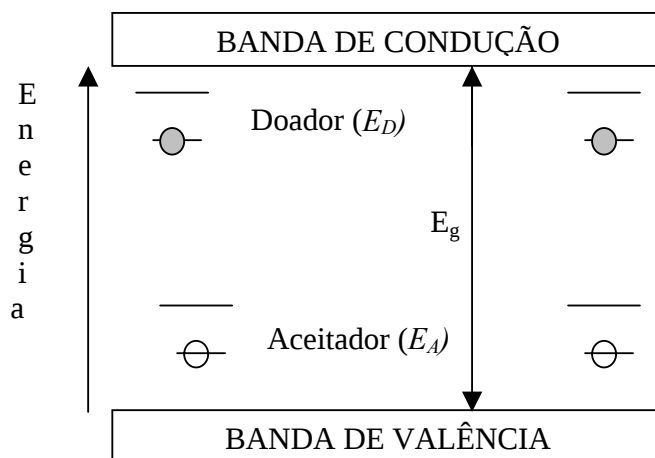


Figura 4.3 Representação esquemática dos níveis gerados por impurezas doadoras e aceitadoras em um semicondutor.  $E_g$  é o “gap” de energia [51].

Impurezas isoeletrônicas são substâncias que não alteram a condutividade elétrica de um semicondutor, porém podem influenciar nas propriedades luminescentes do material, atuando como centros de recombinação de elétrons excitados e buracos. Além disso, mais de um tipo de impurezas pode ser incorporada no mesmo semicondutor, por exemplo, possuir aceptadores e doadores [51].

#### 4.1.1 Medidas ópticas de fotoluminescência

Medidas ópticas de fotoluminescência dividem-se em duas categorias: as medidas dos espectros de emissão e excitação; e as medidas cinéticas que compreendem o decaimento do estado excitado e a fotoluminescência resolvida no tempo. [51]

### 4.1.2 Decaimento de Luminescência

Uma vez no estado excitado uma espécie pode voltar ao estado fundamental principalmente via três mecanismos: radiativamente com emissão de fótons; não radiativamente via acoplamento dos estados fundamental e excitado que permitem a dissipação de energia, por exemplo através de vibrações do retículo cristalino; ou ainda por transferência de energia não radiativa entre íons ou espécies, através de processos de degradação, como por exemplo, em reações fotoquímicas [54].

A velocidade de relaxação será proporcional ao número de espécies no estado excitado ( $n$ ), e cada processo possui sua própria constante de velocidade.

Esta velocidade pode ser representada conforme expressão abaixo:

$$-\frac{dn}{dt} = (K_{rad} + k_{n-rad} + k_f)n \quad \text{Eq. (1)}$$

onde:  $-dn/dt$  relaciona a taxa de diminuição da concentração de espécies no estado excitado por unidade de tempo; e  $K_{rad}$ ,  $K_{n-rad}$  e  $K_f$  as constantes de velocidade para cada um dos três processos acima mencionados.

A expressão é válida desde que se possa assumir, para o processo, um comportamento cinético de primeira ordem ou pseudo primeira ordem. Decaimentos radiativos obedecem em princípio este tipo de cinética, já que a probabilidade de decaimento só depende da população do estado que está sendo desativado [55].

Desta forma, a equação (1) pode ser escrita:

$$\frac{dn}{n} = -k dt \quad \text{onde} \quad k = k_{rad} + k_{n-rad} + k_F \quad (2)$$

$$\text{que após a integração produz: } n = n_0 \exp(-kt) \quad (3)$$

A equação (3) evidencia que o decaimento evolui exponencialmente com o tempo, e é válida quando o estado excitado não é populado durante o decaimento, ou seja, o número de espécies excitadas não aumenta durante a observação. Um sistema deste tipo pode ser ilustrado utilizando-se de uma amostra excitada por um pulso de radiação, cuja largura temporal seja muito menor do que o tempo de vida do estado excitado. Desta maneira, pode-se com boa aproximação, admitir que a formação de espécies excitadas é completa antes que possa ocorrer um decaimento apreciável.

Na monitoração de sinais luminescentes, a intensidade da emissão pode ser tomada em termos de  $n$ , uma vez que a resposta do detetor é diretamente proporcional à taxa de fótons que o atinge.

Por definição o recíproco do somatório das constantes de velocidade, que podem ser tomadas como a probabilidade de ocorrência do processo de desativação por tempo, é definido como o tempo de vida médio ( $\tau$ ).

O tempo de vida médio representa o tempo para a população de um estado excitado decair de  $1/e$  da população original, e não deve ser confundido com o  $\tau_0$ , o tempo de vida natural ou intrínseco, que é o recíproco da probabilidade de transição, definida pelo coeficiente de Einstein para emissão espontânea, relacionando-se então somente com emissões radiativas.

### 4.3 SEMICONDUTORES

Os semicondutores são caracterizados por uma banda de valência cheia e uma banda de condução vazia na temperatura de zero Kelvin, separadas por um “gap” de energia relativamente pequeno, menor que  $2,0 \text{ eV}$ . Devido ao pequeno “gap” à temperatura ambiente, o número de elétrons na banda de condução é apreciável, embora muito menor que o número de elétrons livres em metais. Isto resulta numa condutividade intermediária entre isolantes e metais. Esta é a razão do nome semicondutor. A concentração de elétrons na banda de condução, de um semicondutor puro, varia exponencialmente com a temperatura, o que faz sua condutividade depender fortemente da temperatura. Esta é uma das razões pelas quais os semicondutores puros são chamados intrínsecos [57,58].

A condutividade dos semicondutores também pode ser drasticamente alterada com a presença de impurezas, ou seja, de átomos diferentes dos que compõem o cristal puro. É esta propriedade que possibilita a fabricação de uma variedade de dispositivos eletrônicos a partir do mesmo material semicondutor. Estes são chamados extrínsecos [57-62].

#### 4.3.1 Banda de Energia em Cristais

Um elétron, num átomo isolado, têm estados quânticos estacionários caracterizados por níveis de energia discretos e quantizados, correspondendo aos orbitais atômicos designados por  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ ,  $3s$ ,  $3d$  etc. Num átomo com muitos elétrons, o estado fundamental é obtido distribuindo-se os vários elétrons nos níveis de menor energia possível, obedecendo ao princípio de Pauli. Ao juntar-se um grande número de átomos (cerca de  $10^{22}/\text{cm}^3$ ), o problema quântico é muito mais complexo do que num átomo isolado, pois os elétrons de cada átomo estão sujeitos a interação com os átomos vizinhos.

Uma primeira explicação do que ocorre é a seguinte: ao aproximar um átomo isolado de outro, os níveis de energia de cada um são perturbados levemente pela presença do vizinho. Se aproximarmos um grande número de átomos, teremos um grande número de níveis próximos uns dos outros, formando uma banda de energia quase contínua. Isto está mostrado na Figura 4.4 [57-62].

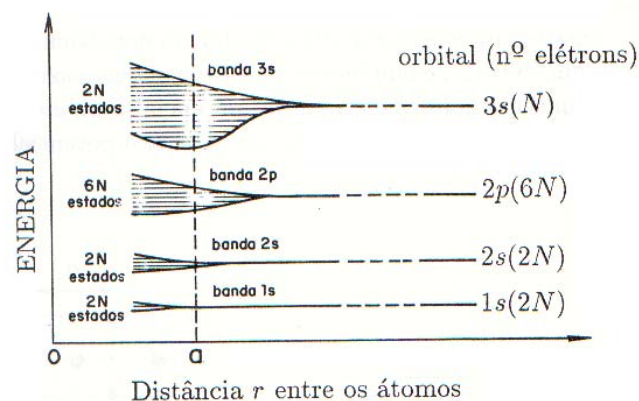


Figura 4.4 Formação de bandas de níveis de energia devido à aproximação dos átomos em um sólido [57].

Para uma distância infinita os níveis de energia de estados equivalentes coincidem e são iguais aos de um átomo isolado. À medida que a distância diminui, os níveis de energia se separam devido à interação com os vizinhos, dando origem a várias bandas de energia. Esta descrição do aparecimento das bandas de energia é extremamente simplificada e esconde algumas características essenciais dos estados eletrônicos. Na realidade, é a natureza ondulatória dos elétrons nos cristais que dá origem às bandas de energia.

O cálculo quântico dos estados eletrônicos e das energias num sólido é bastante complexo, e só pode ser feito com várias aproximações no problema. A primeira consiste

em supor que os núcleos dos átomos são fixos e tem posições conhecidas na rede cristalina. Outra aproximação consiste em considerar que o problema envolve um só elétron (modelo de um elétron), e que todos os outros elétrons são considerados parte integrante dos íons que criam um potencial periódico. O potencial periódico ao qual o elétron está submetido leva às soluções da equação de Schroedinger, cujas energias formam bandas.

O semiconductor de maior aplicação em óptica-eletrônica é o arseneto de gálio, *GaAs*. A estrutura de bandas está mostrada na Figura 4.5. Note, que neste caso, o mínimo da banda de condução ocorre no mesmo vetor de onda,  $k = 0$ , no qual ocorre o máximo da banda de valência, devido a isto, é dito semiconductor de “gap” direto, sendo o “gap”  $E_g = 1,43 \text{ eV}$ .

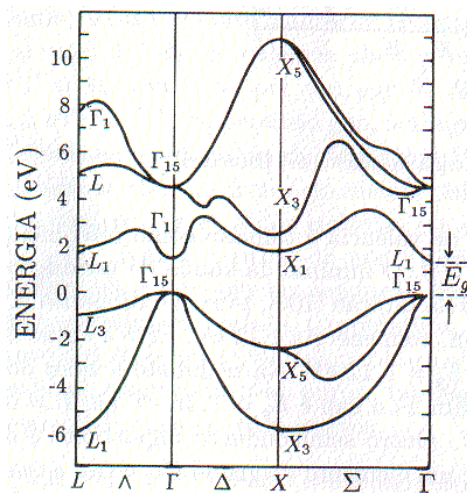


Figura 4.5 Estrutura de bandas de energia de arseneto de gálio (GaAs) [59].

O semiconductor mais importante para a eletrônica é o silício, *Si*. Sua estrutura de bandas está mostrada na Figura 4.6. O mínimo da banda de condução não ocorre no mesmo vetor de onda que o máximo da banda de valência, devido a isto, é dito semiconductor de “gap” indireto, sendo o “gap”  $E_g = 1,12 \text{ eV}$ . [57-62].

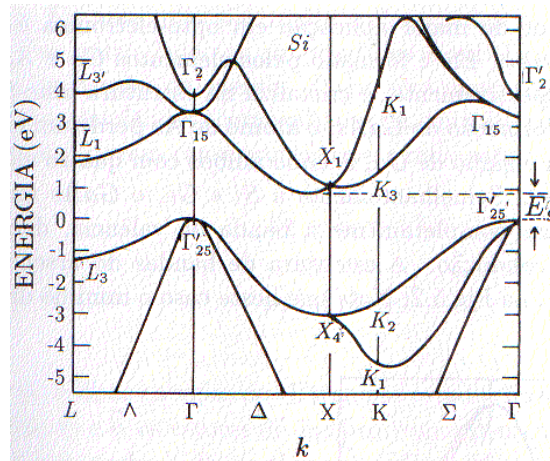


Figura 4.6 Estrutura de bandas de energia do silício (Si) [59].

Para um semiconductor ou isolante a banda de energia mais alta está completamente ocupada e o material é não condutivo. Para que estes materiais possam conduzir, os elétrons precisam ser termicamente ou opticamente excitados, proveniente da banda mais alta ocupada, a banda de valência (BV), para a banda mais baixa não ocupada, a banda de condução (BC). Este processo é convenientemente tratado como uma vacância deixada na banda de valência, após a promoção de um elétron como uma carga positiva transportada, chamada de buraco.

Uma vez criado o par elétron-buraco, pode haver um processo de recombinação radiativa e não-radiativa. A recombinação radiativa de um elétron na BC com buraco na BV, produzindo a saída de energia aproximadamente igual ao “gap”, é chamada *edge emission*. *Edge emission* também podem ocorrer quando elétrons ou buracos são aprisionados (*trapped*) em estados próximos da borda da banda, antes da recombinação. Uma segunda fonte de *edge emission* é proveniente de excitons. Um exciton livre é uma ligação Coulombiana do par  $e^- h^+$  com energia próximo do  $E_g$ . Energias de excitons são baixas e observadas somente a baixas temperaturas.

Muitos semicondutores também exibem luminescência em energias menores a do que o “gap”. Esta emissão “*sub-bandgap*”, freqüentemente é referida como “*deep emission*” e surgem da recombinação envolvendo outros estados eletrônicos do que a BV e BC. Estes estados eletrônicos podem surgir provenientes de impurezas ou imperfeições da rede. Este tipo de luminescência é comum em materiais semicondutores policristalinos e coloidais, onde a densidade de defeitos é alta [63].

#### 4.3.2 Absorção de Luz em Semicondutores

Na descrição das propriedades ópticas dos semicondutores, é possível esquematizar as várias regiões e tipos de absorções ópticas. Formalmente, os comprimentos de onda da faixa óptica da radiação eletromagnética são de 0,01 a  $2,00\mu m$ . Este intervalo é subdividida em: 0,01 a  $0,4\mu m$  ultravioleta visível (UV); 0,4 a  $0,8\mu m$  visível (V) e 0,8 a  $2,00\mu m$  infravermelho (IR).

A absorção da radiação na região de baixas freqüências (alto comprimento de onda), referente à parte do espectro do infravermelho próximo, é relativamente pequena e ocorre principalmente através da interação da luz com as oscilações da rede (fônons).

A região corresponde à faixa do visível e partes adjacentes do espectro em ambos os lados, é caracterizada por espectros definidos, proveniente da absorção causada por transições eletrônicas. Esta é a região de principal interesse no estudo do fenômeno fotoeletroquímico. Os três diferentes tipos de transições, nesta região, são mostrados na Figura 4.7 [64].

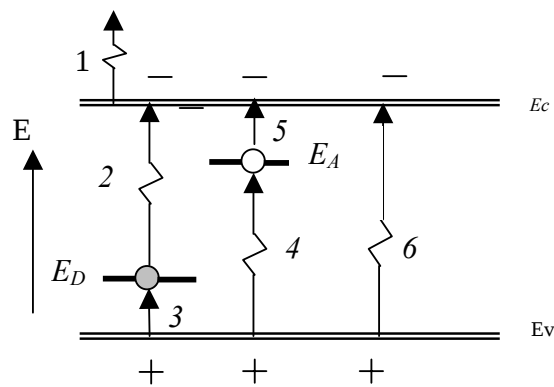


Figura 4.7 Os três diferentes tipos de fototransições em semicondutor [64].

onde os caminhos denotados na Figura 4.7 referem-se a:

1 - transição intrabanda;

2 , 4 - transição com a participação de impurezas (doadora ou aceitadora);

6 – transição interbanda.

Os caminhos denotados por 2, 4 e 6 indicam aqueles que ocorrem sob a influência de uma quanta de luz. Enquanto 3 e 5 ocorrem como resultado de excitação térmica.

Primeiramente, ocorre absorção por transportadores livres dentro das bandas (transições intrabanda). A energia da luz é convertida em efeito Joule. Segundo, há absorções por impurezas. A energia é absorvida por transportadores de carga localizados em átomos de impurezas ou imperfeições estruturais da rede. Este tipo de absorção produz tanto transições dos transportadores, provenientes do estado fundamental do centro de impureza, para o estado excitado ou provoca a ionização da impureza. Terceiro, nesta faixa de frequência um fenômeno extremamente significativo é observado. Há um crescimento da absorção causado por transições ópticas interbandas no qual a energia do fóton é usada para criar um par elétron-buraco. Este tipo é chamado de absorção fundamental.

A região de altas frequências (baixo comprimento de onda), referente a parte do espectro do ultravioleta, é caracterizada por uma queda na absorção dos semicondutores e

da energia luminosa e também por uma rápida diminuição na reflexão. Para frequências mais altas ainda, uma absorção substancial de ondas eletromagnéticas são novamente observadas. Isto é causado, principalmente, pela fotoexcitação de elétrons provenientes da banda de valência falsamente preenchidas (*core electron*), para estados livres na banda de condução [64].

#### 4.3.3 Recombinação Elétron-Buraco

Fisicamente, o processo de recombinação nos semicondutores, resultante do restabelecimento do equilíbrio termodinâmico, pode ser subdividido em três principais classes: recombinação direta de banda para banda, recombinação com a participação de impurezas e defeitos; e recombinação superficial. O processo de recombinação superficial é importante na análise das propriedades da interface semicondutora/eletrólito. A recombinação direta ocorre com a emissão de um quantum de luz (fótons), isto é, recombinação radiativa, ou o excesso de energia e quasi-momentum podem ser transmitidos para oscilações da rede como fônons. Há processos onde a energia e quasi-momentum são transmitidas para uma terceira partícula, um elétron ou um buraco. Este tipo de processo é denominado recombinação *Auger*. Outros tipos mais complicados de recombinações elementares são também possíveis [64].

#### 4.3.4 Estimativa do “band gap”

Segundo Wood and Tauc [65], a curva de energia do fóton pode ser dividida em três regiões: *A*, *B* e *C* respectivamente alta, média e baixa energias do fóton. No qual, na região de alta energia, a raiz quadrada do produto da absorbância (em  $cm^{-1}$ ), e a energia do fóton

(em  $eV$ ), varia linearmente com a energia do fóton. O “gap” óptico pode ser obtido pela extrapolação da reta ajustada ao eixo das abscissas.

$$\eta\nu\varepsilon\alpha(\eta\nu - E_g^{opt}) \quad (4)$$

onde  $\eta$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência,  $\varepsilon$  é o coeficiente de absorção e  $E_g^{opt}$  é o “gap” óptico da banda (“gap” de Tauc).

#### 4.3.5 Reflexão Difusa e o Coeficiente de Absorção

Quando o ângulo do raio de luz incidente determina inequivocavelmente o ângulo do raio refletido, referir-se-á reflectância especular. Isto ocorre em superfícies opticamente lisas, onde a quantidade de luz espalhada é mínima. Em outras palavras, numa superfície rugosa e granular, por exemplo num pó, a luz é espalhada sobre um extenso ângulo do sólido, e ainda contém informações a respeito da composição do refletor, entretanto a relação entre a atenuação e concentração é menos explícita e, portanto, está espacialmente distribuída.

Vários modelos têm sido propostos, os quais variando com certo grau de sucesso, com o objetivo de quantificar a relação reflectância e concentração. O mais conhecido é o modelo de Kubelka-Munk [66], o qual é algumas vezes chamado de: Lei de *Lambert-Beers*, para reflectância espectroscópica. A qual relaciona: a reflectância ( $R$ ), o coeficiente de absorção ( $\varepsilon$ ), a concentração ( $C$ ) e a constante de espalhamento ( $S$ ), conforme:

$$f(R) = (1 - R)^2 / 2R = \varepsilon C / S \quad (5)$$

Esta relação tem sido utilizada com grande sucesso em muitos tipos de espalhamentos e para baixas concentrações do absorvedor. Melhores resultados têm sido obtidos para misturas de absorvedores e pó não absorvedor [67].

#### 4.3.6 “Gap” direto e “Gap” Indireto

A distinção entre “gap” direto e indireto é a chave para que se entenda porque alguns semicondutores simplesmente aquecem quando operam, mas outros descarregam o excesso de energia como radiação e, portanto, podem ser utilizados com diodo emissor de luz (LED). A diferença crucial entre os dois tipos, está nos orbitais de mais alta e baixa energia das bandas de valência e condução respectivamente. No material de “gap” direto, o momentum linear do elétron do topo da banda de valência, é o mesmo quando ele está no menor nível da banda de condução. Como resultado, ele pode emitir a diferença de energia como luz.

Num material de “gap” indireto, o momentum linear do elétron é diferente entre o mais alto nível da banda de valência e o mais baixo nível da banda de condução. Portanto, o elétron pode somente fazer transição da banda de valência para a banda de condução, se ele puder trocar o seu momentum linear. Isto ele pode fazer somente dando um impulso nos átomos da rede e daí gerando uma vibração na rede. Tal material, portanto, torna-se quente com a condução de elétrons que retornam para a banda de valência [60].

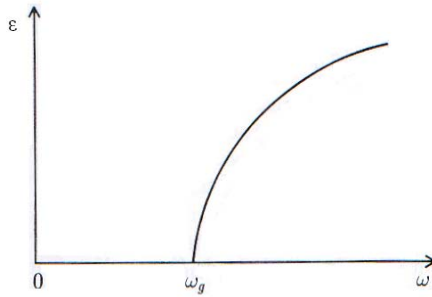
A Figura 4.8 (a), mostra duas transições de absorção entre bandas de valência e de condução num semicondutor de “gap” direto. A transição com mínima energia é aquela que ocorre no centro da zona,  $k_f = k_i = 0$  e com fótons de energia igual ao “gap” do semicondutor,  $\eta\omega_g = E_g$ . Fótons com energia menor que  $E_g$ , atravessam o semicondutor

sem absorção por transição entre as bandas. Por outro lado, fótons com  $\omega \geq \omega_g$  são facilmente absorvidos porque há um grande número de estados eletrônicos com vetores de onda inicial ( $k_i$ ) e final ( $k_f$ ) respectivamente, de modo que  $k_f = k_i + 0$ .

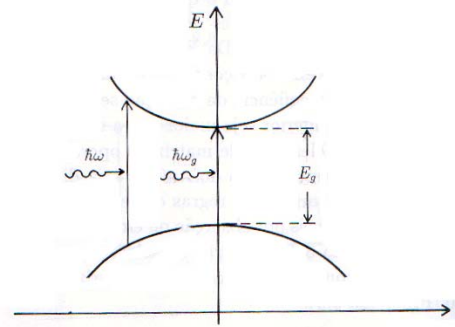
Pode-se mostrar que o coeficiente de absorção no semiconductor de “gap” direto varia com a frequência na forma da equação (6) [57].

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &\propto (\eta\omega - E_g)^{1/2} / \omega \\ \text{para } \eta\omega &\geq E_g \text{ e } \varepsilon(\omega) = 0 \text{ para } \eta\omega < E_g \end{aligned} \quad (6)$$

Este resultado, ilustrado na Figura 4.8 (b), mostra que o coeficiente de absorção aumenta rapidamente com  $\omega$  acima do valor crítico  $\omega_g = E_g / \eta$ .



(a)



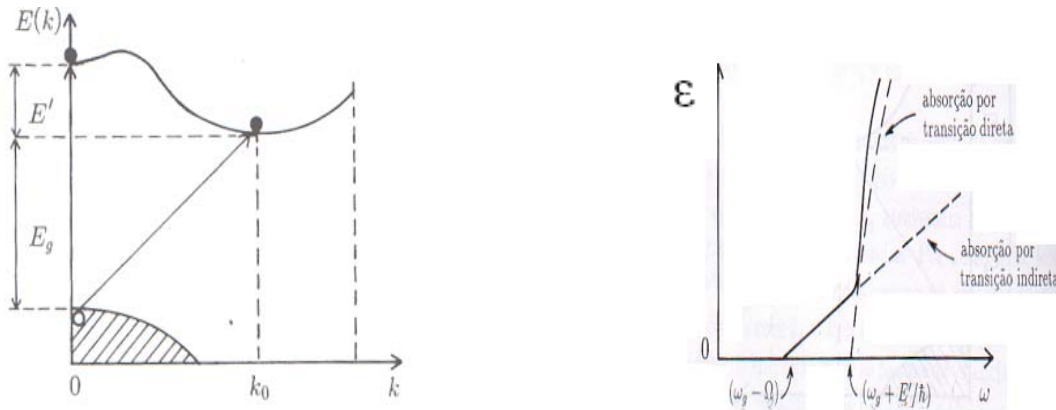
(b)

**Figura 4.8** (a) absorção de fótons e (b) variação do coeficiente de absorção com a frequência do fóton em semiconductor de “gap” direto [57].

A situação em semicondutores de “gap” indireto é mais complicada, como ilustrado pela seta na Figura 4.9 (a). A transição de um elétron do topo da banda de valência para o mínimo da banda de condução, num semicondutor como o Silício, requer uma grande mudança no vetor de onda. Isto não pode ser feito somente com a absorção de um fóton, pois este tem  $k \approx 0$ . Esta transição pode ocorrer com a absorção de um fóton com energia  $\eta\omega$  e vetor de onda desprezível ( $k \approx 0$ ), acompanhada da absorção de um fônon de energia  $\eta\Omega$  e momentum  $-\eta\vec{k}$ . Neste caso, as equações de conservação de energia e momentum são:

$$E_f - E_i = \eta\omega \pm \eta\Omega; \quad e \quad \vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{k} \quad (7)$$

Note que no caso do processo com absorção de fônon, a energia mínima do fóton necessária para produzir a transição é  $E_g - \eta\Omega$ . No caso do processo com emissão de fônon, a energia mínima é  $E_g + \eta\Omega$ . Entretanto, os semicondutores de “gap” indireto também podem ter uma transição direta ( $k \approx 0$ ), para um mínimo relativo da banda de condução, com energia  $E_g + E'$ , como ilustrado na Figura 4.9 (a). Como a transição indireta envolve três excitações elementares, ela tem a probabilidade de ocorrência menor que a direta, na qual os fônons não participam. Por essa razão, a combinação dos processos indireto e direto, resulta num coeficiente de absorção que varia com a frequência, como ilustrado na Figura 4.9 (b).



**Figura 4.9** (a) transição eletrônica do topo da banda de valência para dois mínimos da banda de condução; e (b) variação do coeficiente de absorção com a frequência do fóton em semicondutor de “gap” indireto [57].

Sendo a energia de fônons ( $\eta\omega$ ), da ordem  $0,05$  a  $0,1$  eV, muito menor que os valores típicos da energia do “gap”, em primeira aproximação a *energia crítica* abaixo da qual o semicondutor intrínseco(ou isolante), não absorve fótons por transição interbanda é  $E_g$ . Por outro lado, fótons de energia maior que o  $E_g$  são fortemente absorvidos resultando na geração de pares elétron-buraco. Este processo possibilita o uso de semicondutores em detectores de radiação eletromagnética. O processo inverso pelo qual, fótons são emitidos na recombinação de pares elétrons-buracos, é chamado *luminescência*. Que é a base da operação dos LEDs (Diodos emissores de luz e dos lasers semicondutores [57].

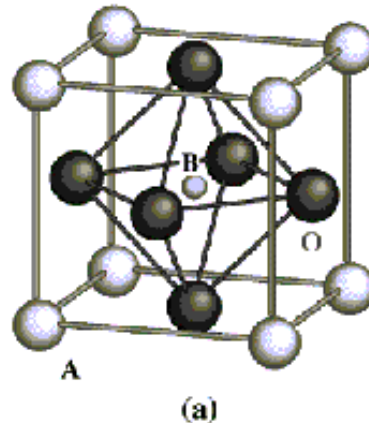
#### 4.4 ESTRUTURA DO PZT

A maior parte dos materiais cerâmicos apresenta estruturas cristalinas complexas. Os elétrons são compartilhados por covalência ou são transferidos de um átomo para outro formando ligações iônicas, o que confere aos materiais cerâmicos uma estabilidade relativamente alta.

Alguns materiais cerâmicos tradicionais têm ponto de fusão elevado, são duros, resistentes e isolantes. Em temperaturas elevadas, em virtude da maior mobilidade dos elétrons, conduzem eletricidade [68].

As perovsquitas, são estruturas com fórmula química  $ABO_3$ , Figura 4.10, em que A é um cátion metálico geralmente mono, di ou trivalente, formando uma célula unitária cúbica simples. Os cátions B (menores) tri, tetra ou pentavalente, como Ti, Zr no caso do PZT, localizam-se no centro desta célula e íons O (oxigênio), no centro das faces do cubo. Os íons oxigênio são, na grande maioria dos casos, íons ( $O^{2-}$ ), em casos raros são encontrados como sendo flúor, carbono hidrogênio ou nitrogênio.

Os íons oxigênio originam um empacotamento denso, formados por octaedros de coordenação  $BO_6$  ligados pelos vértices. Em função disto, os cátions A estão coordenados a doze íons oxigênio e o cátion B a seis.



**Figura 4.10** Cella unitária da estrutura perovskita cúbica com o cátion B no centro da célula [69,72]. No caso do PZT teremos A = Pb e B = Zr ou Ti

Galasso [70] descreve a estrutura do tipo perovskita, a partir de uma combinação das estruturas do CsCl e  $\text{ReO}_3$ , formando uma célula unitária do tipo A.

Para que todos os átomos da estrutura perovskita de célula unitária do tipo B estejam em contato entre si, a relação (8) tem que ser verdadeira:

$$R_A + R_O = \sqrt{2} (R_B + R_O) \quad (8)$$

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.

Jaffe [71] estabeleceu que a estrutura perovskita cúbica só é estável, se um fator de tolerância  $t$  estiver num intervalo de  $0,85 < t < 1,0$ . O fator de tolerância é definido pela equação (9):

$$t = R_A + R_O / \sqrt{2} (R_B + R_O) \quad (9)$$

Para valores maiores que 1,0 a estrutura é ferroelétrica e para valores menores que 0,95 é não ferroelétrica. As estruturas que apresentam valores diferentes destes, são distorcidas.

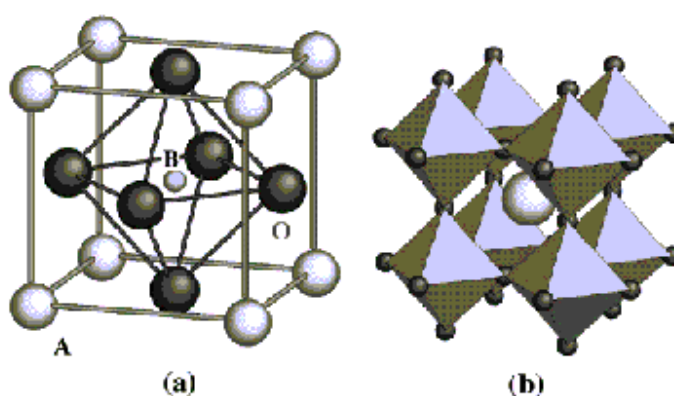
Uma estrutura perovsqita perfeita pode ser formada se o fator de tolerância estiver entre 0,91 e 0,97. Quando o valor de  $t$  exceder este limite, o raio do cátion A é tão grande que o cátion não consegue entrar nas suas posições na rede cristalina, assim, a rede cúbica sofre uma deformação em um dos 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 1,0. O aumento da polarizabilidade dos íons A se deve à deformação tetragonal. Este é o caso da ferroeletricidade da estrutura perovsqita abaixo de seu ponto de Curie. Dessa forma a estrutura perovsqita é caracterizada por sua modificação paraelétrica. No ponto de Curie, a simetria cristalina diminui para a tetragonalidade e o cristal se torna polarizado espontaneamente [71].

Na verdade, pelo que já se estudou sobre perovsqitas, sabe-se bem que poucos óxidos têm esta estrutura cúbica simples à temperatura ambiente, apesar de muitos assumirem esta estrutura ideal em temperaturas mais elevadas. Isto na realidade não é um problema, já que são as estruturas perovsqitas distorcidas que, por não apresentarem centro de simetria, possuem um dipolo permanente e conseqüentemente propriedades ferroelétricas interessantes.

As perovsqitas, em sua grande maioria, são óxidos de dois tipos: óxidos ternários do tipo  $ABO_3$  e óxidos completos do tipo  $A(B'_x B''_y)O_3$ , onde  $B'_x$  e  $B''_y$  são dois elementos diferentes e em diferentes estados de oxidação com  $x + y = 1$ . Além destes, existem também as fases deficientes de oxigênio e de cátions (óxidos não estequiométricos).

Nas estruturas perovskitas, os íons que se deslocam em um cristal sob a ação de um campo elétrico externo, causando o aparecimento de um dipolo, geralmente retornam às suas posições originais após a retirada do campo elétrico.

O nome do arranjo conhecido como perovskita é derivado do titanato de cálcio,  $\text{CaTiO}_3$ . No entanto para o propósito do nosso trabalho é conveniente visualizarmos a estrutura de um ponto de vista ligeiramente diferente, ou seja, tomando como origem o átomo B, como na Figura 4.11 (a). Mostram-se assim, na Figura 4.11 (b), as unidades de octaedros compartilhando os vértices, que formam o esqueleto estável da estrutura, e a continuidade desta é melhor visualizada. Os octaedros estão unidos pelos vértices formando um arranjo tridimensional, que contém grandes buracos que são ocupados pelos átomos A. Na maioria dos compostos com esta estrutura cúbica, o parâmetro de rede é em torno de  $3,9\text{\AA}$ . O cátion A o maior dois cátions – ocupa a posição de corpo centrado e é rodeado por 12 ânions O (oxigênio), numa coordenação dodecaédrica. Cada átomo B, por sua vez, está no centro de 6 átomos O, situados nos vértices de um octaedro regular e, os ânions O são coordenados por dois cátions B e quatro cátions A [72].



**Figura 4.11** (a) Cela unitária da estrutura perovskita cúbica, com o cátion B no centro da célula e (b) Cátion A na origem e o cátion B no centro do octaedro [72].

#### 4.4.1 Estrutura de bandas de energia do PZT

As estruturas de bandas mostradas nas Figuras 4.12 e 4.13 foram calculadas no Laboratório de Química Teórica do Instituto de Química da UFSCAR, através do método *ab initio* formalizado por Hartree-Fock-Roothaan (HFR), onde foi utilizado o software GAUSSIAN98 [73].

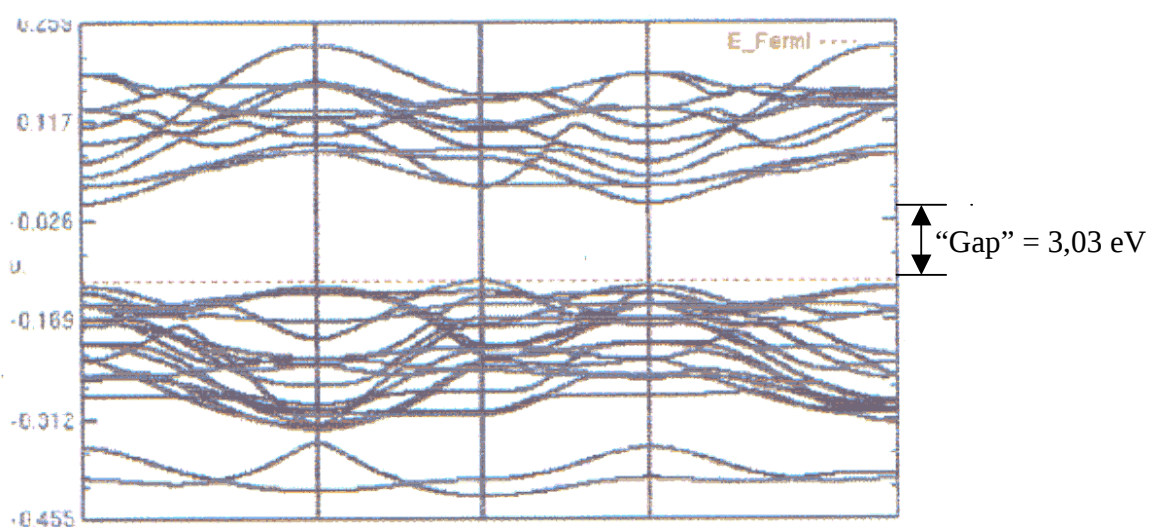
O termo *ab initio* se origina do latim, *a partir do início*. Este nome é dado ao método computacional derivado a partir de princípios mecânicos quânticos, sem a inclusão de dados experimentais. Os métodos semi-empíricos, por sua vez, desprezam completamente o cálculo de certas integrais e/ou substituem algumas por parâmetros determinados experimentalmente.

Se por um lado, os métodos *ab initio* são conceitualmente mais rigorosos, principalmente quando os efeitos de correlação são levados em conta, por outro lado, o esforço computacional é maior; o que muitas vezes inviabiliza ou dificulta sua aplicação, principalmente no estudo de sistemas moleculares de dimensão elevadas (da ordem de centenas de átomos). Os métodos semi-empíricos, por sua vez, somente podem ser utilizados para sistemas que tenham parâmetros desenvolvidos para todos os seus átomos constituintes.

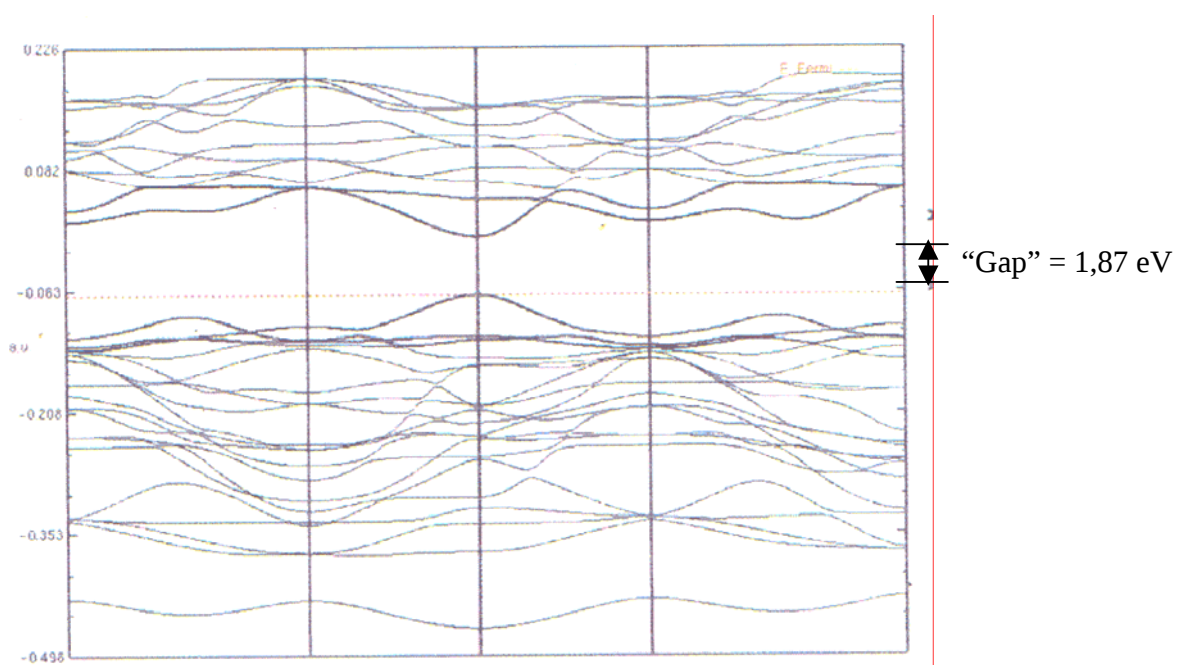
As estruturas de bandas foram calculadas utilizando-se o método de clusters. As cargas dos orbitais moleculares foram calculadas utilizando-se o método do orbital ligante natural [73,74].

O cluster é um modelo finito do sólido. As condições que determinam a correta seleção de um cluster de pequeno tamanho, estão associadas à invariância das propriedades eletrônicas em função do tamanho do cluster. Um cluster é considerado representativo de

um sólido, se ele preservar a distribuição de cargas sobre os átomos, as posições dos níveis de energia, a estrutura de HOMO e do LUMO, e a energia do “gap” entre estes dois orbitais moleculares com o aumento do seu tamanho [75]

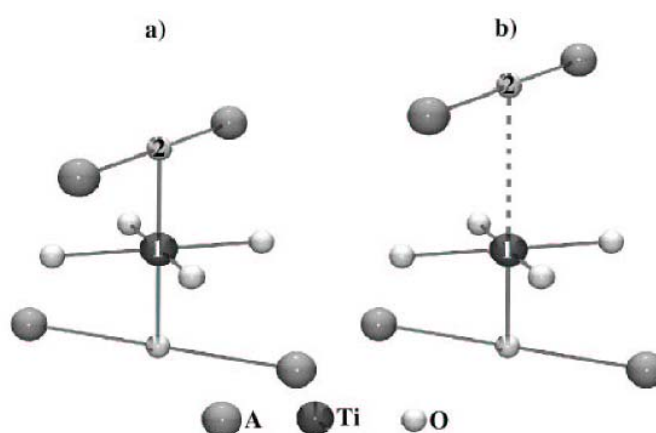


**Figura 4.12** Estrutura de bandas de energia do PZT cristalino, calculada pelo IQ-UFSCAR.



**Figura 4.13** Estrutura de bandas de energia do PZT deformado, IQ-UFSCAR.

Uma representação da estrutura perovskita visando a simulação na fase cristalina e deformada são apresentadas na Figura 4.14, onde a fase deformada é simulada a partir da estrutura cristalina através de um estiramento da ligação titânio – oxigênio, Figura 4.14 (b). Maiores detalhes do método e procedimento de cálculo podem ser encontrados na referência [36].



**Figura 4.14** Clusters representando a fase (a) cristalina e (b) deformada [36].

Uma análise nas Figuras 4.12 e 4.13, revela que o “gap” direto de energia calculado para o PZT cristalino de 3,03 eV e de 1,87 eV para o PZT deformado, corrobora a hipótese da criação de novos estados intermediários dentro da zona proibida de energia quando o PZT se encontra na fase desordenada.

A criação dos novos estados, devido à diminuição do “gap” da estrutura desordenada em relação à cristalina, tem sido freqüentemente associado à desestabilização das bandas do oxigênio e à estabilização das ligações do metal. Podemos verificar também, que os novos valores para o HOMO e LUMO do PZT desordenado, divergem quanto aos valores absolutos comparativamente, quando o PZT se encontra na fase cristalina. Observamos também que o nível Fermi, na simulação computacional, está sobre o HOMO, uma vez que a simulação é a zero Kelvin.

## V - MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 REAGENTES UTILIZADOS

**Tabela 5.1** Reagentes químicos utilizados com suas respectivas características.

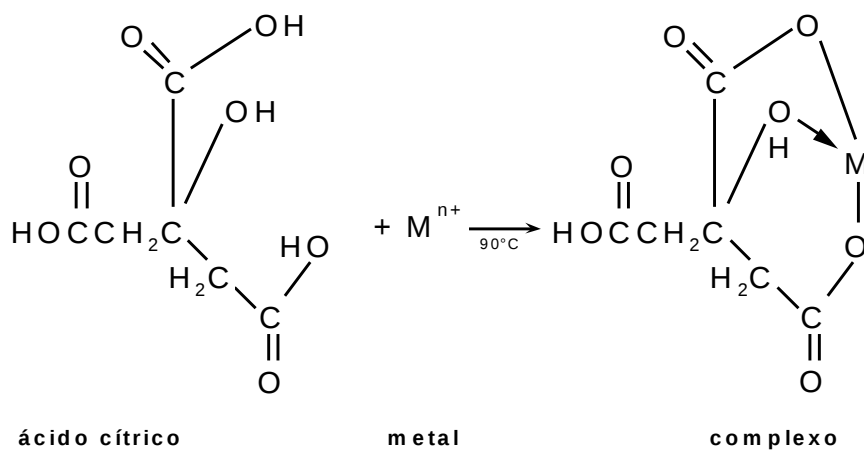
| Reagente                      | Fórmula                                                                  | Pureza (%) | Fabricante |
|-------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|------------|------------|
| Óxido de Zircônio             | $\text{ZrO}_2$                                                           | 99.5       | Merck      |
| Acetato de chumbo             | $(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$        | 99.5       | Merck      |
| Tetra-isopropóxido de Titânio | $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$                                     | 99.5       | Fluka      |
| Sal de níquel                 | $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |            | Aldrich    |
| Óxido de Tungstênio           | $\text{WO}_3$                                                            | 99.8       | Alfa Aesar |
| Etilenoglicol                 | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$                | 99.5       | Merck      |
| ácido nítrico                 | $\text{HNO}_3$                                                           | 99,5       | Merck      |
| ácido cítrico                 | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$                | 99,5       | Synth      |
| Álcool Isopropílico           | $(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})$                                        | 99.5       | Merck      |
| Hidróxido de amônio           | $\text{NH}_4(\text{OH})$                                                 | PA         | Synty      |

### 5.2 MÉTODO PECHINI

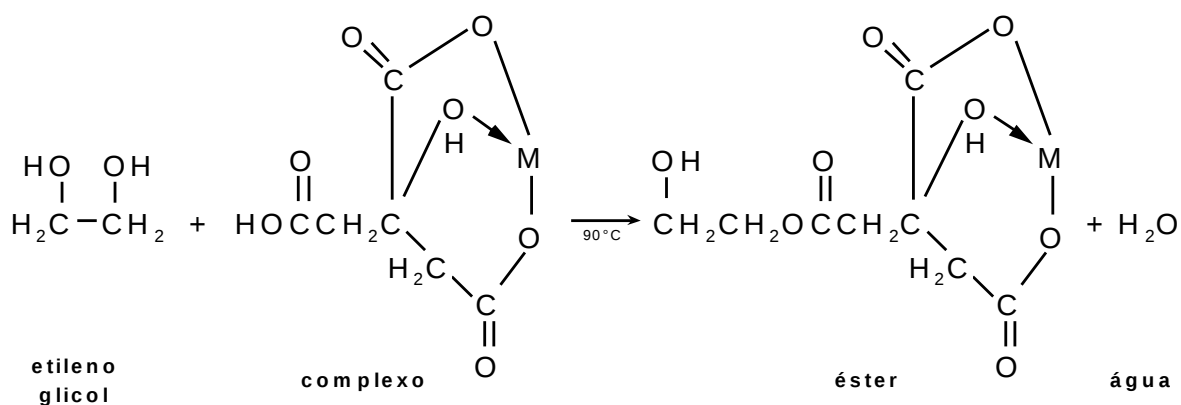
Este método envolve a capacidade de certos ácidos fracos (ácido  $\alpha$ -hidroxicarboxílico) para formar quelatos com vários cátions. Estes quelatos podem sofrer reação de poliesterificação quando submetidos a aquecimento em álcool polidroxílico, para formar uma resina polimérica que tem os cátions uniformemente distribuídos. Assim, a resina retém estes cátions distribuídos de maneira homogênea ao longo das cadeias poliméricas mesmo durante a queima. Por haver uma grande proximidade dos íons e a

reação ser altamente exotérmica, o polímero pode ser queimado a baixas temperaturas (300 - 400°C), com a formação de fases cristalinas com composição química homogênea e com alta reatividade superficial (no caso de pós). Para os filmes, a temperatura de queima pode ser ainda menor, e a matéria orgânica pode ser eliminada mais rapidamente, pois a razão superfície/massa é muito maior [37].

#### Reação de Complexação do Metal com Ácido Cítrico



#### Reação de Esterificação entre Citrato e Etileno Glicol



**Figura 5.1** - Esquema das reações desenvolvidas no método Pechini.

A adição de etileno glicol à mistura leva a formação de um éster que ao ser aquecido, sofre a reação de polimerização, formando uma resina orgânica. Finalmente, os resíduos orgânicos são removidos pela calcinação da mistura no intervalo de 300 a 400°C. Os complexos de citratos de íons metálicos tendem a ser estáveis devido a forte coordenação do íon citrato com o íon metálico, envolvendo dois grupos carboxílicos e um hidroxílico, como ilustra a Figura 5.1. Os íons metálicos de interesse são fornecidos por vários sais inorgânicos.

### **5.3 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES ESTOQUES**

#### **5.3.1 Solução de Titânio**

Utilizou-se o tetra-isopropóxido de titânio, o qual foi adicionado ao etilenoglicol, sob agitação e aquecido a 60°C. Tem-se uma solução homogênea, cuja temperatura é elevada a 90°C, acrescentando-se o ácido cítrico lenta e pausadamente. A solução resultante, límpida e estável, deve ser estocada em frasco plástico isolado da luz.

#### **5.3.2 Solução de Zircônio**

O sal de zircônio foi dissolvido no menor volume possível de água, sob agitação e aquecimento (60°C). Adicionou-se o ácido cítrico à solução, mantendo-se o aquecimento e agitação. O  $pH=1$  da solução foi elevado pela adição de hidróxido de amônio concentrado, para a faixa de 5 a 7. Nessas condições precipita-se o citrato de zircônio que é filtrado a vácuo e lavado com acetona até teste negativo (no filtrado) para cloretos. Utilizou-se para o teste de cloretos uma solução aquosa de nitrato de prata a 5% em meio nítrico.

### **Preparação da Solução Pechini de Zircônio**

A relação molar usada para metal: ácido: etileno glicol foi de 1: 4: 16. Considerando que o citrato de zircônio utilizado, com estequiometria de 1:1, utilizou-se 1 mol de citrato de zircônio para 4 mols de ácido para 16 mols de etileno glicol. O ácido cítrico foi adicionado ao etileno glicol já aquecido a (90°C) e sob agitação. Após completa dissolução, adicionou-se o citrato de zircônio e mantiveram-se estas condições por 2 horas. A solução resultante apresentou aspecto límpido e homogêneo. Esta solução estoque é mantida em frasco polietileno, protegido de luz, permitindo assim, uma estabilidade em função do tempo de estocagem por alguns meses.

#### **5.3.3 Solução de Citrato de Tungstênio**

Dissolveu-se óxido de tungstênio em hidróxido de amônio, adicionou-se o ácido cítrico e após homogeneização adicionou-se o etileno glicol. A solução foi mantida sob agitação e aquecimento (80°C), até se tornar completamente límpida.

#### **5.3.4 Solução de Citrato de Níquel**

O sal de níquel foi dissolvido em água, em seguida adicionou-se o ácido cítrico. Após homogeneização adicionou-se o etileno glicol. A solução foi mantida sob agitação e aquecimento (80°C), até se tornar completamente límpida.

#### 5.4 PREPARAÇÃO DOS PÓS DE PZT

Preparou-se pós de Titanato Zirconato de Chumbo  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT), na razão Zr/Ti 53/47, puro e dopado com níquel e tungstênio. Após a padronização, as soluções de citratos de titânio, zircônio, chumbo, tungstênio e níquel foram então misturadas, segundo a estequiometria requerida, homogeneizadas sob aquecimento e agitação até formação de uma resina altamente viscosa e com aparência vítrea [38]. A decomposição de grande parte da matéria orgânica foi feita em um forno tipo mufla pela calcinação a 200°C durante 4 horas. O produto formado, um sólido poroso, foi desagregado em almofariz, e retornou ao forno para eliminar a maior quantidade possível de matéria orgânica. As temperaturas utilizadas para o tratamento foram determinadas em função das características dos pós, cristalinos ou amorfos.

#### 5.5 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

A partir das amostras cristalizadas, a 700°C por 4 horas, processada pelo método dos precursores poliméricos, realizou-se experimentos de moagem de alta energia. Uma quantidade de pó de PZT cristalino, obedecendo a relação em massa de bolas/amostra de 4:1, foi submetida a experimentos de moagem durante 30, 60 e 90 horas em ar atmosférico. O objetivo da moagem foi a obtenção da fase PZT amorfa a partir de uma amostra cristalina com teor de matéria orgânica zero.

Este método, denominado mecânico químico [39], tem sido utilizado também com sucesso para o processamento de cerâmica PZT a partir da mistura de óxidos  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ . O equipamento consiste em um moinho planetário de bolas com suporte de amostras (jarra) de zircônio com capacidade de 55 cm<sup>3</sup>, bolas de aço de 6 mm de diâmetro.

## 5.6 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

### 5.6.1 Análise Gravimétrica

Com o objetivo de obter-se a concentração exata de cada íon na solução e garantir a estequiometria desejada dos pós de *PZT* puro e dopado, foram realizadas as padronizações em triplicata das mesmas.

Para a padronização partiu-se de uma massa bem conhecida de solução estoque de citrato do metal, que foi colocada em um cadinho de platina pré-tarado. Calcinou-se a 900°C por 2 horas para obtenção do *NiO*, *WO<sub>3</sub>*, *TiO<sub>2</sub>* e *ZrO<sub>2</sub>*. Os resíduos dos óxidos foram pesados a fim de calcular a concentração de metal por grama de solução.

### 5.6.2 Termogravimetria (TG)

Técnica na qual a variação de massa é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura [41]. Os resultados são ilustrados na curva termogravimétrica (TG), que pode auxiliar nas conclusões sobre a composição dos resíduos. O equipamento utilizado foi o Netzsch-Thermische Analyse com controlador TASC 414/2 (Instituto de Química - UFSCAR - São Carlos). As amostras foram colocadas em cadinhos de alumina com termopar de Pt 10 (Pt/Pt-Rh 10%) e submetidas à razão de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de ar sintético com vazão de 25 cm<sup>3</sup>/min.

### 5.6.3 Calorimetria exploratória Diferencial (DSC)

Técnica na qual a variação de entalpia é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura [41]. A amostra e a referência (alumina), são submetidas à mesma razão de aquecimento. Com o aquecimento, a variação da entalpia em função das reações que ocorrem na amostra é proporcional a diferença de temperatura registrada entre a amostra e a referência. Os resultados são ilustrados na curva DSC, na qual as reações endotérmicas apresentam um deslocamento da curva para baixo em relação a linha base (ponto zero para  $\Delta T$ ), enquanto que as reações exotérmicas apresentam uma curva acima da linha base. O equipamento utilizado foi o Netszch-Thermische Analyse com controlador TASC 414/2 (Instituto de Química - UFSCAR - São Carlos).

A Termogravimetria (TG) e Calorimetria exploratória de Diferencial (DSC), foram utilizadas com o objetivo de se estabelecer as condições de cristalização dos pós de PZT, PNZT e PWZT, além de se determinar o teor de matéria orgânica residual das amostras após o tratamento térmico a que foram submetidas.

### 5.6.4 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (IV)

A radiação no infravermelho promove transições na molécula, entre os níveis de energia rotacional e vibracional, no 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  $\eta(\text{cm}^{-1})$  é dada por [42]:

$$\eta = \frac{1}{2} \pi c \left( \frac{f}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz,  $f$  a constante da força da ligação e  $\mu$  a massa reduzida do sistema.

A Espectroscopia na região do Infravermelho foi usada para verificar a presença de matéria orgânica residual nos pós de PZT, PNZT e PWZT obtidos por tratamento térmico em diferentes temperatura e tempos. O espectrômetro usado foi o Impact 400 - IR/FT Spectrometer (Unesp-Instituto de Química - Araraquara). Analisou-se os produtos da decomposição do poliéster na faixa de 280 a 300°C, para acompanhar a formação das ligações metal oxigênio dos óxidos ou de compostos intermediários como carbonatos. As amostras foram preparadas por diluição em KBr e prensadas na forma de pastilhas.

### 5.6.5 Difratometria de raios X (DRX)

Raios X são radiações eletromagnéticas que podem ser transmitidas ou absorvidas, difratadas e refletidas. A condição para interferência construtiva da radiação X, difratada pelos planos cristalinos de um cristal, é dada pela relação  $2d \sin\theta = n\lambda$ , conhecida como lei de Bragg onde:  $n$  = ordem,  $d$  = distância interplanar,  $\lambda$  = comprimento de onda do feixe monocromático e  $\theta$  = ângulo de difração. Ela estabelece que, para um dado comprimento de onda ( $\lambda$ ), o raio difratado emergirá apenas nos ângulos ( $\theta$ ) para os quais a relação acima é satisfeita. Nestas condições a intensidade difratada apresenta picos de máximo que são produzidos por um conjunto de planos separados por uma distância interplanar  $d_{hkl}$ . [43,44].

A formação das fases cristalinas, em função da variação dos parâmetros estudados, foi acompanhada mediante difratometria de raios X. Utilizou-se um difratômetro de raios X

modelo Rigaku 20-2000 com radiação  $K\alpha$  de cobre, monocromatizada por cristal de grafite (UNESP - Instituto de Química - Araraquara). A velocidade de varredura usada foi de 3 segundos a cada  $0,02^\circ$ .

#### 5.6.6 Espectroscopia de Transmissão (UV VIS)

Quando a luz passa de um meio para outro (por exemplo, a partir do ar para uma substância sólida), diferentes fenômenos são observados. Uma fração da radiação de luz pode ser transmitida através do meio, outra parte será absorvida e uma fração será refletida na interface entre os dois meios. Levando-se em consideração um feixe de radiação paralela, antes e após este atravessar uma amostra com espessura ( $b$  cm) e concentração ( $c$ ) de partículas absorventes, como consequência de interações entre os fótons e as partículas absorventes, a energia do feixe é atenuado de  $P_0$  para  $P$ . A transmitância ( $T$ ) de uma amostra é definida como a fração de radiação incidente transmitida pela amostra

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (11)$$

A transmitância é uma medida da quantidade de luz não absorvida, e freqüentemente, é expressa como uma porcentagem [46].

Utilizou-se espectroscopia na região do ultravioleta visível, (UV-VIS-NIR 1 Cary), modelo 5G para medida de transmitância ( $\lambda = 250$  a  $800$  nm - UFSCAR - Instituto de Química - São Carlos). A partir dos espectros de reflectância foi possível calcular a energia do “gap” óptico dos pós.

### 5.6.7 – Área Superficial – Método BET

A superfície específica,  $S_{\text{BET}}$ , dos sistemas preparados foi determinada a partir de isotermas de adsorção-desorção de  $\text{N}_2$  usando o método BET. As medidas foram realizadas com um aparelho Medidor de Superfície Específica ASAP 2020 -Micrometrics (UNESP-Instituto de Química - Araraquara).

O método BET permite estudar com detalhes o fenômeno da adsorção física, sendo possivelmente, o método mais simples para se estimar o volume da monocamada e, portanto, a área superficial de um material.

Brunauer, Emmett e Teller [47], propuseram em 1938 um modelo para a determinação da superfície específica de sólidos a partir das isotermas de adsorção. A isoterma de BET é descrita por:

$$\frac{p/p_o}{V(1 - p/p_o)} = \left( \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)p/p_o}{V_m C} \right) \quad (12)$$

onde  $V$  é o volume adsorvido na pressão relativa  $p/p_o$ ,  $V_m(\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$  é o volume de gás necessário para recobrir inteiramente a superfície de um grama de sólido com uma camada monomolecular. A constante  $C$  é uma função exponencial da diferença entre o calor de adsorção e o calor latente de liquefação do gás. Devido as hipótese contidas na elaboração do modelo de BET, a equação (12) só é válida para intervalo de pressões relativas compreendidas entre 0,05 e 0,35. Neste domínio, a variação linear de  $(p/p_o) / [V(1 - p/p_o)]$

em função de  $\frac{p}{p_o}$ , permite determinar os valores  $V_m$  e  $C$ , a partir dos coeficientes linear  $a$  e angular  $b$  da reta resultante.

$$\begin{aligned} V_m &= \frac{1}{(a + b)} \\ C &= \frac{b}{a} + 1 \end{aligned} \quad (13)$$

A superfície específica ( $S_{BET}$ ) é definida como área superficial recoberta por uma molécula de gás, multiplicada pelo número de moléculas contidas em  $V_m$ . Assim, tomando-se o valor de  $V_m$  nas CNTP, e considerando-se a adsorção de nitrogênio a 77K tem-se [47]:

$$S_{BET} (m^2 g^{-1}) = 4,37 V_m \quad (14)$$

## 5.7 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DA FOTOLUMINESCÊNCIA

### 5.7.1 Espectroscopia eletrônica de excitação e emissão

Os espectros de excitação e emissão para todas as amostras estudadas foram obtidos usando o aparelho espectrofluorímetro SPEX, Fluorolog F2121 com lâmpada de Xenônio contínua de 450W como fonte de radiação, monocromador duplo SPEX modelo 1680 e fotomultiplicadora R928 Hamatsu (UNESP-Instituto de Química - Araraquara). As medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

As medidas foram coletadas a um ângulo de 22,5° relativo à luz incidente. As fendas de excitação ( $f_{exc}$ ) e fendas de emissão ( $f_{em}$ ) variaram entre 2 e 4 mm. A diferença de potencial (ddp) da fotomultiplicadora ( $V_m$ ) foi igual a  $H_{V1}950$  V e a potência da lâmpada de

450 W. Foi necessário a utilização de alguns filtros na saída do feixe de emissão. Os espectros foram corrigidos quanto à intensidade relativa da lâmpada e ao sistema de detecção.

Os espectros de excitação foram obtidos utilizando-se como excitação 370 nm e fixando-se a emissão em 600 nm.

### **5.7.2 Medidas cinéticas de fotoluminescência**

As medidas de decaimento, para os cálculos de tempos de vida de estados excitados, e os espectros resolvidos no tempo foram realizadas à temperatura ambiente para todas as amostras estudadas. Foi utilizado o espectrofluorímetro SPEX, Fluorolog F2121 com um acessório de fosforimetria acoplado, fosforímetro SPEX modelo 1934D e lâmpada pulsada de Xenônio.

As fendas de entrada e saída de luz foram ajustadas de maneira a obter um sinal apropriado (fendas de 4mm aproximadamente).

#### **5.7.2.1 Fotoluminescência resolvida no tempo**

Os espectros de emissão foram obtidos excitando-se a amostra em 370 nm e coletando-se em diversos intervalos de tempo (com relação ao pulso da lâmpada). Foram, portanto, obtidos gráficos com tempo de 0,04 ms, 1,0 ms até 5,0 ms, do pulso da lâmpada.

## VI RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Caracterização dos pós de PZT, PNZT e PWZT - Análise termogravimétrica

Para verificar qual a melhor temperatura e tempo de tratamento térmico necessários para a obtenção dos pós-amorfos com baixo teor de matéria orgânica, realizou-se um estudo sistemático com os pós de PZT, PNZT e PWZT.

Foram obtidas curvas TG das amostras de composição molar: 2 e 8% de cada dopante e no PZT puro. O comportamento térmico esperado para as outras composições (4 e 6%), é previsível a partir dos dados obtidos das composições extremas (2 e 8%).

O estabelecimento das condições de tratamento ou cristalização dos pós foi avaliado pela análise das curvas termogravimétrica (TG) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC). Todas as curvas apresentadas a seguir foram submetidas a razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , atmosfera de ar com vazão de  $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .

Para o PNZT, o comportamento térmico das resinas foi avaliado pela perda de massa em função da temperatura, representada na curva termogravimétrica (TG) da Figura 6.1. As curvas termogravimétricas indicam que a decomposição da resina ocorre em duas etapas; com máxima velocidade de perda de massa em torno de 334 e 437  $^{\circ}\text{C}$  e com perda de massa de 35 % e 65 % respectivamente. Uma pequena perda de massa até 100  $^{\circ}\text{C}$  é devido a eliminação de água gerada pela reação de esterificação. Entre 100 e 260  $^{\circ}\text{C}$  uma pequena perda observada, é devido a evaporação do solvente.

A primeira etapa, entre 260-350  $^{\circ}\text{C}$ , refere-se à decomposição da cadeia do poliéster. A segunda, entre 350-580 $^{\circ}\text{C}$ , refere-se à decomposição das carboxilas ligadas aos metais com conseqüente formação de uma fase estável metal-oxigênio.

As curvas DSC, Figura 6.2, estão de acordo com os dados das curvas TG. Indicam que na decomposição deste precursor estão envolvidas duas etapas, ambas exotérmicas. A primeira, no intervalo entre a temperatura ambiente a 380°C, se refere a decomposição da cadeia do poliéster. A segunda está representada pelas bandas intensas entre 380 e 700°C, verificando-se um máximo de calor liberado referente a decomposição das carboxilas complexadas com metal e a combustão da cadeia polimérica. Nesta etapa ocorre o início do processo de cristalização da fase PZT.

Para o PWZT, a análise termogravimétrica (TG) da resina está representada na Figura 6.3, a qual indica que a decomposição deste precursor ocorre praticamente com as mesmas etapas de perda de massa apresentadas para o PNZT. A única diferença significativa entre as duas curvas, é que para o PWZT, a decomposição da matéria orgânica ocorre a temperaturas superiores; e a formação da fase estável metal-oxigênio, ocorre a temperaturas inferiores.

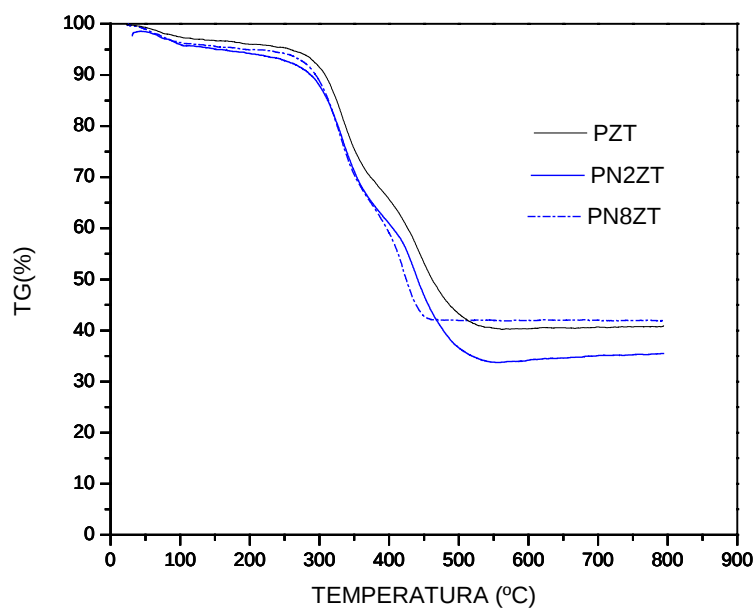
A curva DSC, Figura 6.4, indica a presença de dois picos exotérmicos. O primeiro no intervalo entre a temperatura ambiente a 390 °C, refere-se a combustão da cadeia polimérica. O segundo pico intenso entre 390 e 615°C, indicando um máximo de calor liberado, referente a decomposição das carboxilas complexadas com metal. Nesta etapa ocorre o início do processo de cristalização da fase PWZT e PZT.

Um outro aspecto que deve ser levado em consideração, visando o estabelecimento das condições de cristalização dos pós, é a velocidade de liberação da energia, pois quanto mais rápida for a liberação da energia, menor deverá ser a temperatura de tratamento térmico, visando obter amostras em estado amorfo. A velocidade de liberação da energia pode ser relacionada à forma dos picos. Uma análise detalhada do primeiro pico da curva

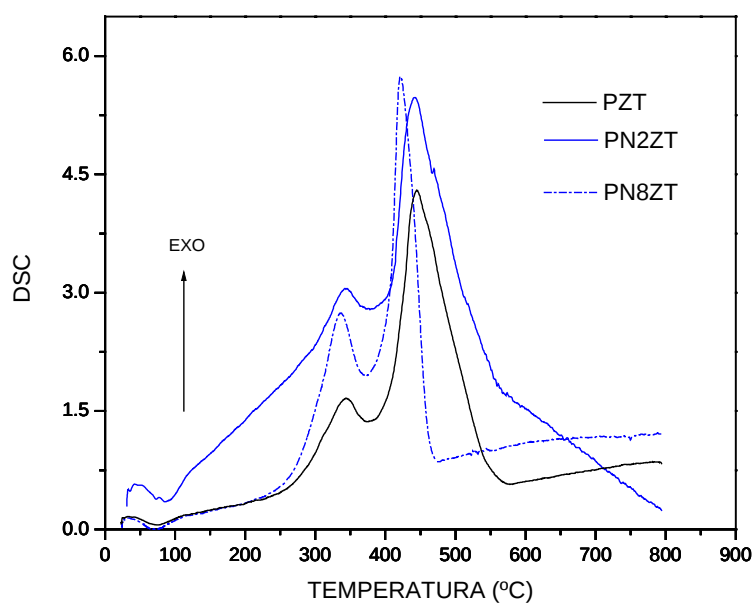
DSC, Figura 6.5, determinante no processo de decomposição térmica para os estudos de fotoluminescência que requer amostras amorfas e com baixo teor de matéria orgânica, revela que as amostras dopadas com tungstênio são mais sensíveis à temperatura inicial de tratamento térmico, devido os picos destas amostras se apresentarem mais agudos, e como consequência estas amostras liberam a energia proveniente da decomposição da cadeia do poliéster de forma mais rápida do que as amostras dopadas com níquel. Apesar do máxima calor liberado ocorrer em torno de 340 °C, a energia liberada é suficiente para que a temperatura verdadeira da amostra atinja a temperatura de cristalização do PZT, de 490 °C, conforme pode ser visto na Figura 6.8, o que é indesejado para o objetivo do trabalho.

Diante do exposto, após o estabelecimento das condições para a cristalização, a menor temperatura e tempo de tratamento térmico necessários para a obtenção dos pós-amorfos com baixo teor de matéria orgânica foram: 280°C por 60 horas para o PZT e PN2ZT. 260°C por 60 horas para o PN4ZT, PN6ZT, PN8ZT. 260°C por 60 horas para o PW2ZT e PW4Z, e de 250°C por 60 horas para o PW6ZT e PW8ZT. O tempo de tratamento de 60 horas foi escolhido a partir da observação da coloração amarelada na amostra tratada após este tempo. Esta mesma coloração é típica do PZT cristalino.

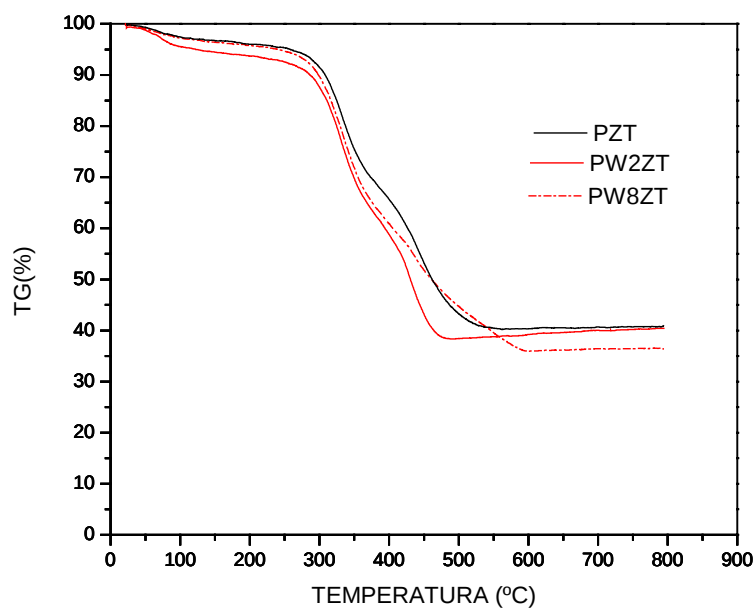
O tratamento das amostras de PNZT ou PWZT fora das condições otimizadas, por exemplo, 280°C para o PN4ZT, é suficiente para iniciar o processo de cristalização. Este resultado está ilustrado na Figura 6.23 da sessão 6.3. Entretanto, uma vez eliminada em torno de 60% da matéria orgânica inicial, a temperatura pode ser maior que a otimizada, descrita previamente, sem o surgimento da fase cristalina.



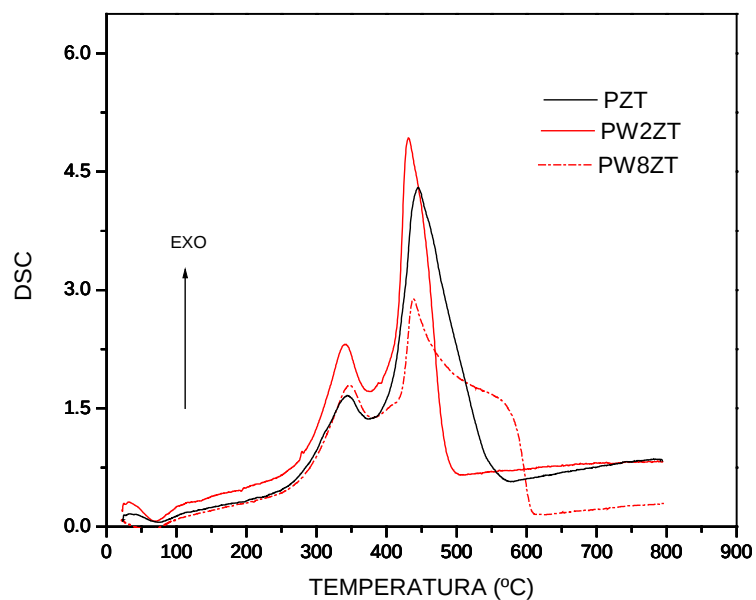
**Figura 6.1** Curva TG percentual das resinas em função da temperatura.: PZT, PN2ZT e PN8ZT. Razão de aquecimento  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , atmosfera de ar com vazão de  $25\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ .



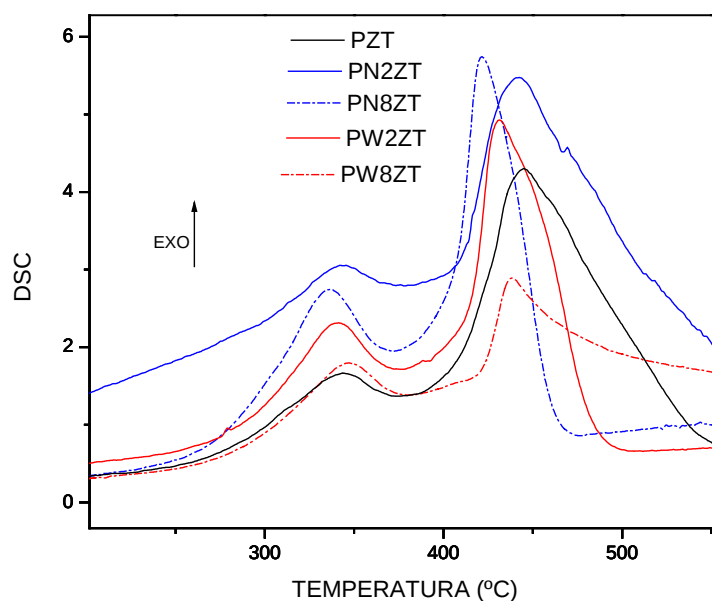
**Figura 6.2** Curvas DSC das resinas em função da temperatura: PZT, PN2ZT e PN8ZT. Razão de aquecimento  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , atmosfera de ar com vazão de  $25\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ .



**Figura 6.3** Curva TG percentual das resinas em função da temperatura: PZT, PW2ZT e PW8ZT. Razão de aquecimento  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , atmosfera de ar com vazão de  $25\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ .



**Figura 6.4** Curvas DSC das resinas em função da temperatura.: PZT, PW2ZT e PW8ZT. Razão de aquecimento  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , atmosfera de ar com vazão de  $25\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ .



**Figura 6.5** Curvas DSC das resinas em função da temperatura, em detalhe: PZT, PN2ZT, PN8ZT, PW2ZT e PW8ZT. Razão de aquecimento  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , atmosfera de ar com vazão de  $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .

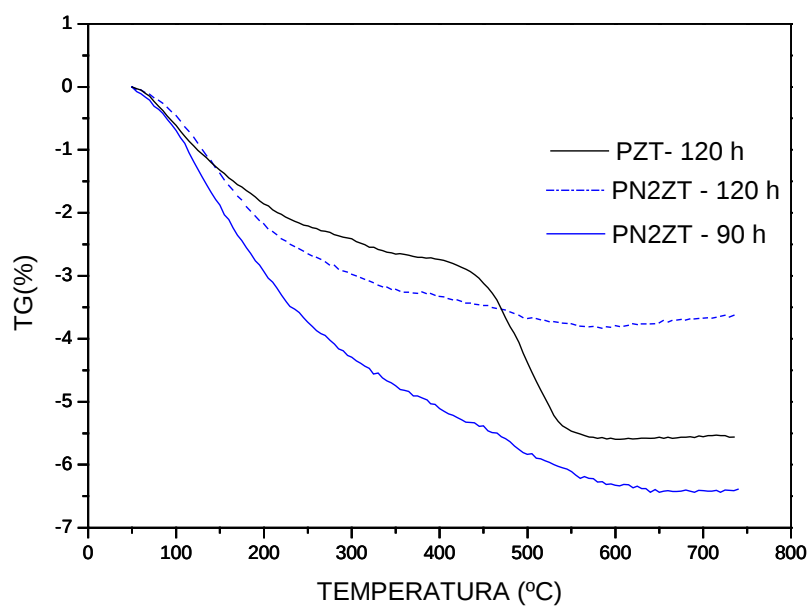
Após tratar as amostras nas condições anteriores, temperatura e tempo descritos, e com os objetivos de se verificar as condições de cristalização das amostras de PZT, PNZT e PWZT (uma vez que o pico exotérmico de cristalização fora mascarado face aos picos exotérmicos resultantes da decomposição da cadeia do poliéster e da decomposição das carboxilas complexadas ligadas aos metais), obteve-se novamente as curvas termogravimétrica (TG) e Calorimetria exploratória de diferencial (DSC) destas amostras. Estas curvas permitiram também quantificar o teor residual da matéria orgânica presente após o tratamento realizado sob as condições otimizadas (para obtenção das amostras amorfas e com baixo teor de matéria orgânica).

Para o PZT, PNZT e PWZT, o comportamento térmico foi avaliado pela perda de massa em função da temperatura, representada na curva termogravimétrica (TG) da Figura 6.6 e 6.7.

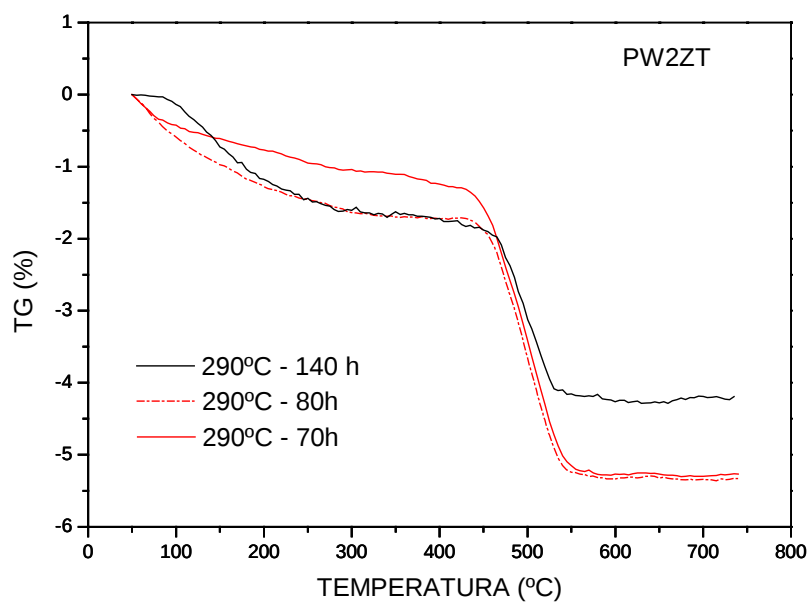
As curvas termogravimétricas, Figura 6.6 e 6.7, indicam que a decomposição destas amostras pré tratadas ocorre em uma etapa, com máxima velocidade de perda de massa em torno de 490 °C, e o teor residual de matéria orgânica é de 1,32 % para o PN2ZT e 2,80 % para o PZT. Para a amostra PW2ZT, o menor teor obtido foi de 2,27 %, após 140 horas de tratamento térmico.

Na curva DSC, Figura 6.8, a presença do pico exotérmico, está de acordo com os dados das curvas TG da Figura 6.7. Entretanto, este pico exotérmico representa na verdade a superposição de dois picos exotérmicos. O primeiro referente à decomposição da matéria orgânica residual e o segundo referente ao processo de cristalização da fase PZT. Verifica-se um máximo de calor liberado a 490°C, portanto, conclui-se que a eliminação do material carbonizado residual ocorre associado ao processo de cristalização da fase PZT.

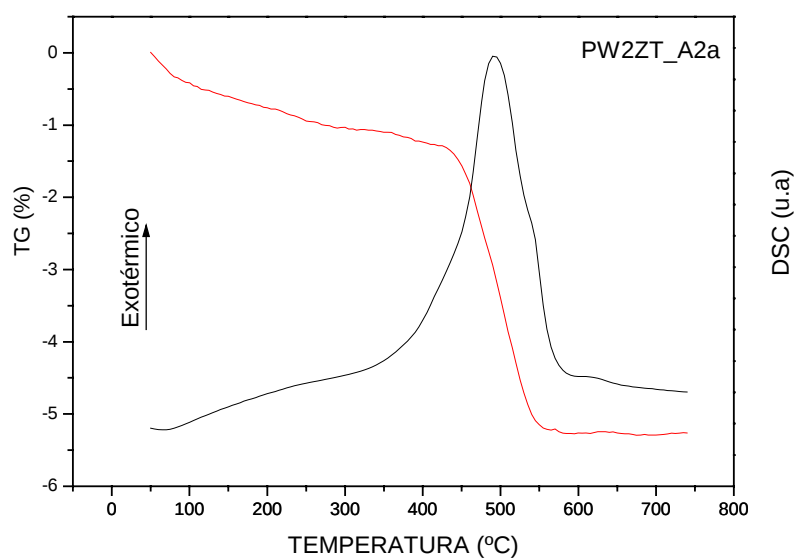
Com o objetivo de se verificar qual foi o menor teor de matéria orgânica residual após o tratamento nas condições otimizadas, realizou-se um tratamento por um tempo de 400 horas (*“tempo infinito”*). A Figura 6.9, mostra a curva TG residual da amostra PN6ZT tratada nesta condição, observa-se que o teor mínimo de matéria orgânica residual eliminado foi de 0,67 %, que representa o teor presente na referida amostra.



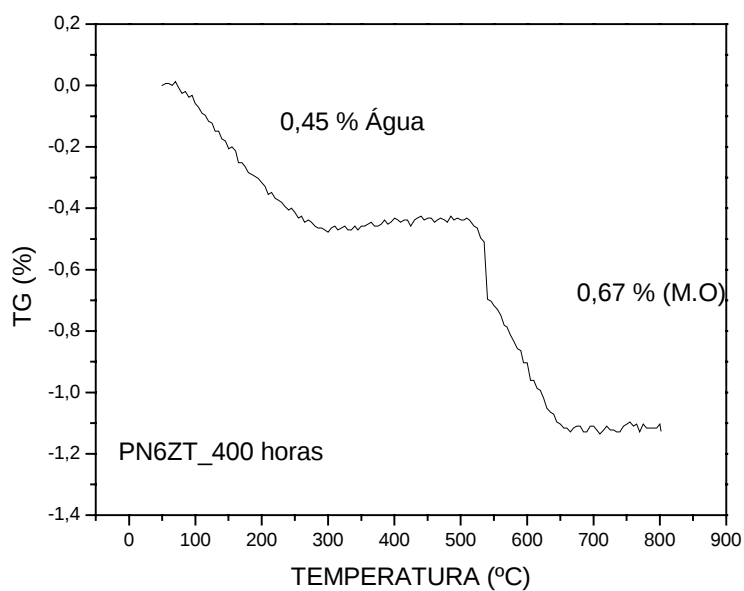
**Figura 6.6** Curva TG percentual residual da amostra PZT e PN2ZT, previamente tratadas nas condições otimizadas na mesma temperatura de 280°C por diferentes intervalos de tempo.



**Figura 6.7** Curva TG percentual residual da amostra PW2ZT, previamente tratadas nas condições otimizadas na mesma temperatura de 290°C por diferentes intervalos de tempo.



**Figura 6.8** Curvas TG e DSC da amostra PW2ZT, previamente tratadas nas condições otimizadas na mesma temperatura de 290°C por 70 horas.



**Figura 6.9** Curvas TG residual da amostra PN6ZT, previamente tratada nas condições otimizadas e submetida a um tratamento de 400 horas.

Diante do exposto nesta sessão, conclui-se que:

O tratamento térmico das amostras de PZT puro e dopado com níquel e tungstênio com o objetivo de se obter amostras desordenadas para a caracterização da fotoluminescência, foi conseguido nas condições otimizadas: 280°C por 60 horas para o PZT e PN2ZT. 260°C por 60 horas para o PN4ZT, PN6ZT, PN8ZT. 260°C por 60 horas para o PW2ZT e PW4Z, e de 250°C por 60 horas para o PW6ZT e PW8ZT.

As amostras tratadas nas condições otimizadas descritas revelaram a presença de matéria orgânica residual.

Os dopantes níquel e tungstênio conferem comportamentos diferentes às resinas quanto à decomposição térmica.

A liberação do resíduo carbonizado nas condições utilizadas provoca o processo de cristalização da fase PZT.

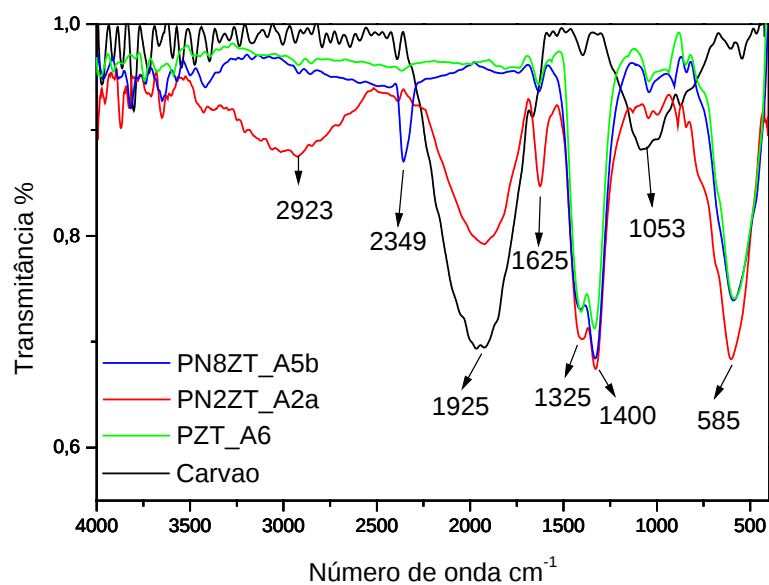
O teor mínimo de matéria orgânica residual atingido foi de 0,67 % para os pós. Acredita-se que para o caso de amostras processadas na forma de filmes finos quando submetido às mesmas condições otimizadas descritas, o teor residual será menor, uma vez que a maior relação área/massa, proporciona uma liberação da matéria orgânica mais eficiente.

## 6.2 Caracterização dos pós de PZT, PNZT e PWZT - Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho

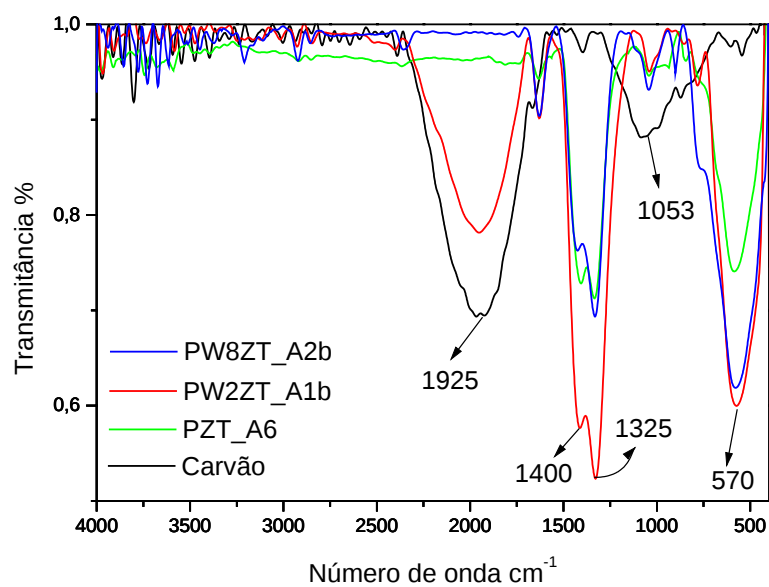
Após o estágio de decomposição térmica, com o objetivo de se identificar os constituintes orgânicos presentes no teor residual de matéria orgânica, as amostras foram submetidas a um estudo de espectroscopia vibracional na região do infravermelho nos pós de PZT, PNZT e PWZT.

As Figuras 6.10 e 6.11, mostram os dados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho para os pós tratados na mesma temperatura de 300°C durante o mesmo intervalo de tempo de 60 horas.

Os resultados mostram que há compostos orgânicos, identificados a seguir, presentes nas amostras: PZT, PN2ZT, PN8ZT, PW2ZT e PW8ZT. A título de comparação é apresentado juntamente com os espectros destas amostras, o espectro de uma amostra de carvão vegetal realizado nas mesmas condições. As seguintes bandas são observadas: estiramento da ligação M-O metal oxigênio entre 450-600  $\text{cm}^{-1}$ ; estiramento da ligação C-O do grupo carbonato [ $\text{CO}_3^-$ ] entre 1410-1420  $\text{cm}^{-1}$ ; estiramento da ligação C-C em 1053  $\text{cm}^{-1}$ ; deformação O-H para água em 1625  $\text{cm}^{-1}$ ; estiramento da ligação O-H em 2923  $\text{cm}^{-1}$ ; estiramento linear da ligação C-O do  $\text{CO}_2$  em 2349  $\text{cm}^{-1}$  [42].



**Figura 6.10** Espectros obtidos na região do infravermelho para os pós de PZT, PN2ZT, PN8ZT tratados nas condições otimizadas. A título de comparação o espectro do carvão.



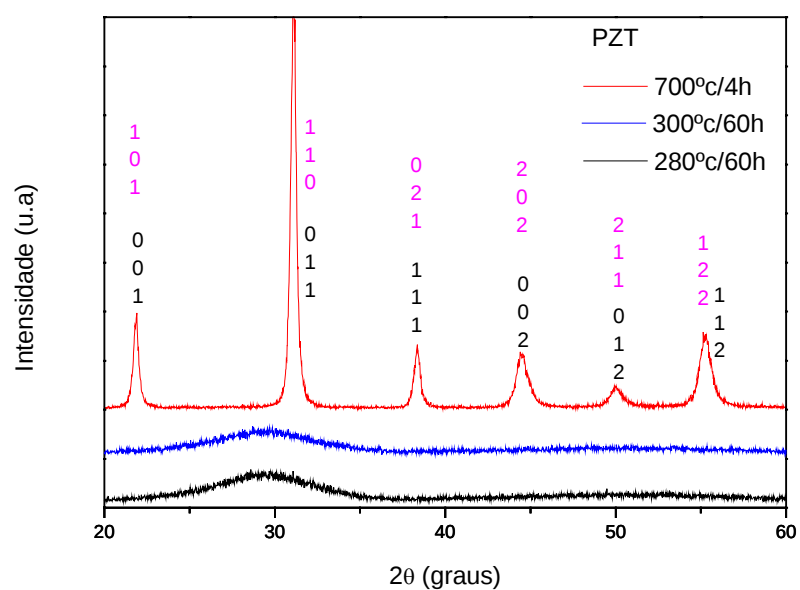
**Figura 6.11** Espectros obtidos na região do infravermelho para os pós de PZT, PW2ZT, PW8ZT tratados nas condições otimizadas. A título de comparação o espectro do carvão.

### 6.3 Caracterização dos pós de PZT, PNZT e PWZT - Difratometria de Raios X (DRX)

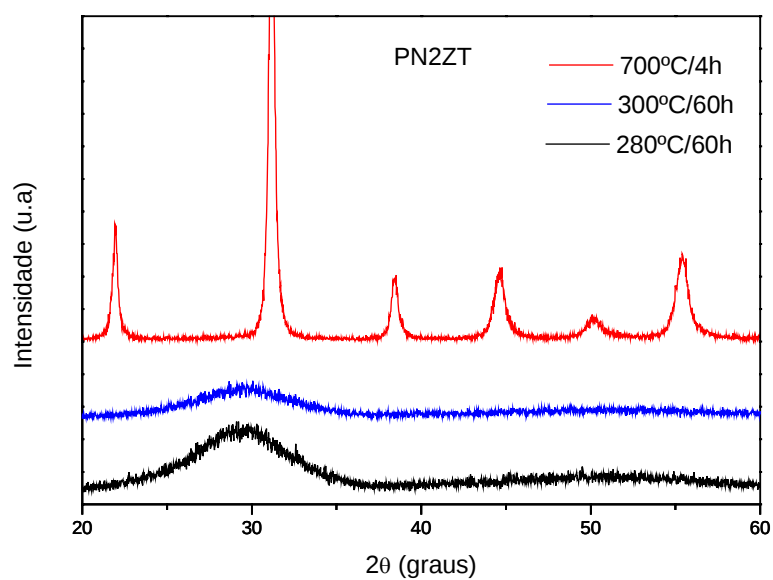
Após o estágio de decomposição térmica, para promover a eliminação dos reagentes orgânicos e a pirólise do polímero, no entanto, sem conduzir a sua cristalização, deixando um teor residual de matéria orgânica mínimo no material amorfo, as amostras foram analisadas por Difratometria de Raios X (DRX). Os resultados indicam o alto grau de desordem das amostras que se encontram em estágio intermediário de sua formação.

As Figuras 6.12 a 6.19 mostram uma série de padrões obtidos por Difração de Raio X para os pós, tratados a 280 e 300°C por 60 horas. O perfil difuso dos padrões confirma que as amostras ainda se encontram em estado desordenado após o processo de pirólise. A título de comparação, apresenta-se na mesma figura, o padrão de DRX da mesma amostra tratada a 700°C por 4 horas, que apresenta os picos característicos da fase cristalina, identificada como tetragonal e romboédrica. Verifica-se também, que os picos de difração apresentados, estão de acordo com os dados da ficha cristalográfica da JCPDS-International Centre for Diffraction Data.

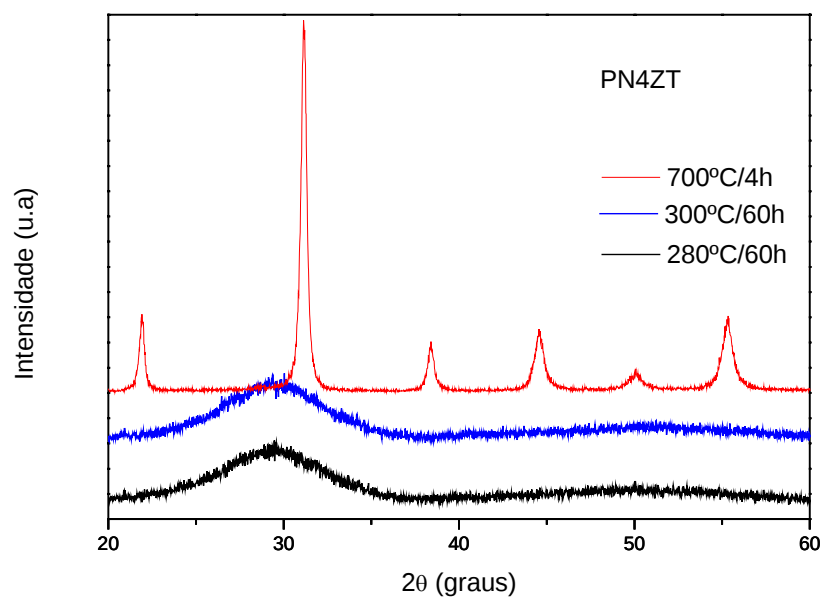
Apresenta-se na Figura 6.12 a indexação referente às fases tetragonal em cor preta e romboédrica em cor violeta, do PZT puro.



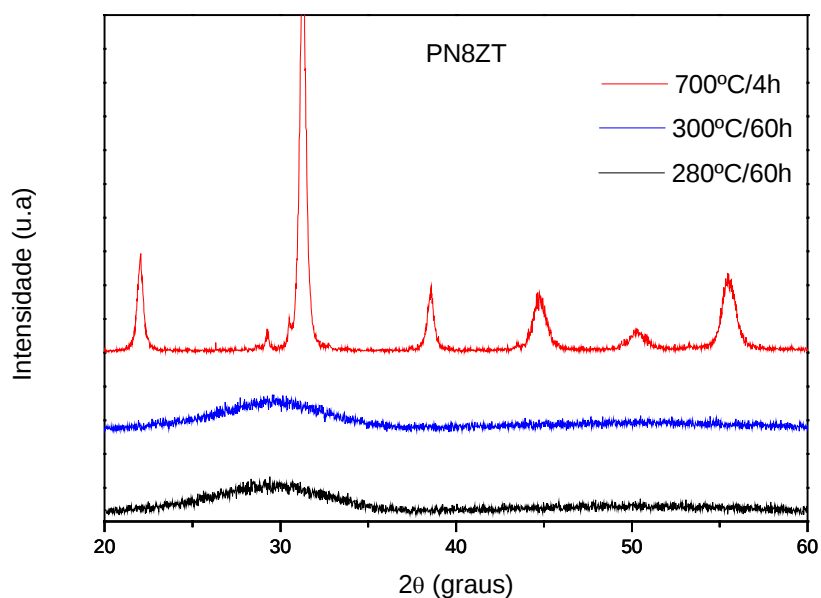
**Figura 6.12** Difractogramas de raios X dos pós de PZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalizada.



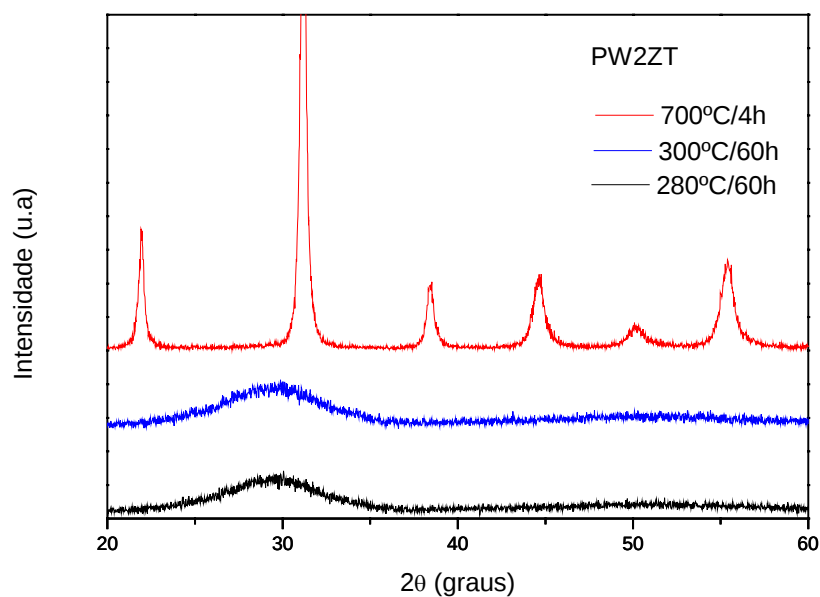
**Figura 6.13** Difractogramas de raios X dos pós de PN2ZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalizada.



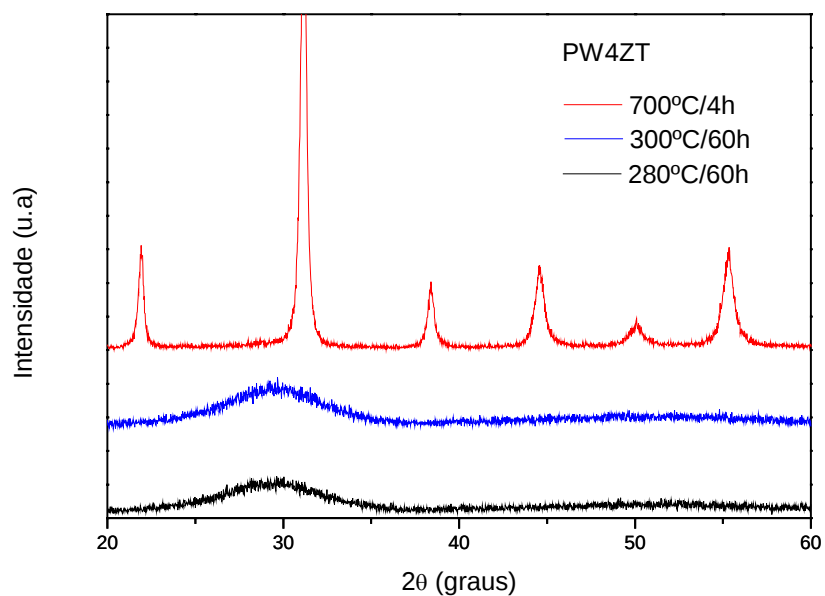
**Figura 6.14** Difrátogramas de raios X dos pós de PN4ZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalizada.



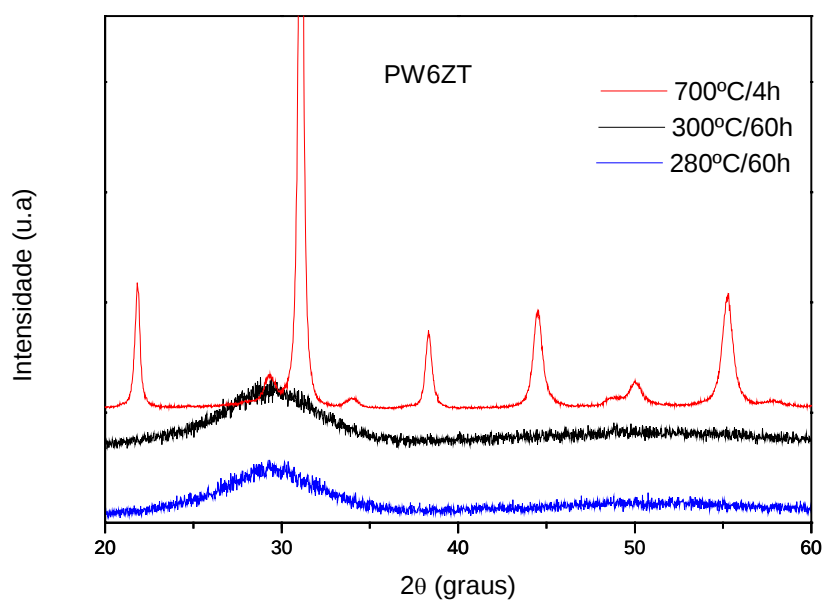
**Figura 6.15** Difrátogramas de raios X dos pós de PN8ZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalizada.



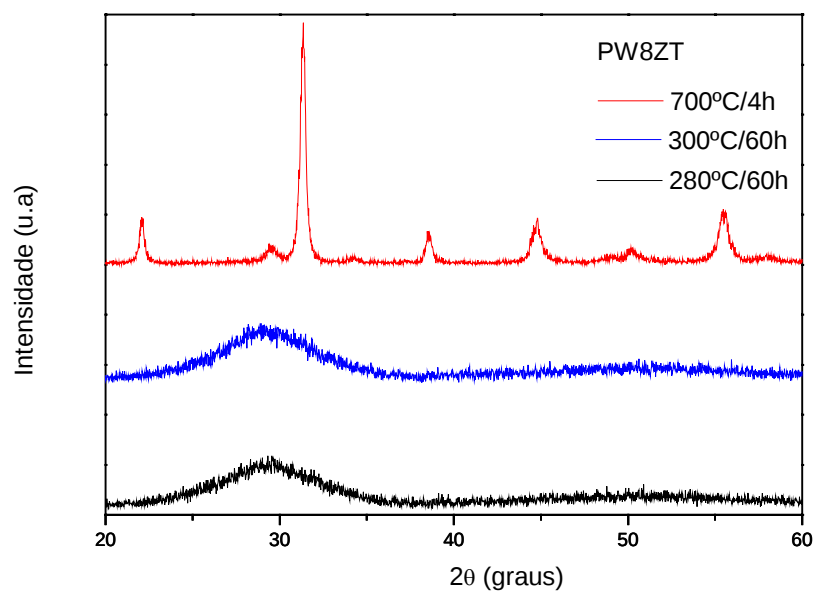
**Figura 6.16** Difrátogramas de raios X dos pós de PW2ZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalizada.



**Figura 6.17** Difrátogramas de raios X dos pós de PW4ZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalizada.

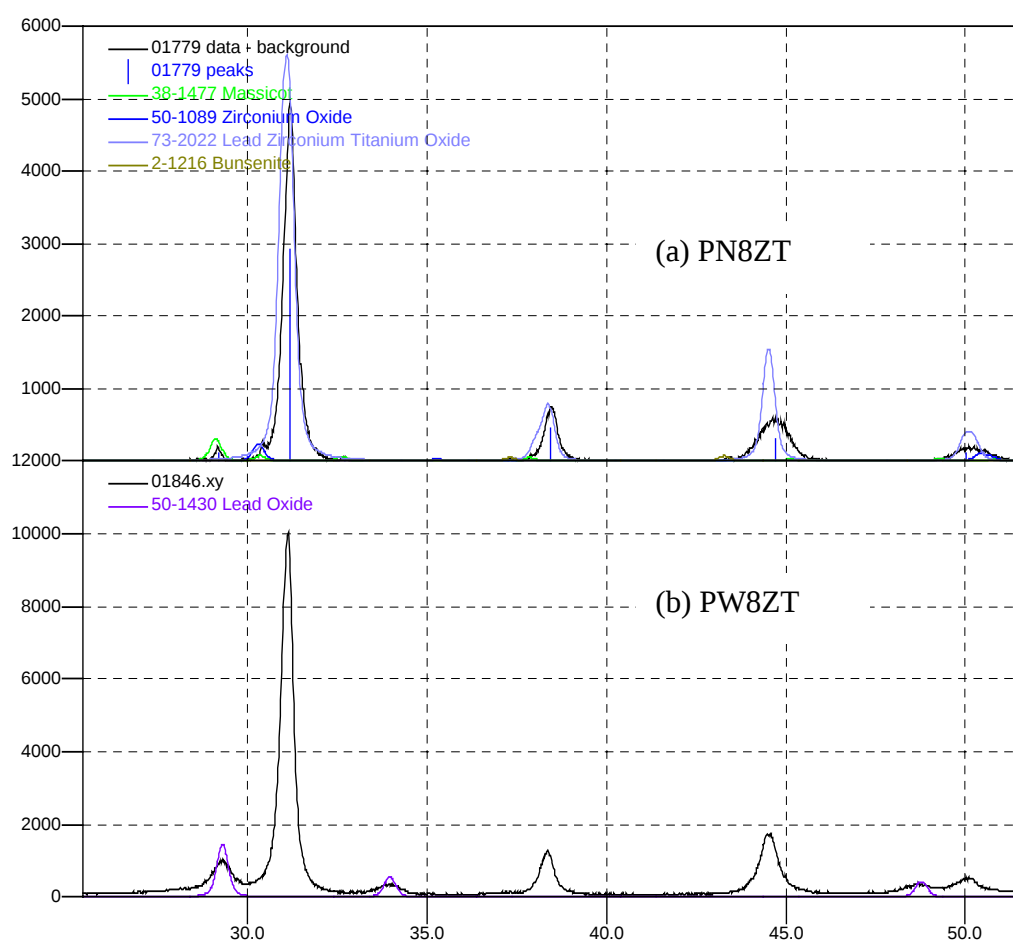


**Figura 6.18** Difrátogramas de raios X dos pós de PW6ZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalizada.



**Figura 6.19** Difrátogramas de raios X dos pós de PW8ZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalizada.

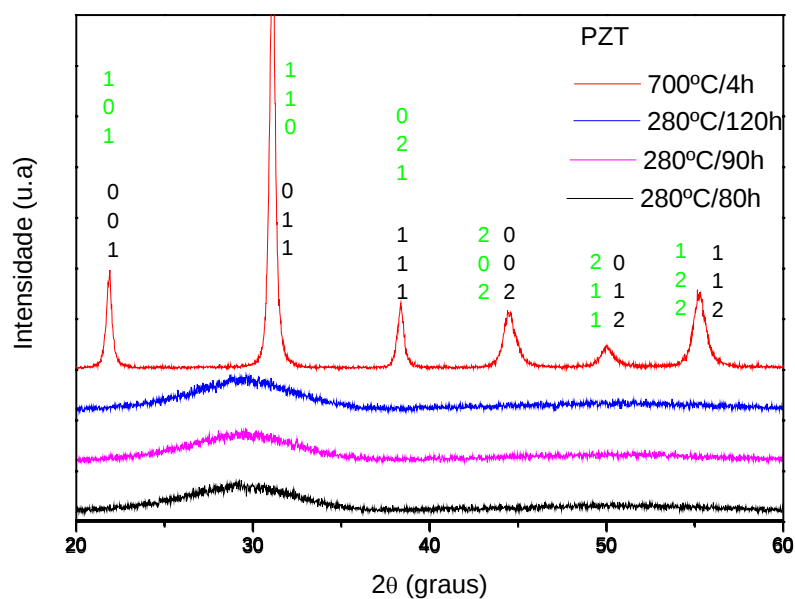
Os resultados mostram também que há fases secundárias presentes nas amostras: PN8ZT, PW68ZT e PW8ZT, Figuras 6.15, 6.18 e 6.19. Estas fases secundárias estão identificadas na Figura 6.20. Sendo, para o PZT dopado com 8% de níquel as fases secundárias identificadas foram:  $\text{ZrO}_2$  tetragonal e PbO (fichas nº 50-1089 e 38-1477 / ICDD) respectivamente. Para o PZT dopado com 8% de tungstênio, a fase secundária identificada foi  $\text{PbO}_2$  ficha nº 50-1430 / ICDD).



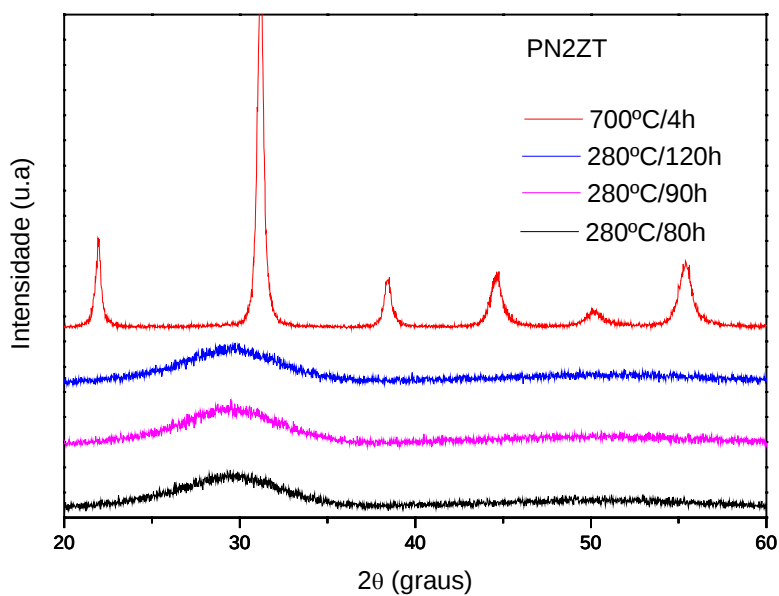
**Figura 6.20** Difratoigramas de raios X dos pós de (a) PN8ZT e (b) PW8ZT mostrando as fases secundárias identificadas.

A presença destas fases secundárias a altas concentrações pode ser atribuída aos dopantes que irão substituir os cátions  $\text{Ti}^{+4}$ ,  $\text{Zr}^{+4}$  e  $\text{Pb}^{+2}$  na rede cristalina. Entretanto, estudos de refinamentos pelo método de Rietveld precisam ser realizados, para que se possam atribuir as efetivas substituições que irão tomar lugar na estrutura da perovskita. Este procedimento não foi adotado nesta tese.

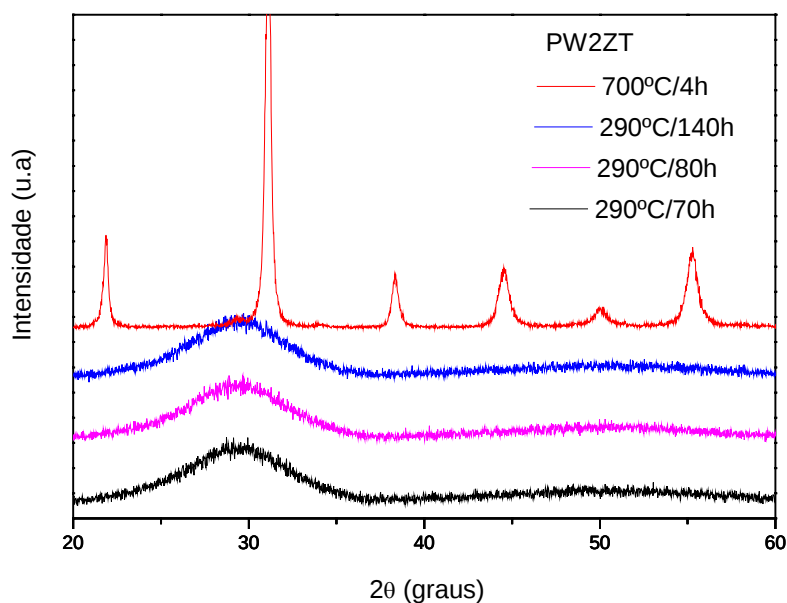
As Figuras 6.21 a 6.22 ilustram outra série de padrões obtidos por Difração de Raio X, para os pós de PZTT e PN2ZT tratados na mesma temperatura de 280°C por 80, 90 e 120 horas. A Figura 6.23, para os pós PW2ZT tratados a 290°C por diferentes intervalos de tempo, de 70, 80 e 140 horas. O perfil difuso dos padrões confirma que as diversas amostras ainda se encontram em estado desordenado após o processo de pirólise. A título de comparação, apresenta-se na mesma figura o padrão de DRX da mesma amostra tratada a 700°C por 4 horas, que mostra os picos característicos da fase cristalina, identificada como tetragonal e romboédrica. Verifica-se também, que os picos de difração apresentados estão de acordo com os dados da ficha cristalográfica da JCPDS-International Centre for Diffraction Data.



**Figura 6.21** Difrátogramas de raios X dos pós de PZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalizada.

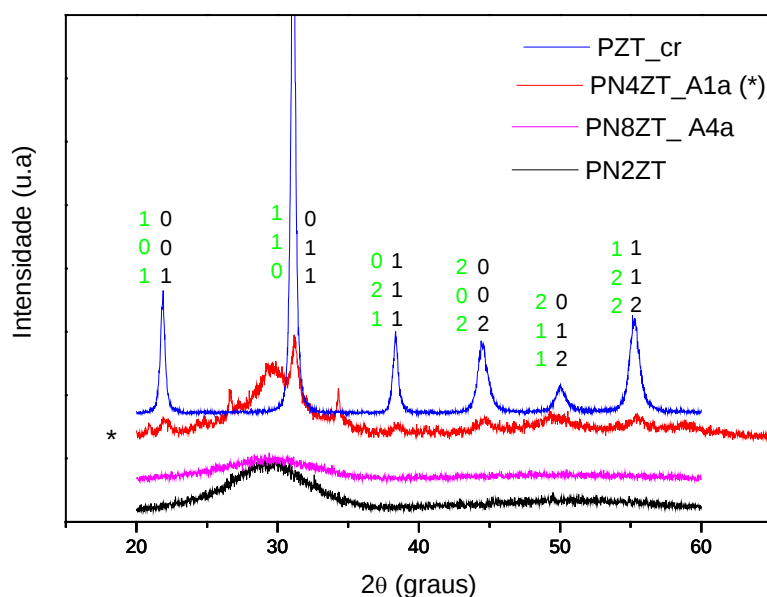


**Figura 6.22** Difrátogramas de raios X dos pós de PN2ZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalizada.



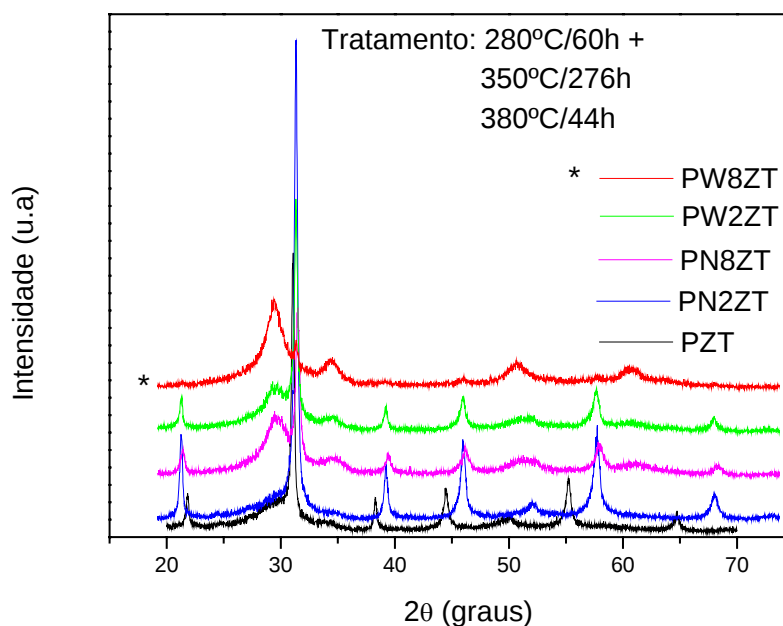
**Figura 6.23** Difrátogramas de raios X dos pós de PW2ZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalizada.

Conforme discutido anteriormente na sessão de análise térmica, o tratamento das amostras fora das condições otimizadas, conduz a um ordenamento maior da estrutura comparativamente à amostra tratada na condição ótima. Para verificar este comportamento, realizou-se o tratamento térmico da amostra PN4ZT a 280°C, fora da sua condição ótima estabelecida como sendo a condição ótima de 260°C/60h. A Figura 6.24 mostra uma série de padrões de Difração de Raio X obtidos para os pós de PZT, PN2ZT e PN8ZT, tratados nas condições ótimas juntamente com a amostra PN4ZT, tratada fora da condição ótima. Uma análise da Figura 6.24 revela que a amostra tratada fora da condição ótima apresenta um grau de ordenamento maior. A título de comparação, apresenta-se na mesma figura o padrão de DRX da amostra de PZT puro, tratado a 700°C por 4 horas.



**Figura 6.24** Difrátogramas de raios X dos pós de PZT, PN2ZT, PN4ZT e PN8ZT, mostrando que a amostra tratada fora da condição ótima (PN4ZT), encontra-se em maior grau de ordenamento em relação às demais amostras tratadas na condição ótima (PN2ZT e PN8ZT). A título de comparação o padrão da amostra de PZT puro cristalizada.

Conforme discutido na sessão de análise térmica, o menor teor de matéria orgânica residual obtido foi de 0,67 %, para o tratamento nas condições otimizadas e por longo intervalo de tempo 400 horas (“*tempo infinito*”). A Figura 6.25 ilustra uma série de padrões obtidos por Difração de raios X para os pós de PZT, PN2ZT e PN8ZT, PW2ZT e PW8ZT tratados por 400 horas. Estas amostras foram submetidas inicialmente às condições otimizadas, e a seguir foram submetidas a 400 horas de calcinação. Uma análise da Figura 6.25 revela que as referidas amostras encontram-se num grau elevado de ordenamento estrutural.

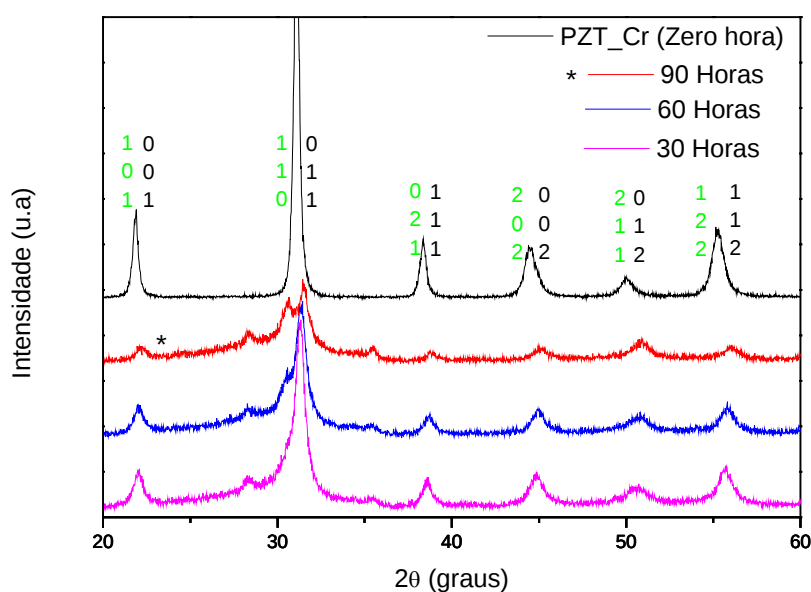


**Figura 6.25** Difratomogramas de raios X dos pós de PZT, PN2ZT e PN8ZT, PW2ZT e PW8ZT, tratados a um tempo de 400h.

Discutiu-se até agora, os difratogramas de raios X das amostras obtidas pela rota de decomposição térmica, a seguir são apresentados e discutidos os resultados das amostras que foram amorfizadas mecanicamente, cujo teor de matéria orgânica é zero.

A Figura 6.26 ilustra uma série de padrões obtidos por Difração de Raio-X para o pó do PZT cristalino, com teor de matéria orgânica zero; e que foi submetido a experimentos de moagem de alta energia, durante os intervalos de tempos de 30, 60 e 90 horas, proporcionando a amorfização mecânica. O perfil difuso dos padrões confirma que as amostras encontram-se em estado diferenciado de desordem em função do período de amorfização, além de evidenciar a presença de uma fase secundária não identificada. A título de comparação, apresenta-se na mesma figura o padrão de DRX da mesma amostra

tratada a 700°C por 4 horas (o pó de partida). Os picos característicos da fase PZT cristalino para os pós analisados, identificada como tetragonal ou romboédrico são identificados. Verifica-se também, que os picos de difração apresentados estão de acordo com os dados da ficha cristalográfica da , JCPDS-International Centre for Diffraction Data.



**Figura 6.26** Difrátogramas de raios X do pó de PZT submetido à moagem mecânica, mostrando que as amostras sofreram desordem estrutural em função do período de amorfização. A título de comparação o padrão da amostra cristalizada.

Diante do exposto nesta sessão, conclui-se que:

As amostras tratadas nas condições otimizadas descritas apresentaram alto grau de desordem estrutural.

Os resultados apresentados nesta sessão e na sessão de análise térmica evidenciam que a eliminação total da matéria orgânica leva ao ordenamento estrutural.

#### 6.4 Observação de fotoluminescência em PZT, PNZT e PWZT desordenados

Após as etapas de processamento das amostras pelo método Pechini, decomposição térmica e caracterização das amostras via análise térmica, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e difratometria de Raios X, cujo os resultados revelaram que as amostras em estudo apresentaram um baixo teor residual de matéria orgânica e um alto grau de desordem estrutural, serão apresentados resultados da caracterização da fotoluminescência à temperatura ambiente.

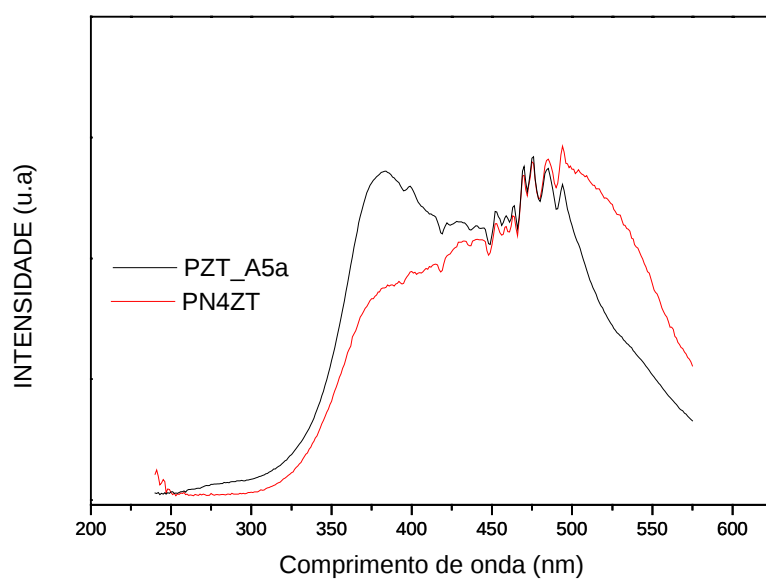
Em seguida, são apresentados resultados de Espectroscopia UV visível, onde se relacionam as dependências espectrais à desordens estruturais das diversas amostras, corroborando as análises de DRX. Os dados de Espectroscopia UV visível, foram utilizados para o cálculo dos gaps ópticos e energia de multifônons apresentados na sessão 6.6.

As Figuras 6.27 e 6.28, mostram que os espectros de fotoluminescência de excitação, obtidos utilizando-se como excitação 595 nm e fixando-se a emissão em 600 nm, das amostras de PZT, PN4T, PW2ZT e PW8ZT, apresentam perfis semelhantes, caracterizados pela existência de dois máximos a 370 e 470 nm do espectro eletromagnético. Este comportamento foi observado para todos os espectros de excitação, diferindo apenas nas intensidades observadas.

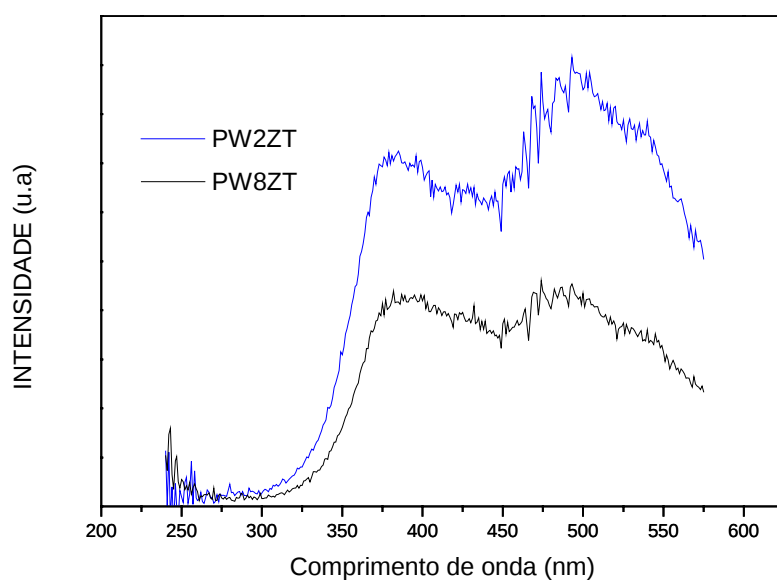
Os espectros de fotoluminescência de emissão (intensidade normalizada) das amostras de PZT, PNZT e PWZT na forma de pó, apresentam perfis semelhantes, caracterizados por bandas largas e assimétricas e cujos máximos localizam-se na região visível do espectro eletromagnético. Os espectros de emissão das amostras de PZT, PNZT e PWZT excitados com 350, 410, 470 e 510 nm estão ilustrados nas Figuras 6.29 a 6.41.

Uma característica observada em todos os espectros, é o deslocamento da banda em função do comprimento de onda de excitação (*Stokes shift*). O perfil apresentado pelas bandas de luminescência é típico de sistemas em que a relaxação ocorre por múltiplos caminhos, envolvendo a participação de muitos estados. Este mesmo perfil indica que o efeito de confinamento quântico, proposto por Leonelli e Brebner [77], para explicar a observação de emissão visível, em titanato de estrôncio cristalino, não pode ser considerado como o mecanismo predominante da fotoluminescência no caso de materiais desordenados. Caso o efeito de confinamento quântico fosse predominante, não se observaria tal deslocamento na posição do máximo, já que sua posição estaria vinculada apenas à separação entre os possíveis estados confinados envolvidos e não com a energia da fonte excitadora.

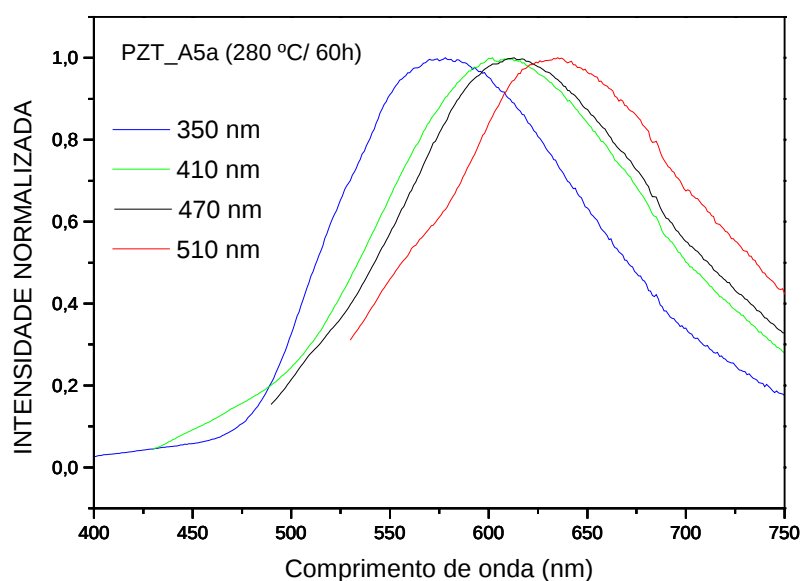
A característica observada em todos os espectros, o deslocamento da banda em função do comprimento de onda de excitação (*Stokes shift*), é particularmente interessante do ponto de vista tecnológico, pois indica a possibilidade de sintonia de emissão através do controle da energia de excitação.



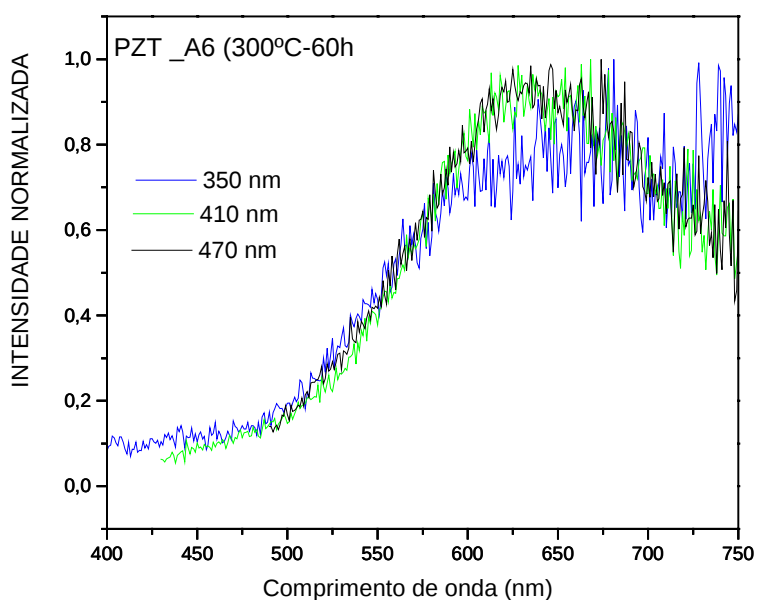
**Figura 6.27** Espectros de fotoluminescência de excitação à temperatura ambiente, para o PZT e PN4ZT, calcinados a 280°C por 60 horas.



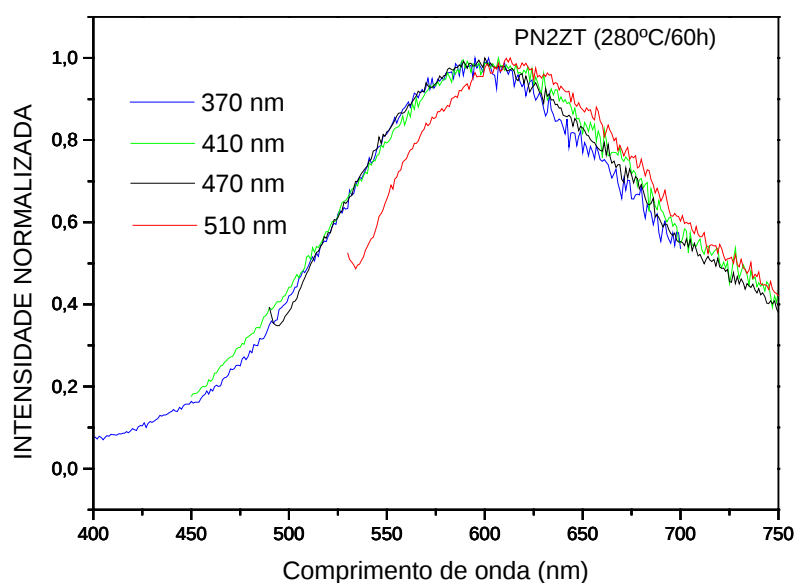
**Figura 6.28** Espectros de fotoluminescência de excitação à temperatura ambiente, para o PW2ZT e PW8ZT, calcinados a 280°C por 60 horas.



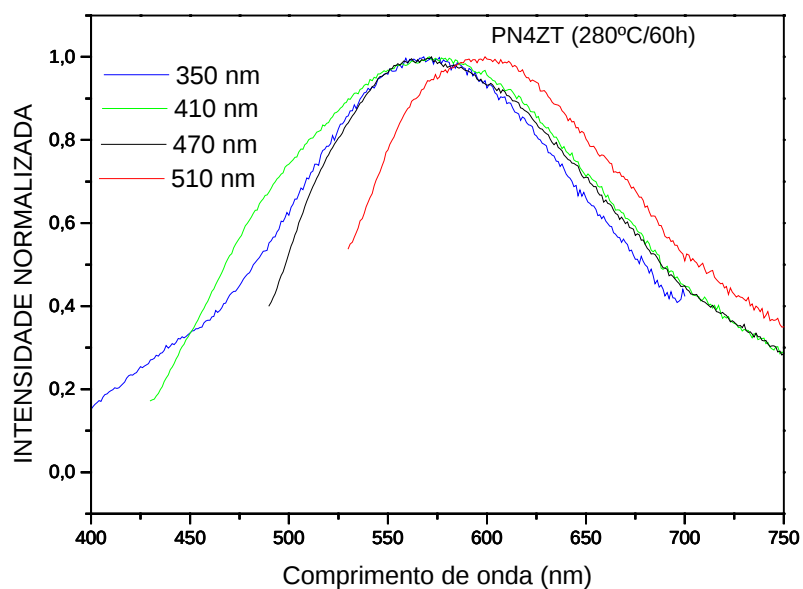
**Figura 6.29** Espectros de fotoluminescência de emissão à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda de excitação para o PZT puro, calcinado a 280°C por 60 horas.



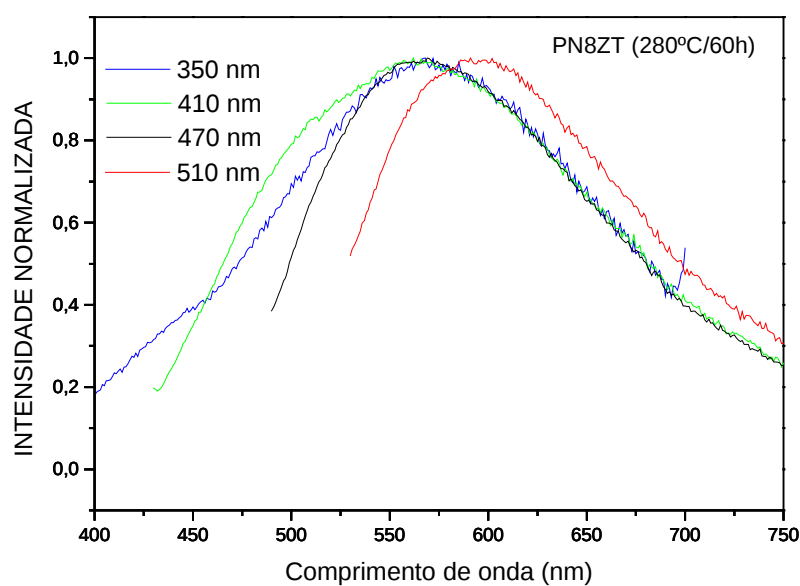
**Figura 6.30** Espectros de fotoluminescência de emissão à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda de excitação para o PZT puro, calcinado a 300°C por 60 horas.



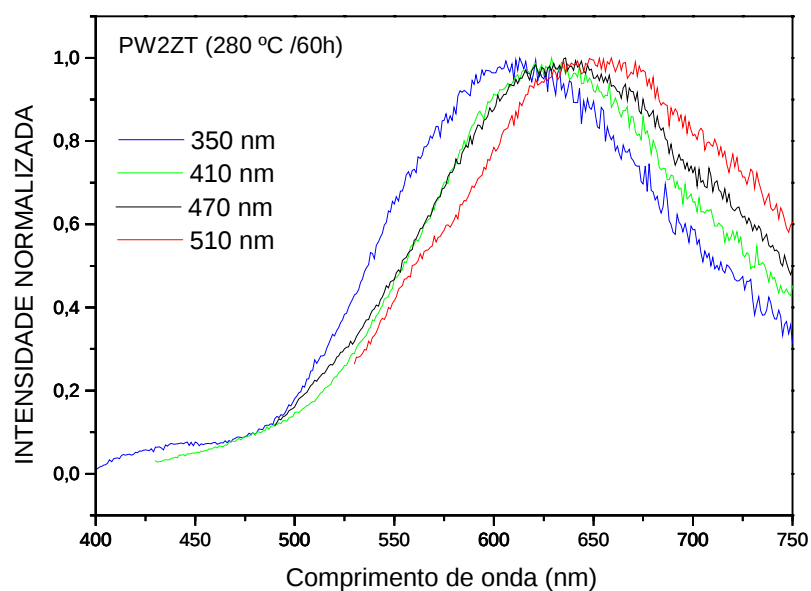
**Figura 6.31** Espectros de fotoluminescência de emissão à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda de excitação para o PN2ZT, calcinado a 280°C por 60 horas.



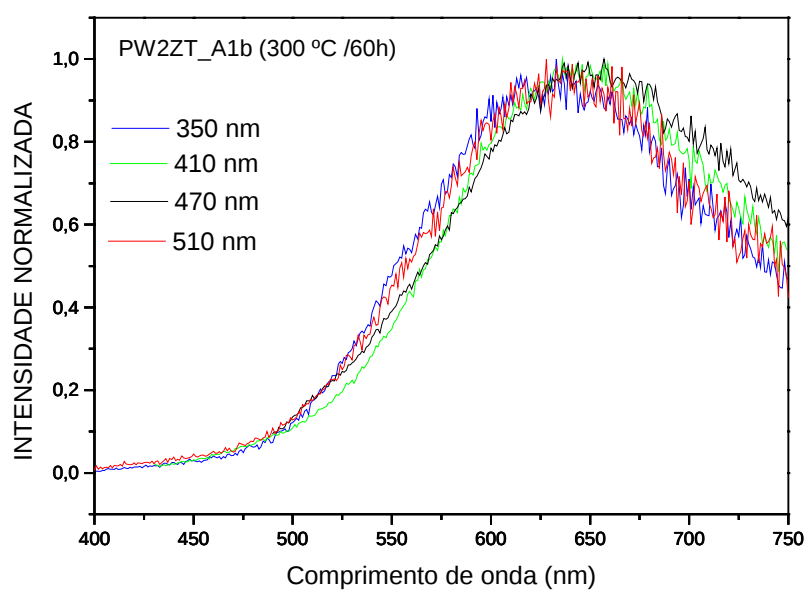
**Figura 6.32** Espectros de fotoluminescência de emissão à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda de excitação para o PN4ZT, calcinado a 280°C por 60 horas.



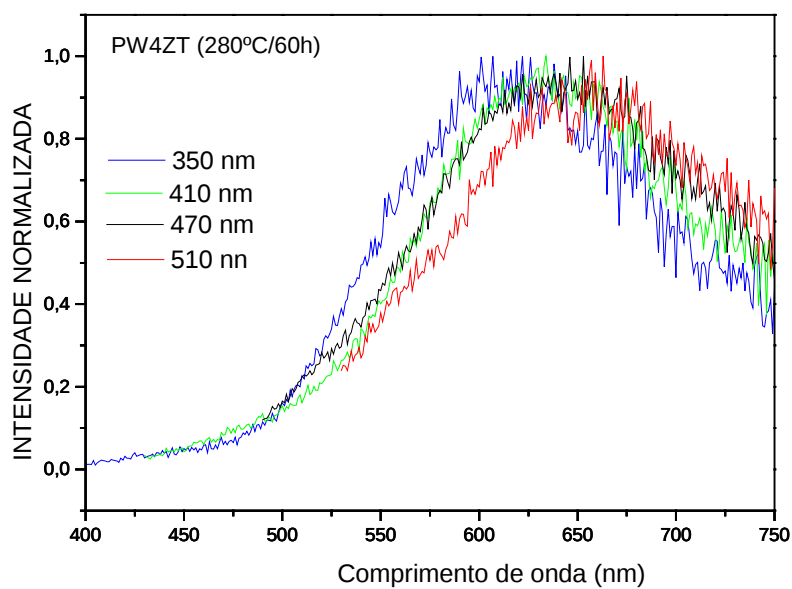
**Figura 6.33** Espectros de fotoluminescência de emissão à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda de excitação para o PN8ZT, calcinado a 280°C por 60 horas.



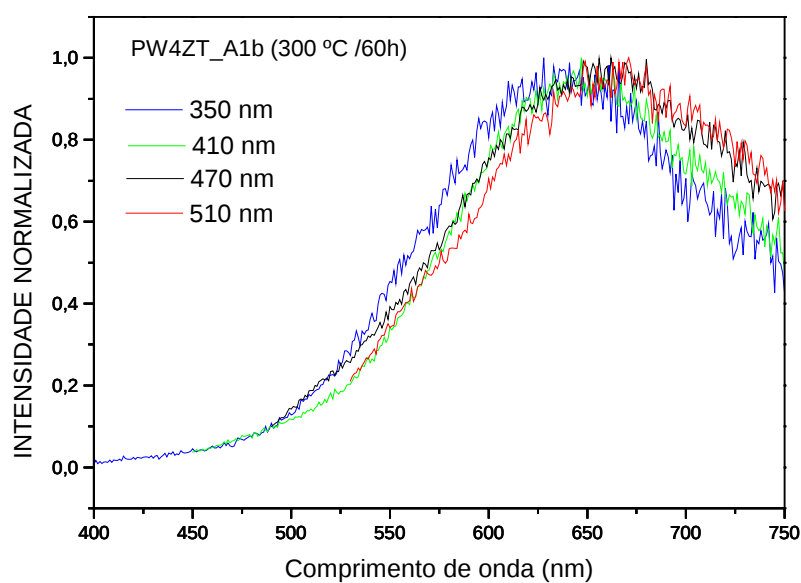
**Figura 6.34** Espectros de fotoluminescência de emissão à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda de excitação para o PW2ZT, calcinado a 280°C por 60 horas.



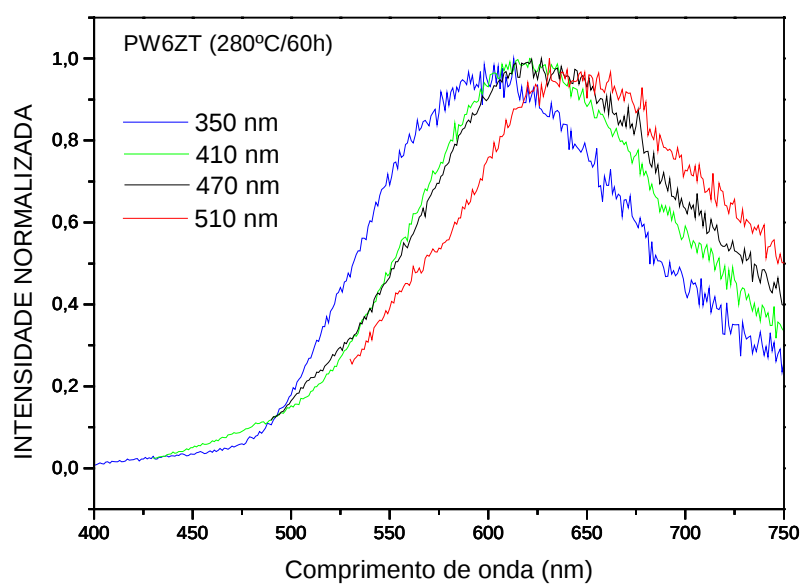
**Figura 6.35** Espectros de fotoluminescência de emissão à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda de excitação para o PW2ZT, calcinado a 300°C por 60 horas.



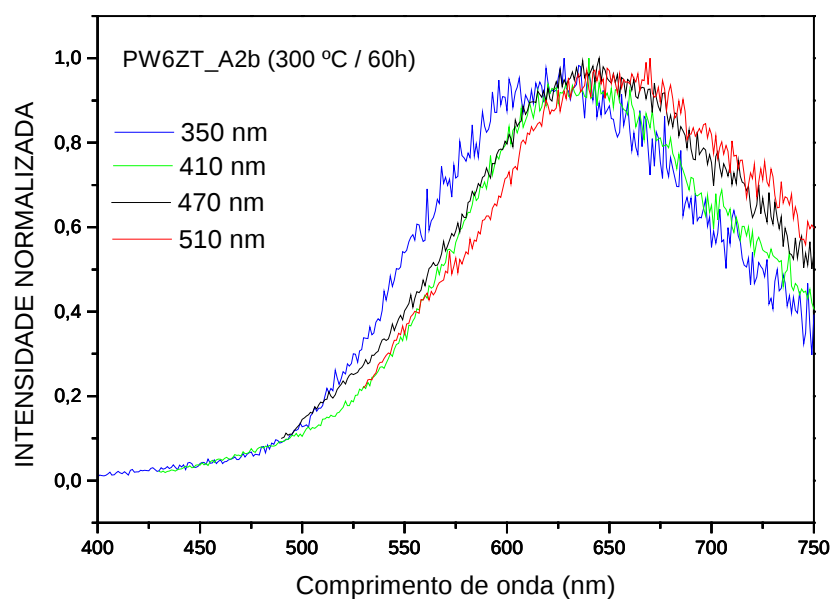
**Figura 6.36** Espectros de fotoluminescência de emissão à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda de excitação para o PW4ZT, calcinado a 280°C por 60 horas.



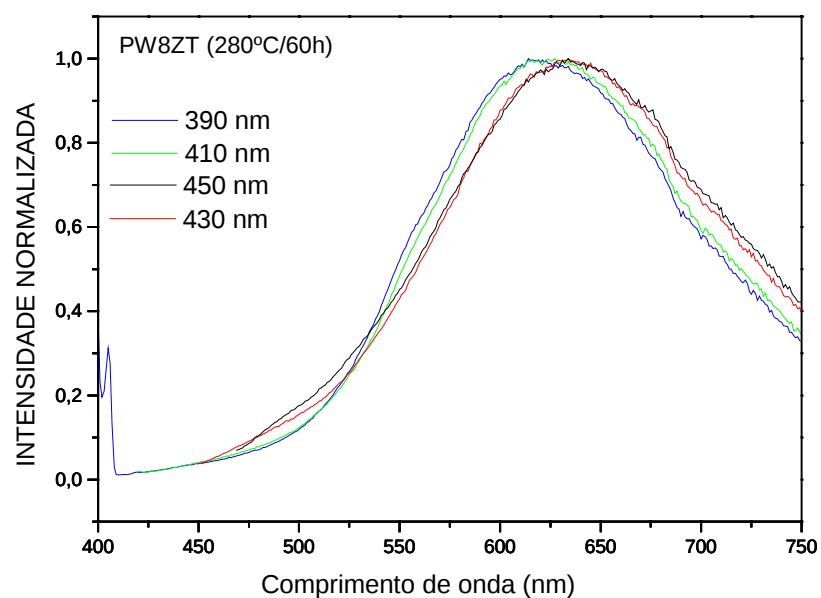
**Figura 6.37** Espectros de fotoluminescência de emissão à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda de excitação para o PW4ZT, calcinado a 300°C por 60 horas.



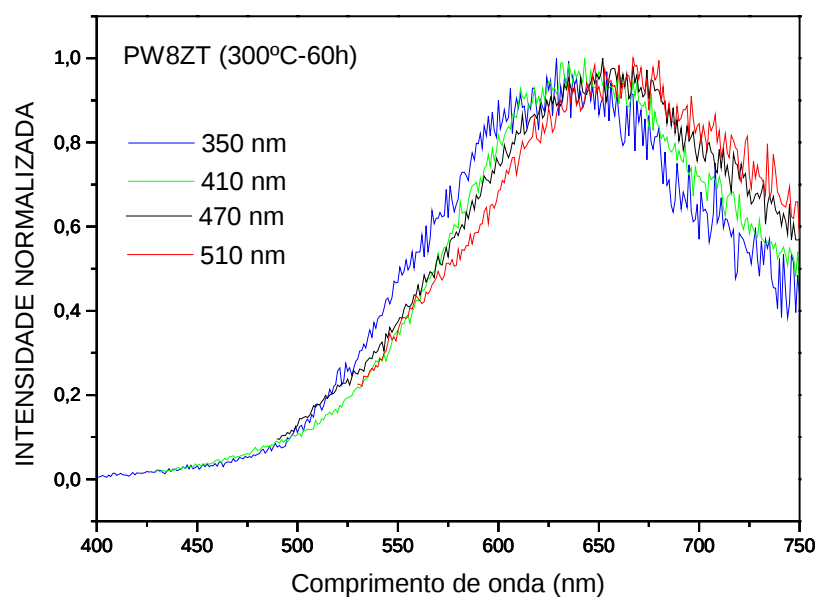
**Figura 6.38** Espectros de fotoluminescência de emissão à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda de excitação para o PW6ZT, calcinado a 280°C por 60 horas.



**Figura 6.39** Espectros de fotoluminescência de emissão à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda de excitação para o PW6ZT, calcinado a 300°C por 60 horas.

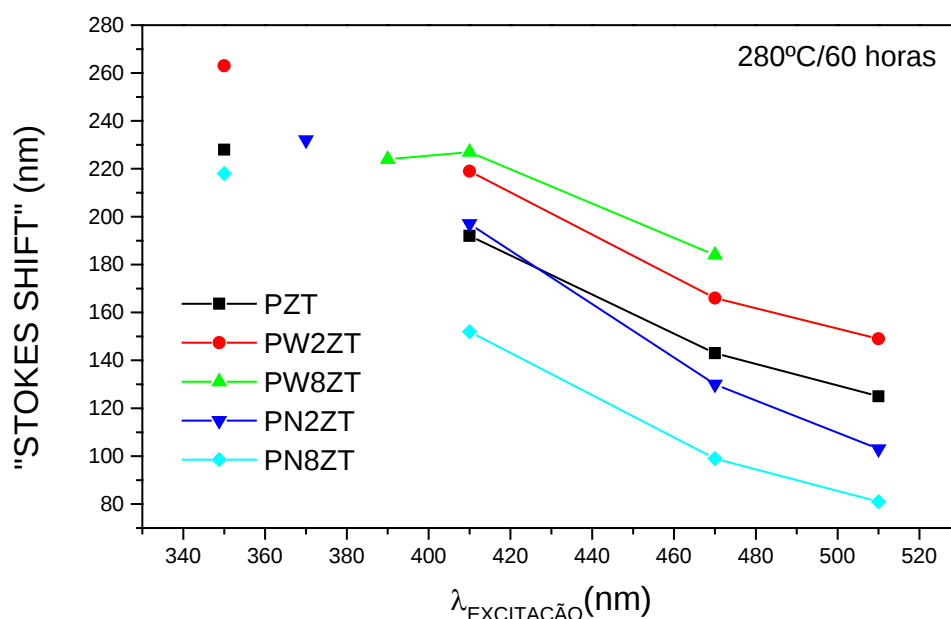


**Figura 6.40** Espectros de fotoluminescência de emissão à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda de excitação para o PW8ZT, calcinado a 280°C por 60 horas.



**Figura 6.41** Espectros de fotoluminescência de emissão à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda de excitação para o PW8ZT, calcinado a 300°C por 60 horas.

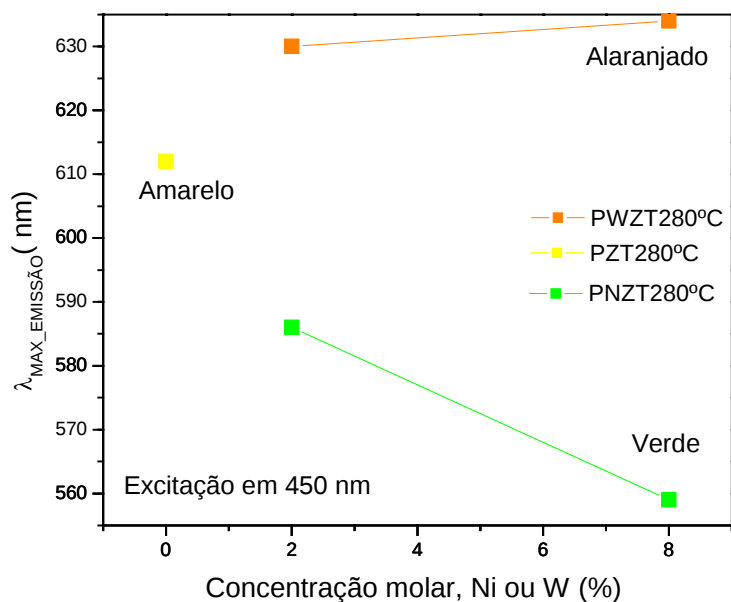
A Figura 6.42 ilustra a variação do deslocamento da banda de emissão fotoluminescente à temperatura ambiente em função do comprimento de onda de excitação (*Stokes shift*) para as amostras analisadas. Uma análise revela que o maior *Stokes shift* foi observado para o menor comprimento de onda de excitação, onde as amostras dopadas com níquel apresentaram o menor *Stokes shift*, enquanto as amostras dopadas com tungstênio apresentaram o maior *Stokes shift*.



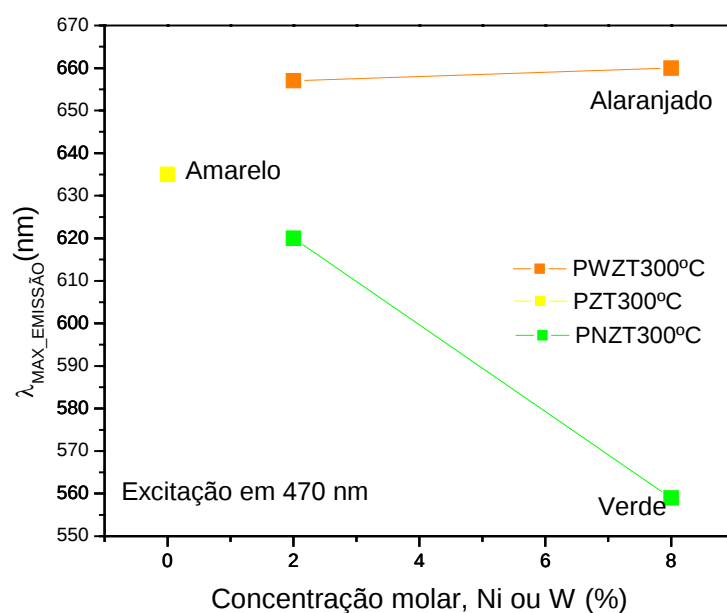
**Figura 6.42** Variação do deslocamento da banda de emissão fotoluminescente à temperatura ambiente em função do comprimento de onda de excitação (*Stokes shift*).

Uma influência observada dos dopantes na emissão da fotoluminescência pode ser verificada através das Figuras 6.43 e 6.44, que mostram as variações dos comprimentos de onda de emissão referente a intensidade máxima, tomando-se as excitações em 450 e 470 nm, em função da concentração molar percentual. Uma análise das Figuras 6.43 e 6.44, revela que para o PZT puro, o comprimento de onda de emissão correspondente a intensidade máxima, está no amarelo - 615 nm; enquanto que, para as amostras dopadas com o níquel, o aumento da concentração desloca o comprimento de onda de emissão, correspondente a intensidade máxima, para a o verde – 555 nm. Para as amostras dopadas com o tungstênio, o aumento da concentração desloca o comprimento de onda de emissão para a o alaranjado – 635 nm, sendo verificado que as amostras dopadas com níquel,

apresentaram uma variação quanto ao comprimento de onda de emissão, bem mais acentuada do que as amostras dopadas com o tungstênio.



**Figura 6.43** Variação do comprimento de onda de emissão referente à intensidade máxima para a excitação em 450 nm, em função da concentração molar percentual dos dopantes.



**Figura 6.44** Variação do comprimento de onda de emissão referente à intensidade máxima para a excitação em 470 nm, em função da concentração molar percentual dos dopantes.

Diante do exposto nesta sessão, conclui-se que:

O PZT exibe a propriedade fotoluminescente à temperatura ambiente, caracterizada através dos espectros de excitação e emissão na região visível do espectro eletromagnético.

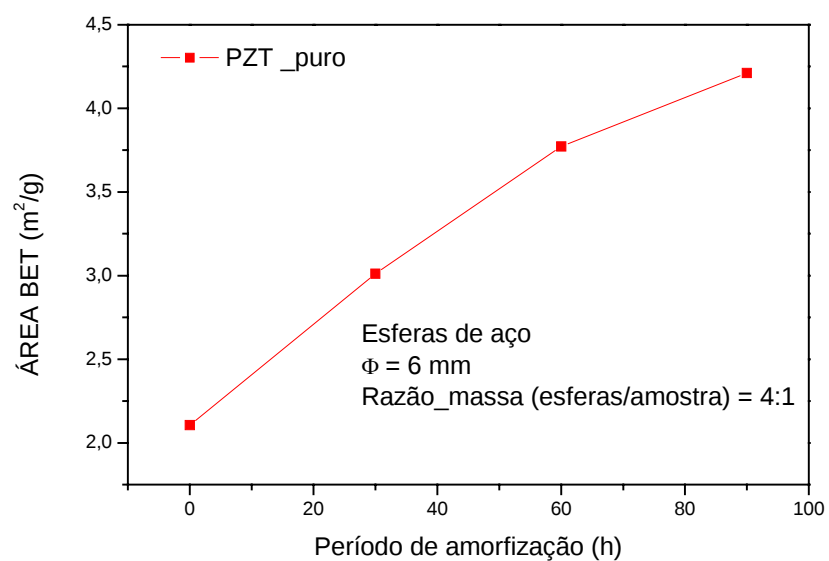
Os dopantes níquel e tungstênio conferem comportamentos diferentes às bandas de emissão da fotoluminescência à temperatura ambiente, caracterizados através do *Stokes shift* e do comprimento de onda de emissão referente à intensidade máxima.

### 6.5 Observação de fotoluminescência em PZT amorfizado

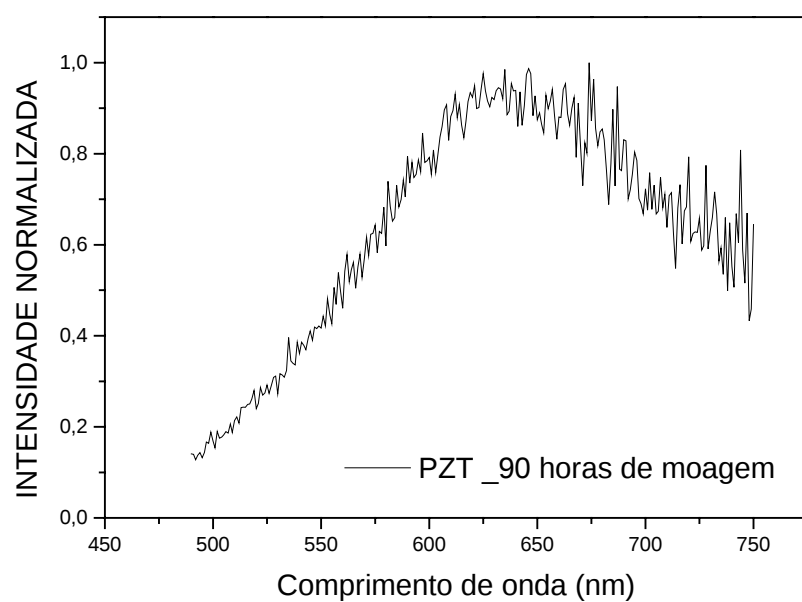
Para verificar a possibilidade da fotoluminescência observada estar ligada ao processo de fabricação das amostras e não na resposta do material, é necessário discutir se ela tem origem na cerâmica em estado desordenado ou no composto carbônico, grupos carboxílicos residuais conforme discutido na sessão 6.1, remanescente da queima do precursor polimérico. Para o esclarecimento e para que a emissão no visível pudesse ser atribuída a desordem estrutural no sistema, realizou-se amorfização mecânica das amostras originadas de matrizes inicialmente cristalizadas (que não apresentam fotoluminescência e cujo teor de matéria orgânica é zero), através de experimentos de moagem de alta energia.

A Figura 6.45 ilustra a variação da área do pó de PZT amorfizado em função do tempo de moagem. Uma análise da Figura 6.45 revela que há um aumento da área das partículas com o aumento do tempo de moagem. O que mostra claramente que ocorreu uma desordem estrutural em função do tempo de moagem, corroborando a análise dos dados de DRX apresentados na sessão 6.3. Pode ser observado que após 90 horas de moagem há dificuldade de uma maior amorfização.

A Figura 6.46 ilustra o espectro de fotoluminescência de emissão da amostra de PZT amorfizado, inicialmente cristalino (o qual não apresenta fotoluminescência) e que foi submetido a experimento de moagem de alta energia, indicando que a fotoluminescência não depende do método empregado na preparação da amostra. Esta averiguação dá margem a proposta de que esta emissão possui uma dependência com o grau de desordem ao qual o sistema está sujeito.



**Figura 6.45** Variação da área (BET) para o PZT amorfizado mecanicamente em função do período de amorfização.



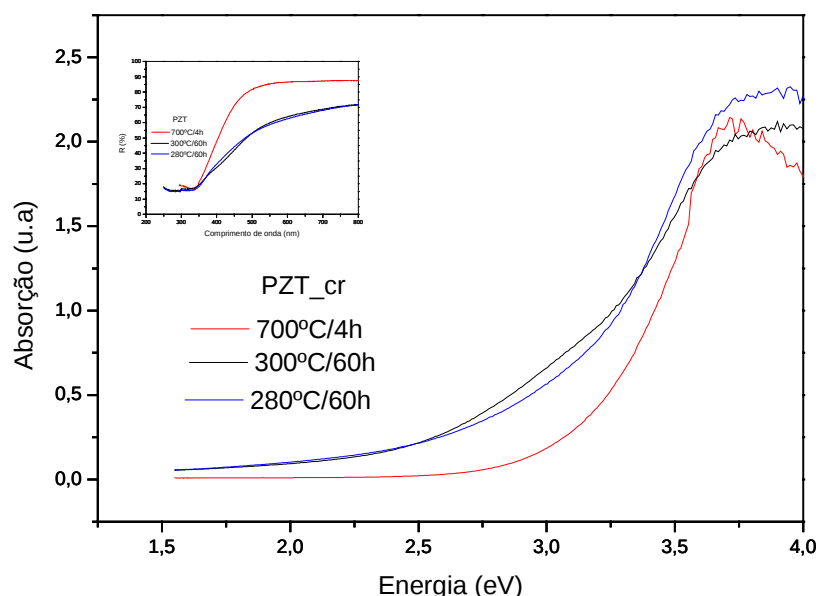
**Figura 6.46** Espectro de fotoluminescência de emissão à temperatura ambiente do PZT amorfizado mecanicamente; excitação em 470 nm.

## 6.6 Caracterização dos pós de PZT, PNZT e PWZT – Dependência espectral na região do UV visível

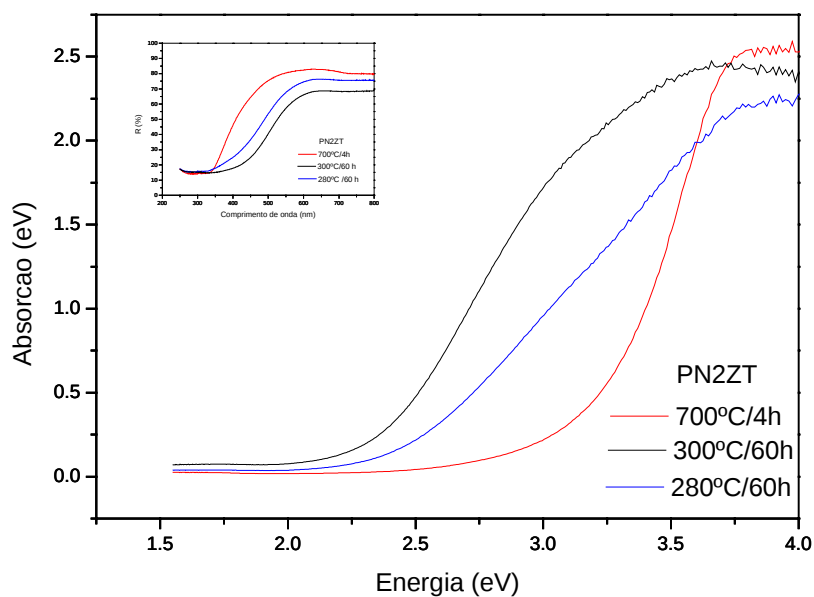
Outra confirmação do fato de que as diversas amostras ainda se encontram em estado desordenado após o processo de pirólise, é obtida pela análise dos dados experimentais de Espectroscopia UV\_Visível. A discussão começa com a apresentação dos dados experimentais da dependência espectral das amostras cristalinas e amorfas. Em seguida, é feita uma análise do perfil das curvas obtidas, com a desordem do sistema. É realizada uma associação dos resultados de absorbância com a fotoluminescência observada. Finalmente, as energias dos “gap” ópticos são estimadas segundo Wood and Tauc [65], onde o cálculo do coeficiente de absorção dos pós utiliza o modelo de Kubelka-Munk [66]. Também é realizada uma comparação entre o “gap” das amostras amorfas com o das amostras cristalinas. É apresentada também, uma estimativa da energia de multifônons envolvida na transição, realizada segundo Resende [57].

As Figuras 6.47 a 6.54, apresentam as curvas de absorção óptica das amostras de PZT, PNZT e PWZT, provenientes da rota de decomposição térmica. Na inserção destas figuras são apresentadas as respectivas curvas de reflectâncias. No caso das amostras cristalinas, uma transição direta marca a energia do “gap” óptico, típica de transição interbanda de materiais cristalinos. As curvas das amostras desordenadas apresentam uma dependência espectral caracterizada por um perfil tipo decaimento exponencial para o início da absorção e uma cauda alongada para menores energias, típica da dependência espectral apresentada por semicondutores amorfos tais como: o Silício (Si) e isolantes. A origem desta forma exponencial e da cauda não é clara, mas há indicações de que pode estar associada a defeitos existentes no estado desordenado do material amorfo [30].

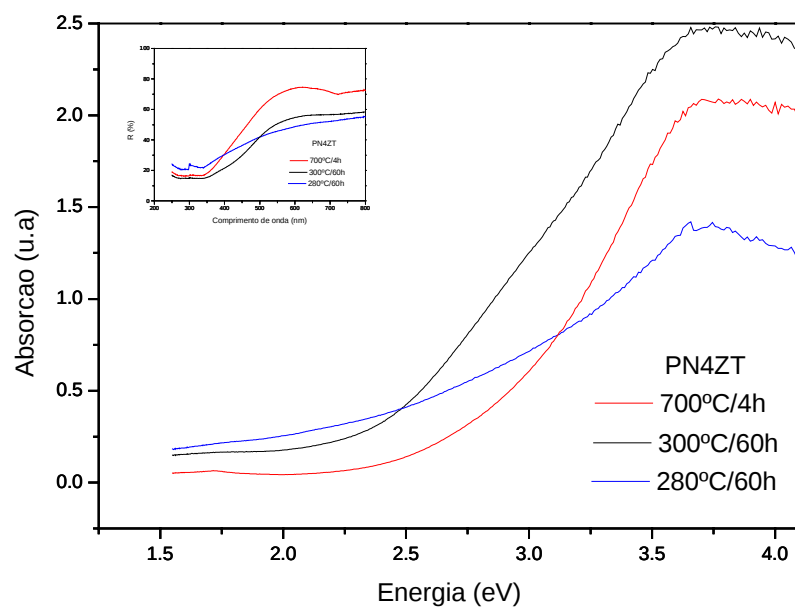
A associação da absorbância com a fotoluminescência sugere que a estrutura do “gap” não é uniforme, sendo caracterizado pela ocorrência de estados localizados. Neste caso, pode-se propor que a fotoluminescência tenha origem na recombinação radiativa desses estados. Apesar dos sistemas tratados serem desordenados, acredita-se que a estrutura de bandas de energia esteja parcialmente definida, o que daria margem à consideração feita a respeito da relaxação. Esta suposição é suportada pelo fato de que a estrutura de bandas de energia em um sólido é determinada principalmente pelos potenciais de interação dentro de uma célula unitária. A observação da cauda e do perfil exponencial é um indicativo de que o efeito de confinamento quântico, não é o mecanismo dominante da emissão observada (este efeito é caracterizado apenas por um deslocamento positivo (*blue shift*) do espectro de absorção) [34].



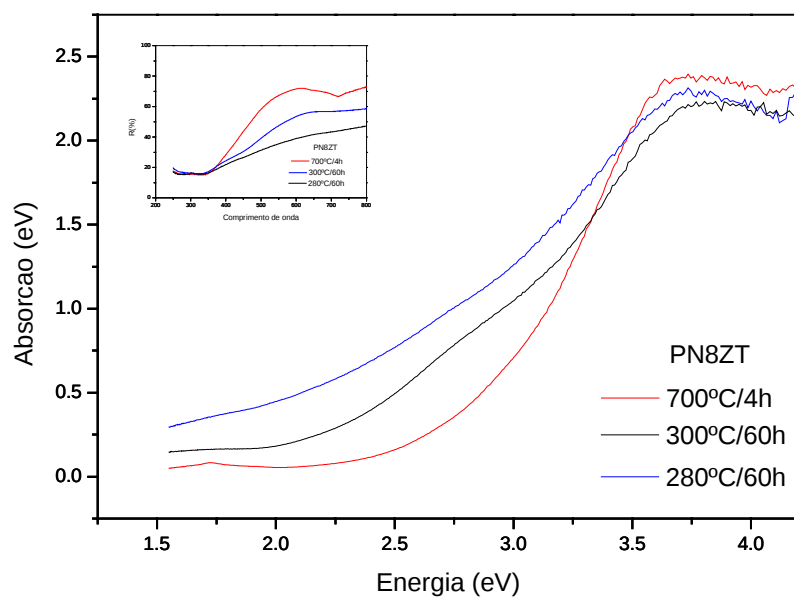
**Figura 6.47** Espectros de absorção UV\_Visível do PZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalina.



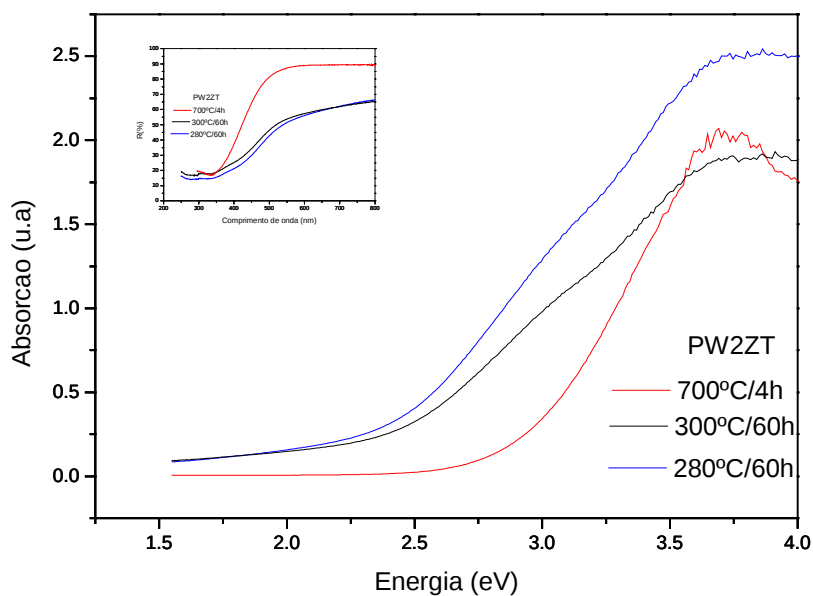
**Figura 6.48** Espectros de absorção UV\_Visível do PN2ZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalina.



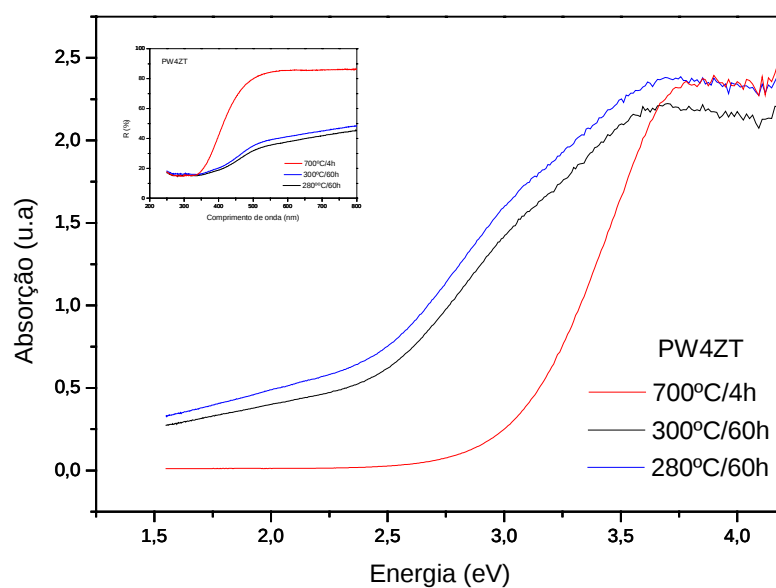
**Figura 6.49** Espectros de absorção UV\_Visível do PN4ZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalina.



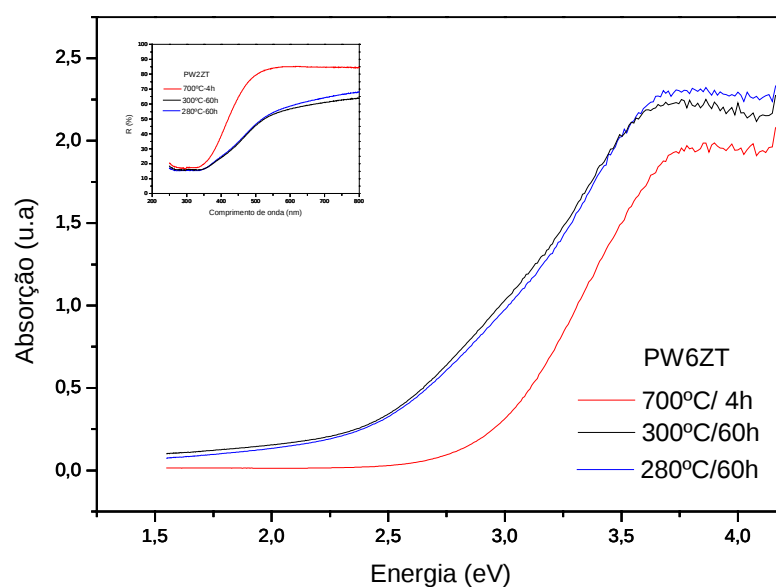
**Figura 6.50** Espectros de absorção UV Visível do PN8ZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalina.



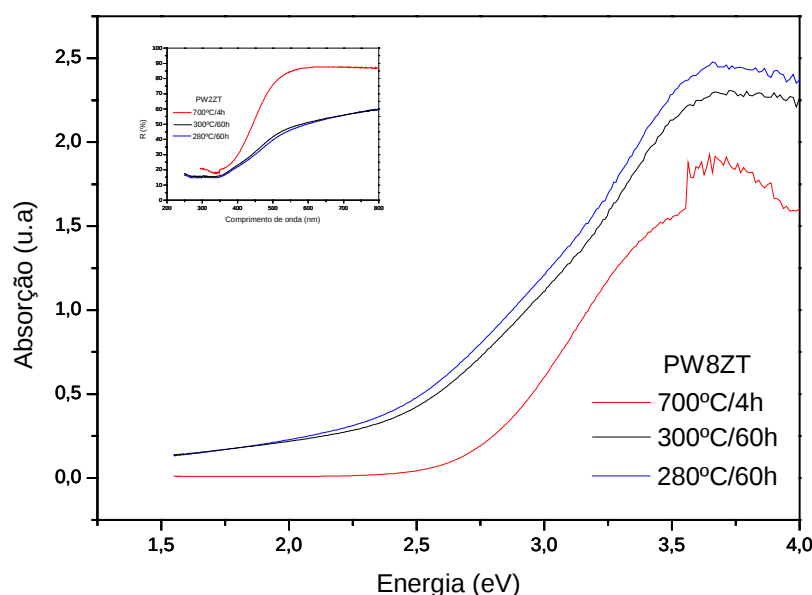
**Figura 6.51** Espectros de absorção UV Visível do PW2ZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalina.



**Figura 6.52** Espectros de absorção UV\_Visível do PW4ZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalina.

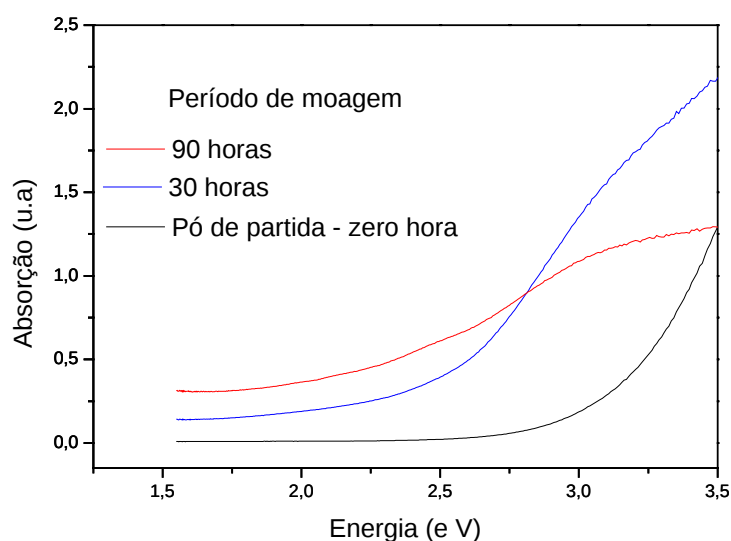


**Figura 6.53** Espectros de absorção UV\_Visível do PW6ZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalina.



**Figura 6.54** Espectros de absorção UV\_Visível do PW8ZT, mostrando que as amostras analisadas encontram-se amorfas. A título de comparação o padrão da amostra cristalina.

A Figura 6.55 apresenta as curvas de absorção óptica das amostras de PZT puro provenientes da rota\_2, a amorfização mecânica. No caso da amostra cristalina, o pó de partida, observa-se uma transição direta marca a energia do “gap” óptico, típica de transição interbanda de materiais cristalinos. Para as amostras amorfizadas durante 30 e 90 horas de moagem, pode ser observada também, uma dependência espectral caracterizada por um perfil do tipo decaimento exponencial para o início da absorção e uma cauda alongada para menores energias [30]. Este comportamento é similar ao discutido anteriormente para o caso das amostras provenientes da rota\_1 de decomposição térmica.



**Figura 6.55** Espectros de absorção UV\_Visível do PZT puro, amorfizado mecanicamente. A título de comparação o padrão da amostra cristalina (o pó de partida).

### 6.6.1 Estimativa do “Gap” óptico

A Tabela 6.1 mostra os valores dos “gap” ópticos para as amostras provenientes da rota\_1, decomposição térmica, calcinadas a 280 e 300°C por 60 horas e 700°C por 4 horas. Os valores foram obtidos através de análise de regressão linear no modelo de Wood and Tauc [65] da curva de energia do fóton versus o  $Th\_Index$ . O  $Th\_Index$  é o produto: energia do fóton ( $eV$ ) e a raiz quadrada do coeficiente de absorção. O coeficiente de correlação ( $r$ ), parâmetro da reta ajustada, foi obtido para a reta ajustada na região de alta energia.

**Tabela 6.1** “Gap” ópticos obtidos através no modelo de Wood and Tauc [65].

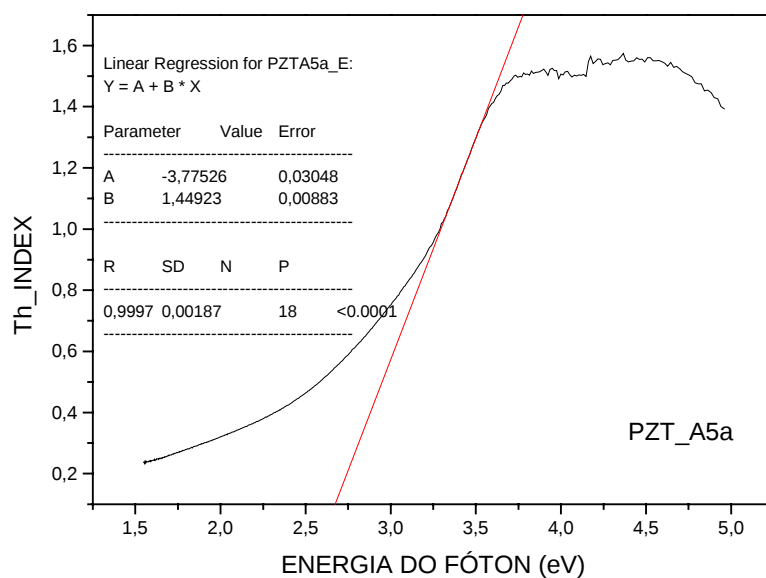
| AMOSTRA   | “GAP” (e V) | (r)     |
|-----------|-------------|---------|
| PZT_A5a   | 2,61        | 0,99970 |
| PZT_A6    | 2,36        | 0,99916 |
| PZT_cr    | 2,89        | 0,9991  |
| PN2ZT_A1  | 2,06        | 0,99988 |
| PN2ZT_A2a | 1,85        | 0,99920 |
| PN2ZT_cr  | 2,86        | 0,99865 |
| PN4ZT_A3a | 1,03        | 0,99972 |
| PN4ZT_A3b | 1,69        | 0,99844 |
| PN4ZT_cr  | 2,34        | 0,99976 |
| PN6ZT_A3a | 1,69        | 0,9996  |
| PN6ZT_cr  | 2,12        | 0,9998  |
| PN8ZT_A4a | 1,24        | 0,99925 |
| PN8ZT_A4b | 1,75        | 0,99948 |
| PN8ZT_cr  | 2,18        | 0,99972 |
| PW2ZT_A1a | 1,55        | 0,99906 |
| PW2ZT_A1b | 1,74        | 0,99904 |
| PW2ZT_cr  | 2,61        | 0,9998  |
| PW4ZT_A1a | 1,49        | 0,99970 |
| PW4ZT_A1b | 1,60        | 0,99975 |
| PW4ZT_cr  | 2,72        | 0,9997  |
| PW6ZT_A2a | 2,03        | 0,99938 |
| PW6ZT_A2b | 1,82        | 0,99953 |
| PW6ZT_cr  | 2,59        | 0,99955 |
| PW8ZT_A2a | 1,62        | 0,99982 |
| PW8ZT_A2b | 1,83        | 0,99955 |

|                 |      |        |
|-----------------|------|--------|
| <b>PW8ZT_cr</b> | 2,45 | 0,9999 |
|-----------------|------|--------|

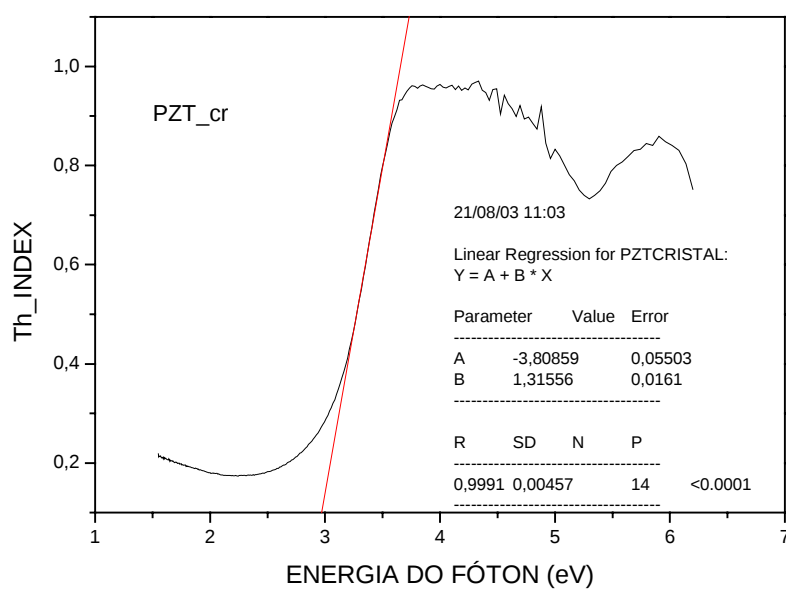
As Figuras 6.56, 6.57 e 6.58 ilustram o procedimento para o cálculo do “gap” óptico para as amostras de PZT amorfo, calcinado na condição ótima de 280°C por 60 horas; PZT e PW6ZT cristalinos tratados a 700°C por 4 horas.

A Figura 6.59 ilustra uma comparação detalhada entre os valores dos “gap” ópticos calculados para todas as amostras dos pós de PZT, PNZT e PWZT, provenientes da decomposição térmica nas condições ótimas de 280°C e 300°C por 60 horas, em função da concentração percentual molar do dopante.

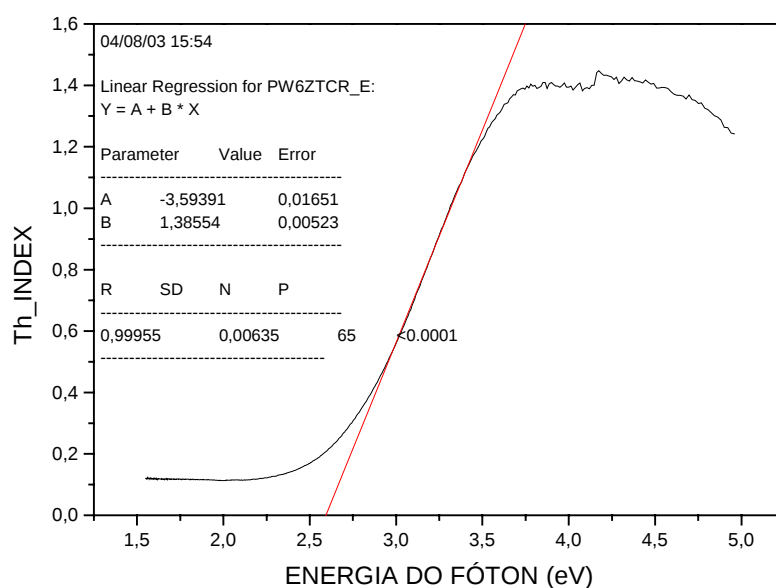
Uma análise da Figura 6.59 revela que para o PNZT cristalino, o “gap” óptico diminui com o aumento da concentração de níquel. Para o PWZT tratado a 280°C por 60 horas, o maior valor do “gap” óptico de 1,77 eV, foi obtido para a concentração molar de 6% em tungstênio. Para o PWZT tratado a 300°C por 60 horas, o maior valor do “gap” óptico de aproximadamente 1,82 eV, foi obtido para as concentrações molares de 6 e 8% em tungstênio. O “gap” óptico do PZT puro amorfo, apresentou valores maiores do que os observados para as amostras dopadas amorfas. Para as amostras cristalinas o “gap” óptico apresentou valores maiores do que as respectivas amostras amorfas. Isto corrobora a suposição da criação de estados intermediários dentro do “gap”, quando a amostra se encontra na fase amorfa. Estes novos estados são responsáveis pela propriedade fotoluminescente observada nos compostos PZT, PNZT e PWZT, apresentada na seção 6.4 e 6.5. Como o “gap” das amostras dopadas com níquel sofreram uma diminuição mais acentuada do que as amostras dopadas com tungstênio, sugere que o níquel cria novos defeitos, mais pronunciados do que o tungstênio.



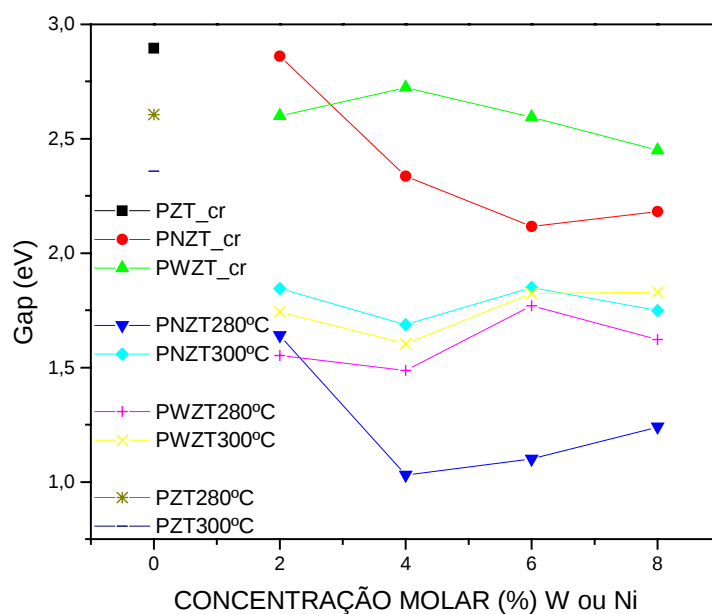
**Figura 6.56** Procedimento de cálculo do “gap” óptico obtido através do modelo de Wood and Tauc [65] para o PZT puro, tratado a 280°C por 60 horas.



**Figura 6.57** Procedimento de cálculo do “gap” óptico obtido através do modelo de Wood and Tauc [65] para o PZT puro, tratado a 700°C por 4 horas.



**Figura 6.58** Procedimento de cálculo do “gap” óptico obtido através do modelo de Wood and Tauc [65] para o PW6ZT , tratado a 700°C por 4 horas.



**Figura 6.59** Variação do “gap” óptico para todas as amostras dos pós de: PZT, PNZT e PWZT em função da concentração percentual molar do dopante.

A Tabela 6.2 mostra os valores dos “gap” ópticos, obtidos através de análise de regressão linear no modelo de Wood and Tauc [65], para as amostras provenientes da rota\_1, decomposição térmica, calcinadas na temperatura de 280°C por intervalos de tempo de 80 e 120 horas para as amostras do PZT puro e PN2ZT, e calcinado a 290°C por 70 e 140 horas para o PW2ZT.

São apresentados também na Tabela 6.2, os valores dos “gap” ópticos calculados para a amostra de PZT puro, proveniente da amorfização mecânica por períodos de 30 e 90 horas de moagem.

Uma análise da Tabela 6.2 revela que com o aumento do tempo de calcinação ocorre um aumento do “gap” óptico para as amostras analisadas. Dois fatores devem ser ponderados. Primeiro, o fato de um maior tempo de calcinação implica em menor teor de matéria orgânica residual, sugere a proposição de que a matéria orgânica tem uma contribuição nos valores dos “gap” ópticos calculados. Segundo, o maior tempo de calcinação implica em um maior ordenamento da estrutura e conseqüentemente um “gap” maior para a amostra submetida a um maior tempo de calcinação, conforme mostram os resultados na Tabela 6.2.

Para a amostra amorfizada mecanicamente, onde o teor de matéria orgânica é zero, observou-se uma diminuição do “gap” com o aumento do período de moagem. Este resultado era esperado, pois a estrutura do material submetido a 90 horas de moagem está mais desordenada, portanto mais defeitos foram gerados e conseqüentemente mais estados foram criados na zona proibida de energia, comparativamente à amostra submetida ao menor período de moagem.

**Tabela 6.2** “Gap” ópticos obtidos através no método de Wood and Tauc [65] para as amostras calcinadas na mesma temperatura e diferentes intervalos de tempo e para o PZT amorfizado mecanicamente.

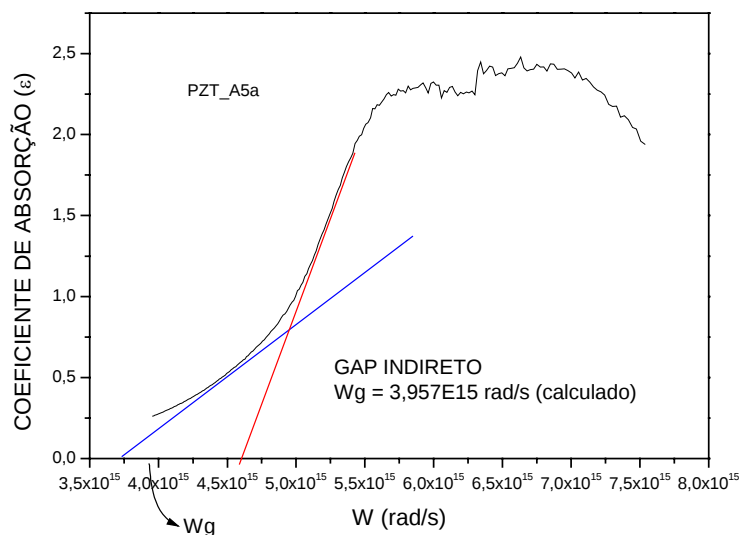
| AMOSTRA                           | “GAP” (e V) | (r)    |
|-----------------------------------|-------------|--------|
| PZT_A7a (80 horas_ calcinação)    | 1,10        | 0,9938 |
| PZT_A7c (120 horas_ calcinação)   | 2,05        | 0,9980 |
| PN2ZT_A3a (80 horas_ calcinação)  | 1,94        | 0,9989 |
| PN2ZT_A3c (120 horas_ calcinação) | 1,96        | 0,9990 |
| PW2ZT_A2a (70 horas_ calcinação)  | 1,43        | 0,9964 |
| PW2ZT_A2c (140 horas_ calcinação) | 1,94        | 0,9926 |
| PZT_30 horas de moagem            | 2,05        | 0,9999 |
| PZT_90 horas de moagem            | 1,69        | 0,9997 |

### 6.6.2 Estimativa da energia de fônons

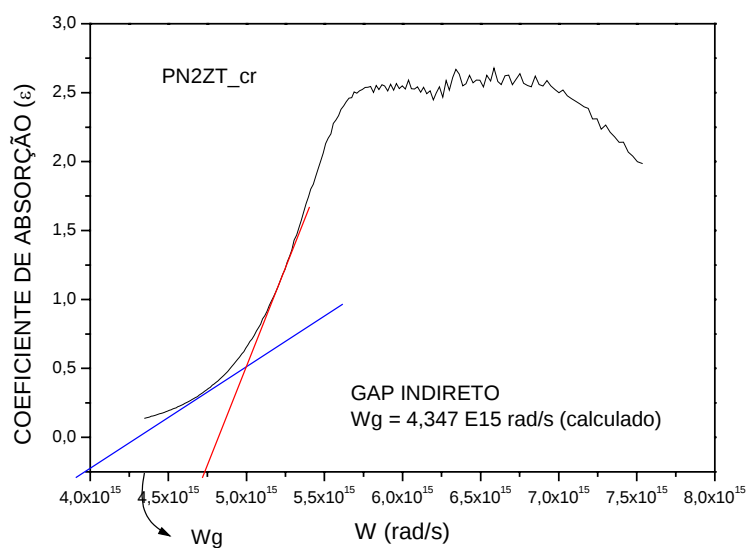
As Figuras 6.60, 6.61 e 6.62 ilustram o procedimento para o cálculo da energia de multifônons para as amostras de PZT tratado a 280°C por 60 horas; e para o PN2ZT e PW4ZT tratados a 700°C por 4 horas.

A Figura 6.63 ilustra uma comparação detalhada entre os valores das energias de multifônons, envolvidas para as amostras amorfas e cristalinas de PZT, PNZT e PWZT, em função da concentração percentual molar do dopante. Uma análise da Figura 6.63 revela que para todas as amostras cristalinas a energia de multifônons envolvida, apresentou valores maiores em duas ordens de grandeza do que as respectivas amostras amorfas, tratadas a 280 e 300 °C por 60 horas. Este resultado era esperado, pois quando a amostra é cristalina grande parte da energia recebida é convertida em energia de vibração da rede e não em retorno radiativo com emissão de fótons. A perda de energia na forma de calor,

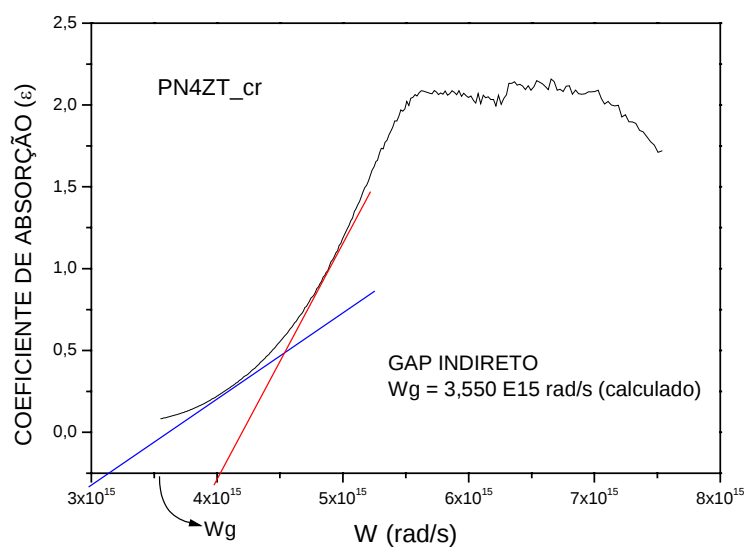
vibração, justifica a não observação da fotoluminescência nas amostras cristalina (à temperatura ambiente), corroborando os nossos dados experimentais.



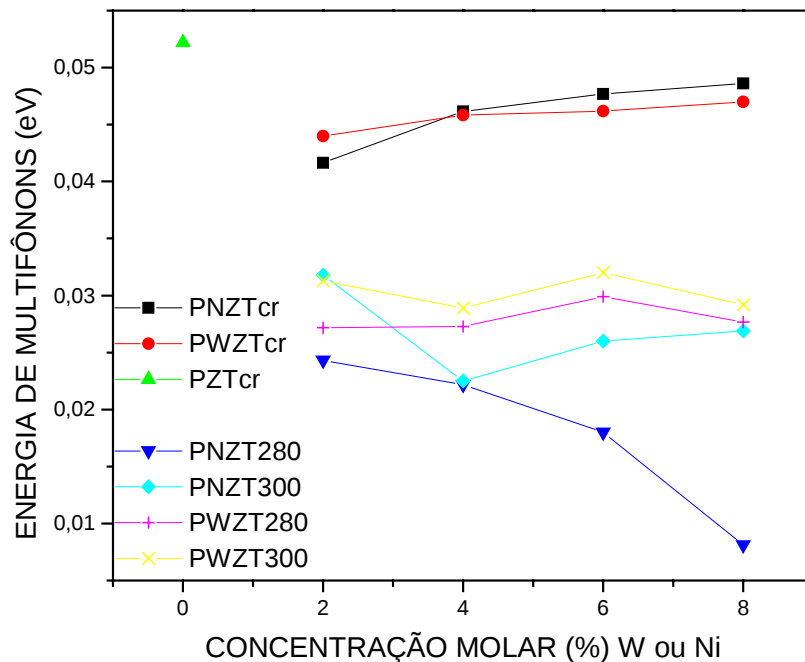
**Figura 6.60** Procedimento de cálculo da energia do multifônons segundo Resende [57] para a amostra PZT puro, tratado a 280°C por 60 horas.



**Figura 6.61** Procedimento de cálculo da energia de multifônons segundo Resende [57] para a amostra PN2ZT, tratada a 700°C por 4 horas.



**Figura 6.62** Procedimento de cálculo da energia de multifônons segundo Resende [57] para a amostra PW4T, tratada a 700°C por 4 horas.



**Figura 6.63** Variação da Energia de multifônons para todas as amostras dos pós de PZT, PNZT e PWZT amorfas e cristalinas, em função da concentração percentual molar dopante.

Diante do exposto nesta sessão. Conclui-se que:

A análise das curvas de absorção óptica na região do UV visível e do “gap” experimental, sugere a criação de novos estados dentro da zona proibida de energia, quando a amostra se encontra em desordem estrutural em relação à amostra cristalina.

Comparando-se os resultados do “gap” experimental obtidos neste trabalho e o “gap” teórico, calculado pelo grupo de química teórica do LIEC/UFSCAR, a partir do cálculo da estrutura de bandas, apresentado na sessão fundamentação 4.4, verifica-se um desvio relativo de aproximadamente 5% para a amostra cristalina (“gap” experimental de 2,89 eV e “gap” teórico de 3,03 eV). Para a amostra desordenada o desvio relativo foi de aproximadamente 25% (“gap” experimental de 2,36 eV e “gap” teórico de 1,87 eV).

As amostras dopadas com níquel, PNZT, introduzem os “novos estados” mais acentuadamente do que as amostras dopadas com tungstênio.

## 6.7 Caracterização do pós de PZT, PNZT e PWZT – decaimento do estado excitado

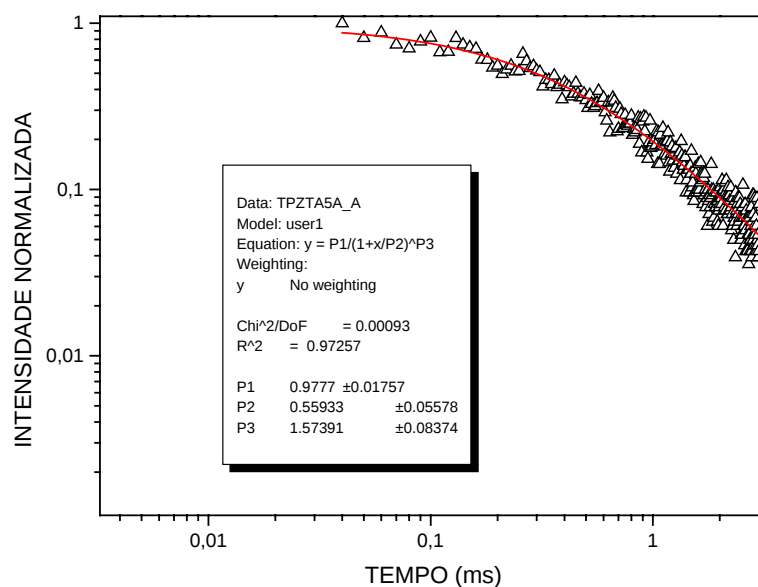
Dando prosseguimento à caracterização do titanato zirconato de chumbo (PZT), quanto às suas propriedades fotoluminescentes à temperatura ambiente e a influência dos elementos tungstênio e níquel; após a apresentação dos dados experimentais referentes aos espectros de excitação e emissão, discutidos na sessão 6.4 e 6.5, foi investigado o comportamento do decaimento do estado excitado das amostras em estudo.

Vale destacar aqui que, os estudos sobre fotoluminescência em estrutura perovsquita à temperatura ambiente, realizados pelo grupo LIEC/UFSCAR – quanto aos dados experimentais - retratam os espectros de emissão. Não foram realizados ainda estudos sobre a cinética do decaimento do estado excitado, até a presente data. Desta forma, os dados experimentais do decaimento do estado excitado e a análise apresentados a seguir são inéditos.

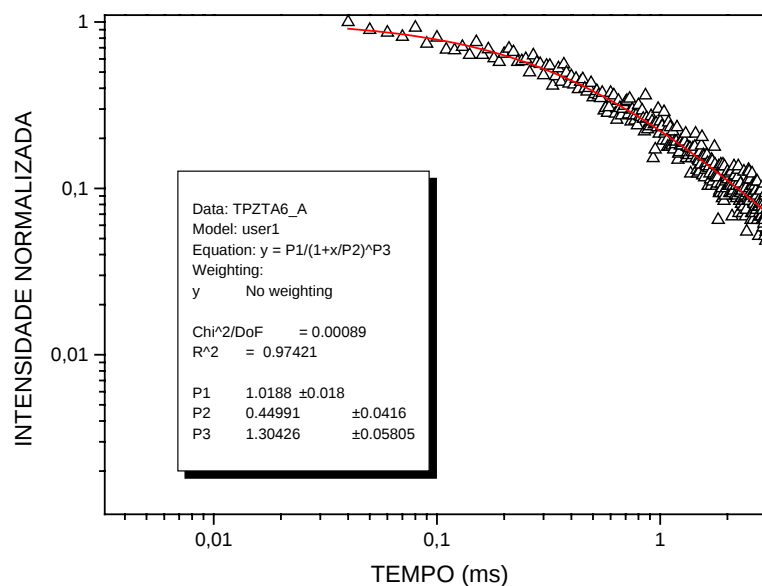
Os tempos de vida em milisegundos (*ms*) das emissões dos estados excitados foram calculados a partir das curvas de decaimento das emissões em função do tempo.

As curvas de decaimento, ilustradas nas Figuras 6.64 a 6.80, são referentes às amostras de PZT, PNZT e PWZT, provenientes da rota\_1, calcinadas a diferentes temperaturas de 280 e 300°C por 60 horas. As figuras apresentam também os parâmetros dos respectivos ajustes que foram realizados para a obtenção dos tempos de vida.

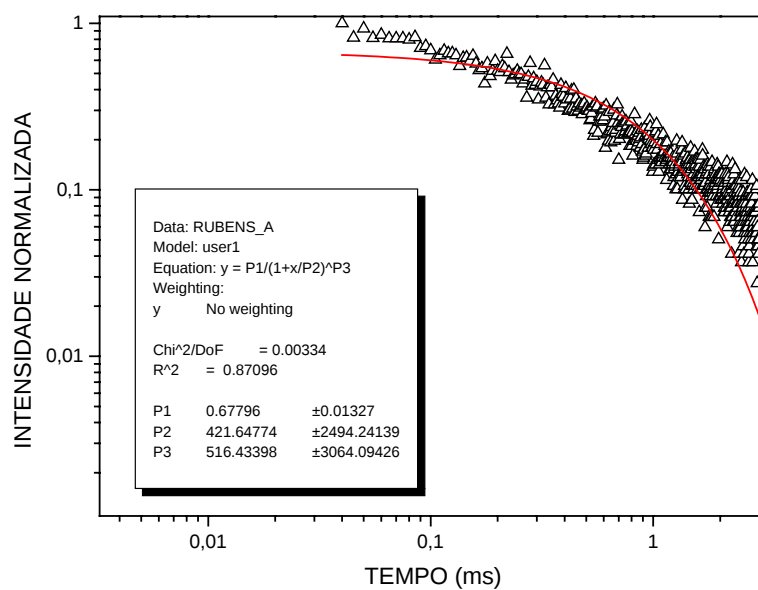
As emissões foram obtidas excitando-se as amostras em 370 nm e fixando-se a emissão em 600 nm (vide Figura 6.27 e 6.28). As medidas foram realizadas a 300K. Foi verificado também que para a excitação das amostras em 410 e 470 nm não se observa decaimento significativo devido ao sinal ter se apresentado muito fraco.



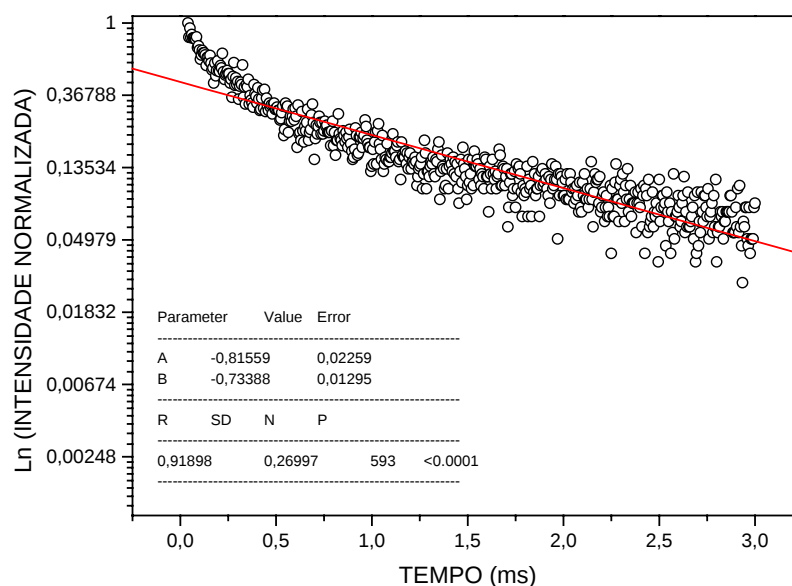
**Figura 6.64** Curva de decaimento do estado excitado da amostra PZT puro, calcinado a 280°C por 60 horas,  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .



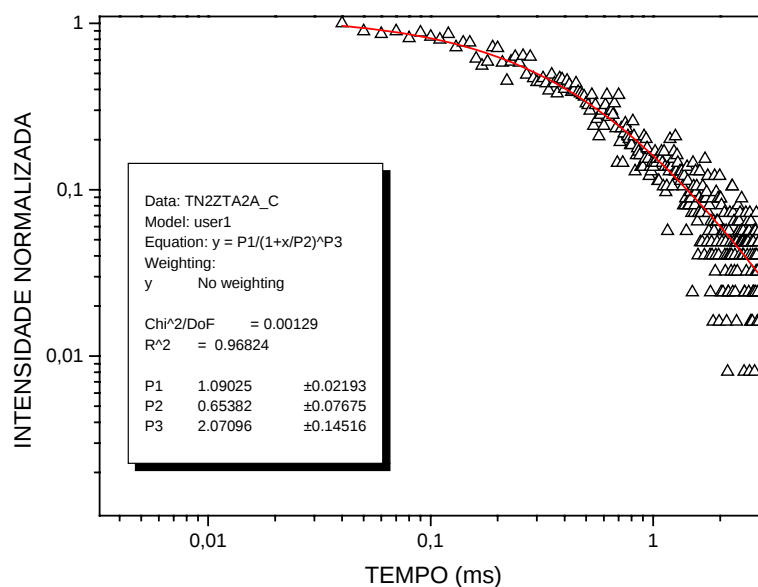
**Figura 6.65** Curva de decaimento do estado excitado da amostra PZT puro, calcinado a 300°C por 60 horas,  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .



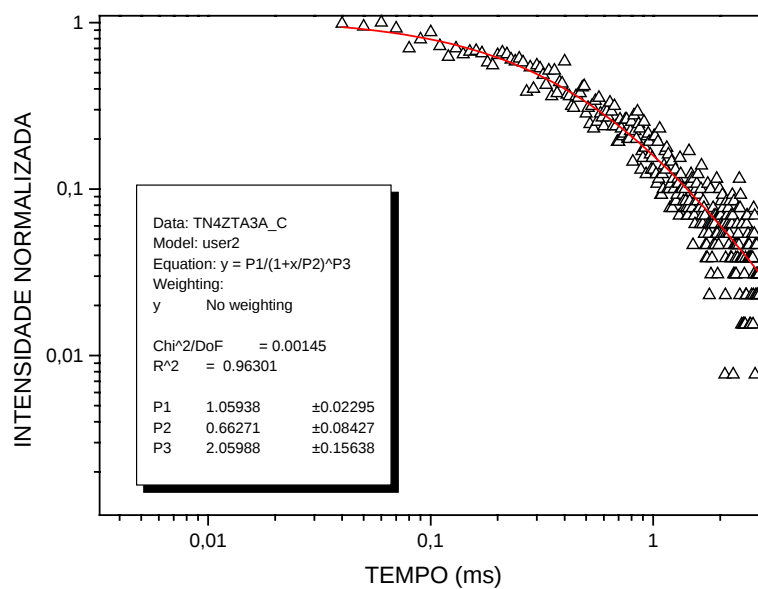
**Figura 6.66** Curva de decaimento do estado excitado da amostra PN2ZT, calcinado a 280°C por 60 horas,  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .



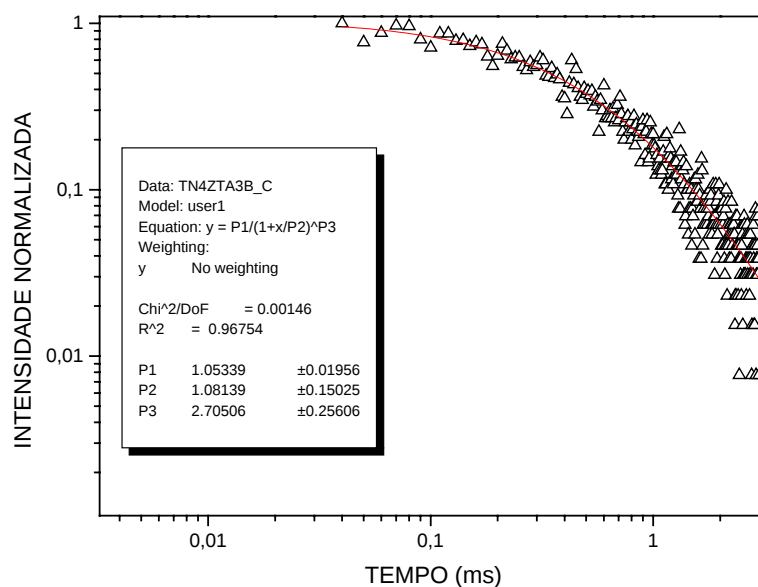
**Figura 6.67** Curva de decaimento do estado excitado da amostra PN2ZT, calcinado a 280°C por 60 horas,  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ . Ajuste por uma exponencial simples.



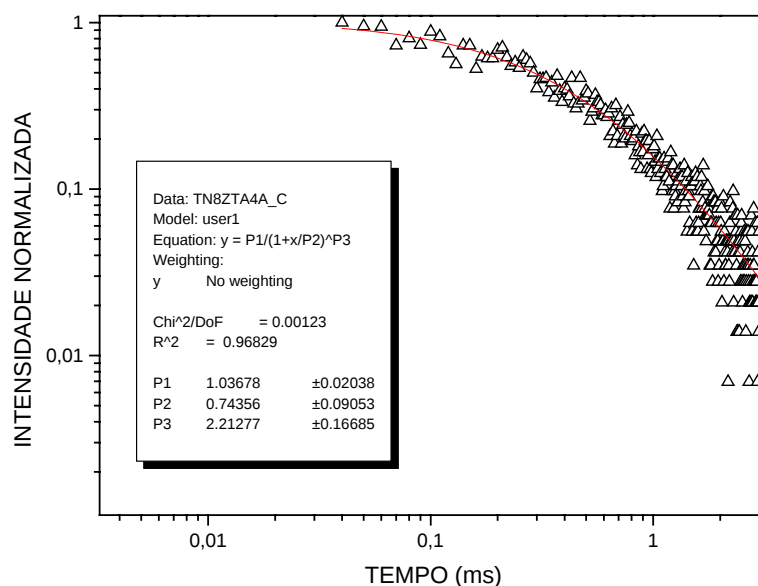
**Figura 6.68** Curva de decaimento do estado excitado da amostra PN2ZT, calcinado a 300°C por 60 horas,  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .



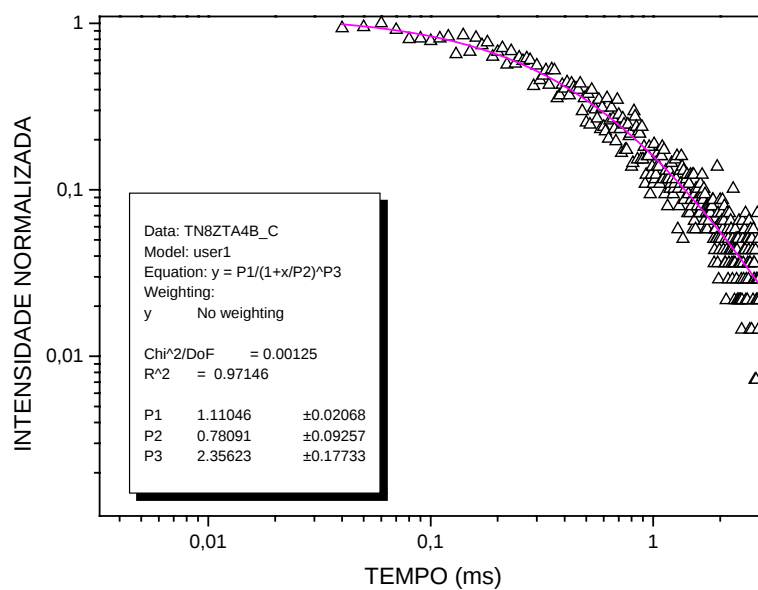
**Figura 6.69** Curva de decaimento do estado excitado da amostra PN4ZT, calcinado a 280°C por 60 horas,  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .



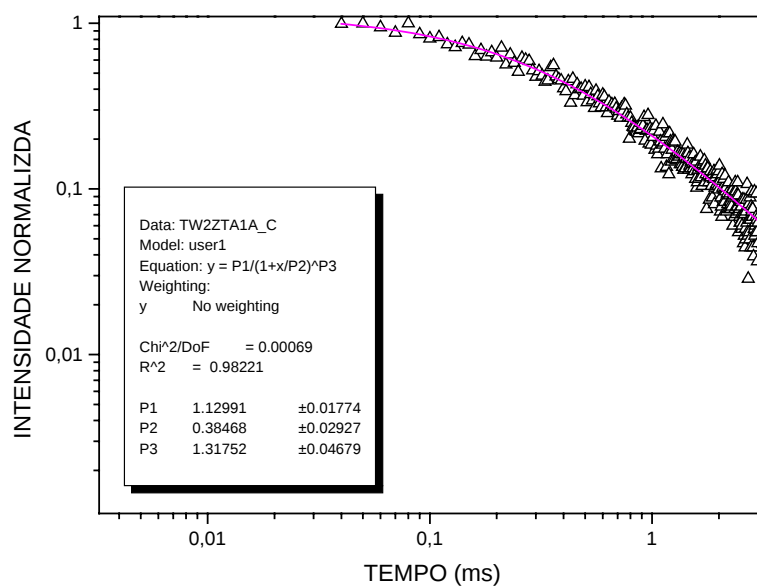
**Figura 6.70** Curva de decaimento do estado excitado da amostra PN4ZT, calcinado a 300°C por 60 horas,  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .



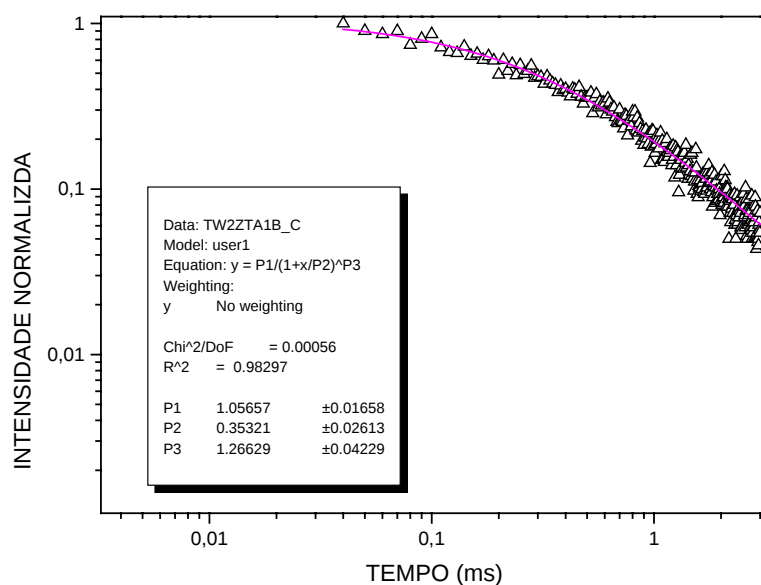
**Figura 6.71** Curva de decaimento do estado excitado da amostra PN8ZT, calcinado a 280°C por 60 horas,  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .



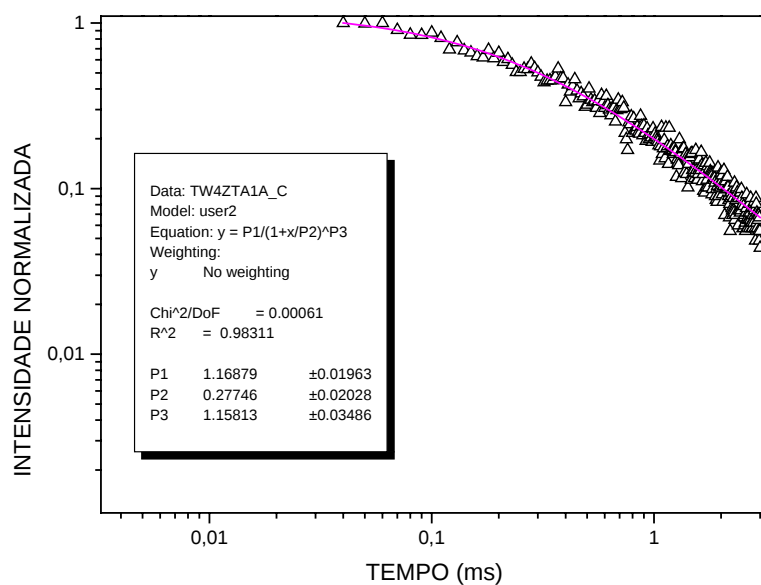
**Figura 6.72** Curva de decaimento do estado excitado da amostra PN8ZT, calcinado a 300°C por 60 horas,  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .



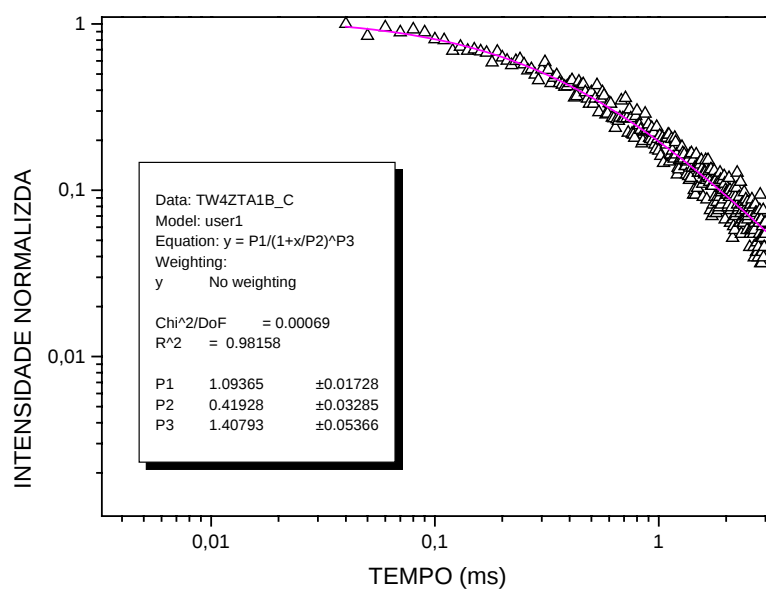
**Figura 6.73** Curva de decaimento do estado excitado da amostra PW2ZT, calcinado a 280°C por 60 horas,  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .



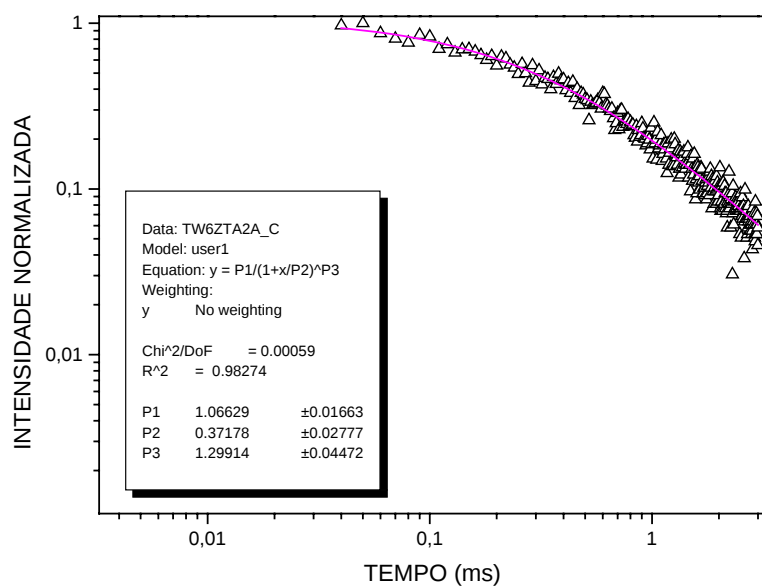
**Figura 6.74** Curva de decaimento do estado excitado da amostra PW2ZT, calcinado a 300°C por 60 horas,  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .



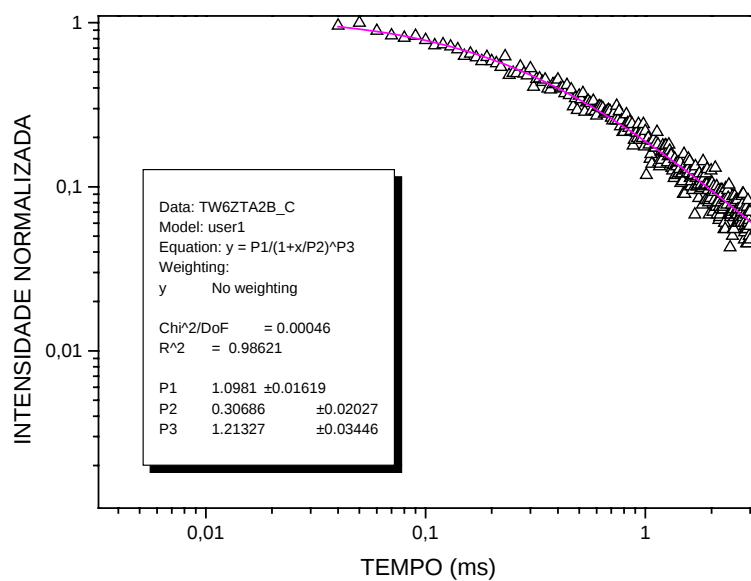
**Figura 6.75** Curva de decaimento do estado excitado da amostra PW4ZT, calcinado a 280°C por 60 horas,  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .



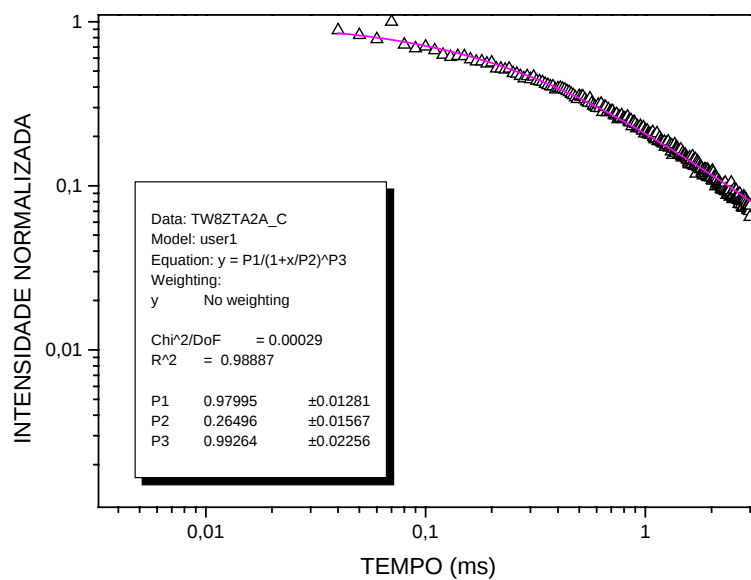
**Figura 6.76** Curva de decaimento do estado excitado da amostra PW4ZT, calcinado a 300°C por 60 horas,  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .



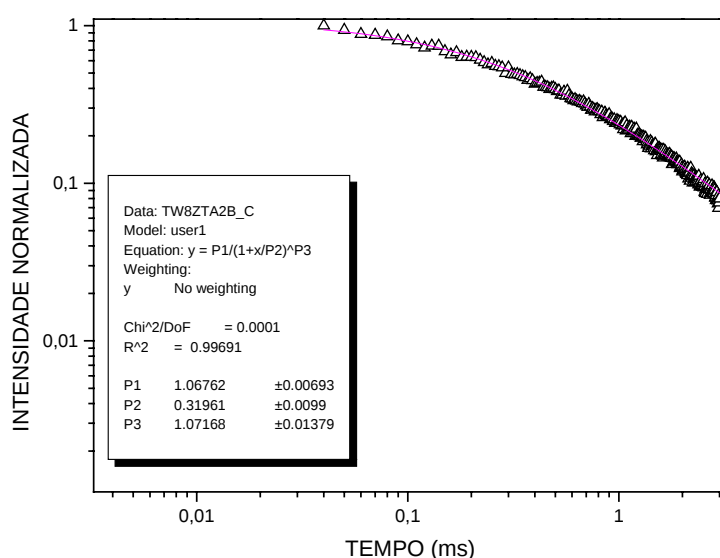
**Figura 6.77** Curva de decaimento do estado excitado da amostra PW6ZT, calcinado a 280°C por 60 horas,  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .



**Figura 6.78** Curva de decaimento do estado excitado da amostra PW6ZT, calcinado a 300°C por 60 horas,  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .



**Figura 6.79** Curva de decaimento do estado excitado da amostra PW8ZT, calcinado a 280°C por 60 horas,  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .



**Figura 6.80** Curva de decaimento do estado excitado da amostra PW8ZT, calcinado a 300°C por 60 horas,  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .

A Tabela 6.3 mostra os parâmetros ajustados, das emissões dos estados excitados, para as amostras calcinadas a diferentes temperaturas de 280 e 300°C por 60 horas, calculados a partir do ajuste não linear, utilizando-se a lei da potência conforme sugerido por Leonelli and Bredner para o ajuste do decaimento luminescente no caso do titanato de estrôncio, numa dada condição de excitação [77].

Este procedimento foi adotado após simulações dos ajustes utilizando-se de uma exponencial simples, e também utilizando o ajuste por uma exponencial modificada (exponencial com termo pré-exponencial). Fora verificado que em ambos os casos, que os dados experimentais não eram bem ajustados (um coeficiente de determinação ruim –  $r^2 \cong 0,87$ ). Concordando entretanto com lei da potência; sugerindo desta forma que um mecanismo envolvido seja o STE's (self-trapped excitons).

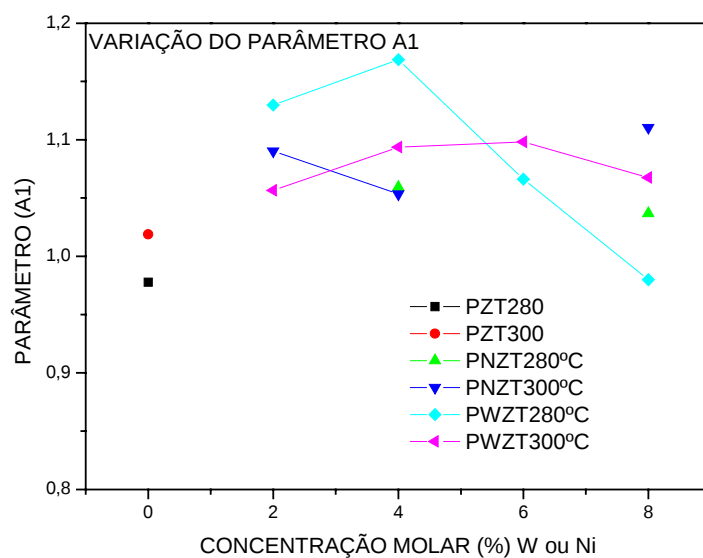
**Tabela 6.3** Parâmetros ajustados das emissões dos estados excitados, calculados a partir do ajuste não linear, utilizando-se a lei da potência, referentes às amostras calcinadas a diferentes temperaturas de 280 e 300°C por 60 horas.

|           | PARÂMETROS AJUSTADOS |                  |                  |                |
|-----------|----------------------|------------------|------------------|----------------|
| AMOSTRA   | P1 (A1)              | P2 (b (ms))      | P3 (β)           | R <sup>2</sup> |
| PZT_A5a   | 0,98 ± 0,02          | 0,56 ± 0,06      | 1,57 ± 0,08      | 0.97257        |
| PZT_A6    | 1,02 ± 0,02          | 0,45 ± 0,04      | 1,30 ± 0,06      | 0.97421        |
| PN2ZT_A1  | 0,68 ± 0,01          | 421,65 ± 2494,24 | 516,43 ± 3064,09 | 0.87096        |
| PN2ZT_A2a | 1,09 ± 0,02          | 0,65 ± 0,08      | 2,07 ± 0,15      | 0.96824        |
| PN4ZT_A3a | 1,06 ± 0,02          | 0,66 ± 0,08      | 2,06 ± 0,16      | 0.96301        |
| PN4ZT_A3b | 1,05 ± 0,02          | 1,08 ± 0,15      | 2,71 ± 0,26      | 0.96754        |
| PN8ZT_A4a | 1,04 ± 0,02          | 0,74 ± 0,09      | 2,21 ± 0,17      | 0.96829        |
| PN8ZT_A4b | 1,11 ± 0,02          | 0,78 ± 0,09      | 2,36 ± 0,18      | 0.97146        |
| PW2ZT_A1a | 1,13 ± 0,02          | 0,38 ± 0,03      | 1,32 ± 0,05      | 0.98221        |
| PW2ZT_A1b | 1,06 ± 0,02          | 0,35 ± 0,03      | 1,27 ± 0,04      | 0.98297        |
| PW4ZT_A1a | 1,17 ± 0,02          | 0,28 ± 0,02      | 1,16 ± 0,03      | 0.98311        |
| PW4ZT_A1b | 1,09 ± 0,02          | 0,42 ± 0,03      | 1,41 ± 0,05      | 0.98158        |
| PW6ZT_A2a | 1,07 ± 0,02          | 0,37 ± 0,03      | 1,30 ± 0,04      | 0.98274        |
| PW6ZT_A2b | 1,10 ± 0,02          | 0,31 ± 0,02      | 1,21 ± 0,03      | 0.98621        |
| PW8ZT_A2a | 0,98 ± 0,01          | 0,26 ± 0,02      | 0,99 ± 0,02      | 0.98887        |
| PW8ZT_A2b | 1,07 ± 0,01          | 0,32 ± 0,01      | 1,07 ± 0,01      | 0.99691        |

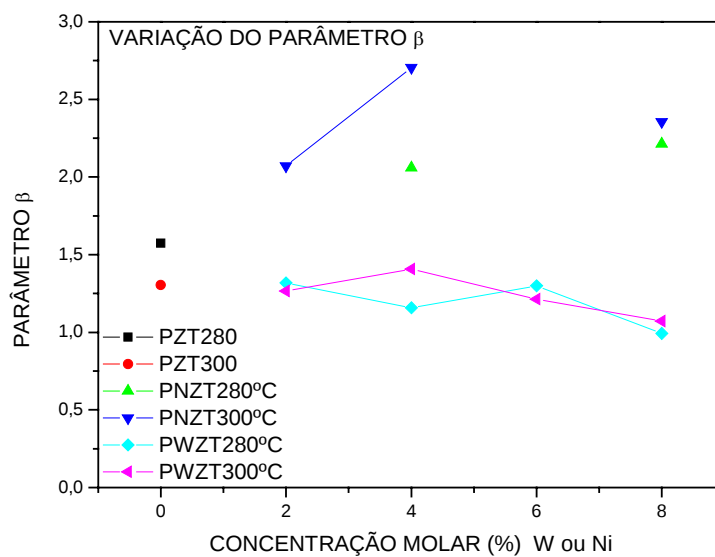
As Figuras 6.81 a 6.83 ilustram uma comparação detalhada entre os parâmetros ajustados, para as amostras provenientes da rota\_1 calcinadas nas temperaturas de 280 e 300°C por 60 horas, em função da concentração percentual molar do dopante.

Uma análise das Figuras 6.81 e 6.82, revela que o parâmetro A1 (P1) apresentou mesma ordem de grandeza para o caso do ajuste no titanato de estrôncio, que foi de 0,99 e 0,57 para as duas amostras estudadas por Leonelli and Bredner [77]. No caso do parâmetro  $\beta$  (P3) apresentou valores maiores de até três vezes, do que os calculados pelos referidos autores para o titanato de estrôncio, que foi de 0,73 e 0,88.

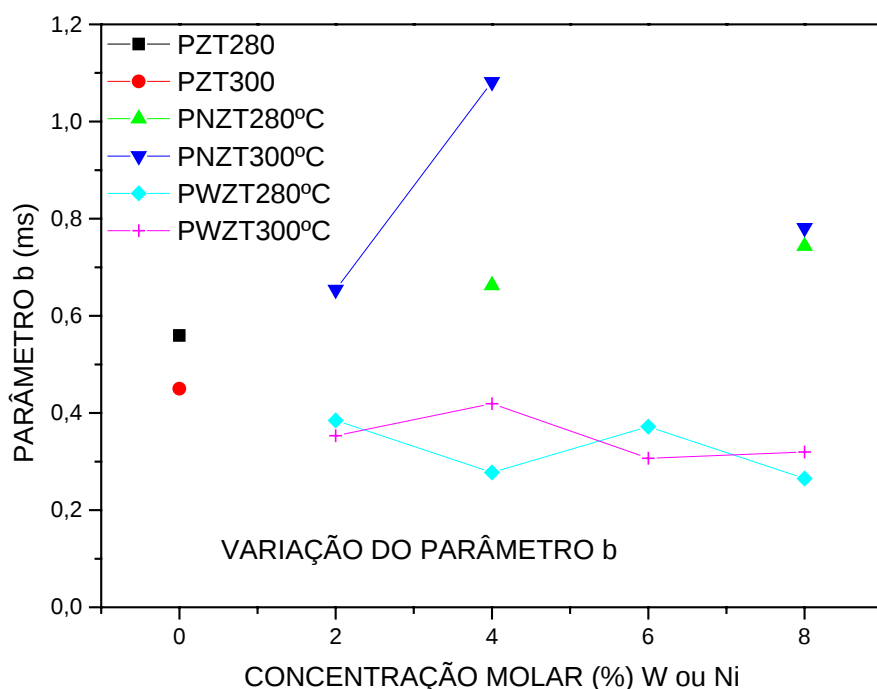
Uma análise da Figura 6.83 revela que o tempo de vida médio do PZT está em 0,5 ms. A adição do dopante tungstênio diminui o tempo de vida em até 50% (4 e 8% em tungstênio), enquanto que a adição do níquel aumenta o tempo de vida em até 100% (4% em níquel), nas concentrações estudadas. O que reforça a hipótese de o tungstênio ser o formador de rede na estrutura do PWZT e o níquel o modificador de rede na estrutura PNZT, pois uma vez formador de rede, o tungstênio ordena mais do que o níquel, para as mesmas condições operacionais de tratamento térmico, justificando assim os menores tempos de vida observados para todas as amostras dopadas com tungstênio em relação as amostras dopadas com níquel.



**Figura 6.81** Variação do parâmetro ajustado A1 do decaimento luminescente dos pós de PZT, PNZT e PWZT, em função da concentração percentual molar.  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .



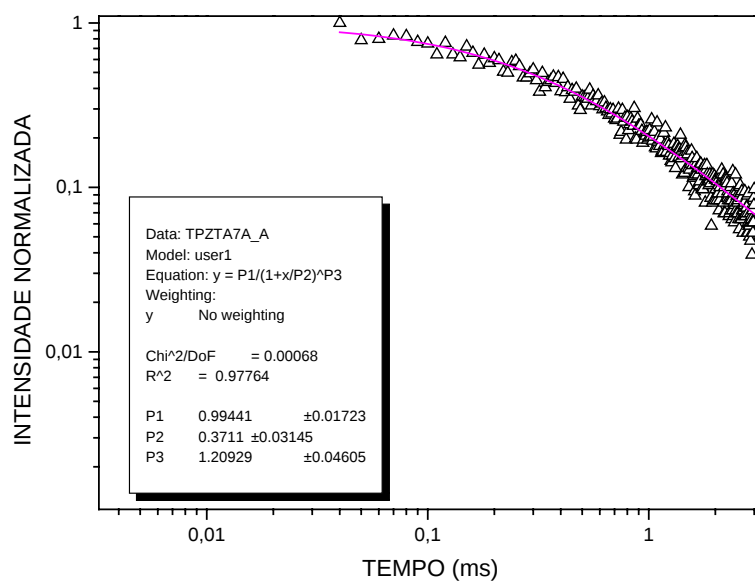
**Figura 6.82** Variação do parâmetro ajustado  $\beta$  do decaimento luminescente dos pós de PZT, PNZT e PWZT, em função da concentração percentual molar.  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .



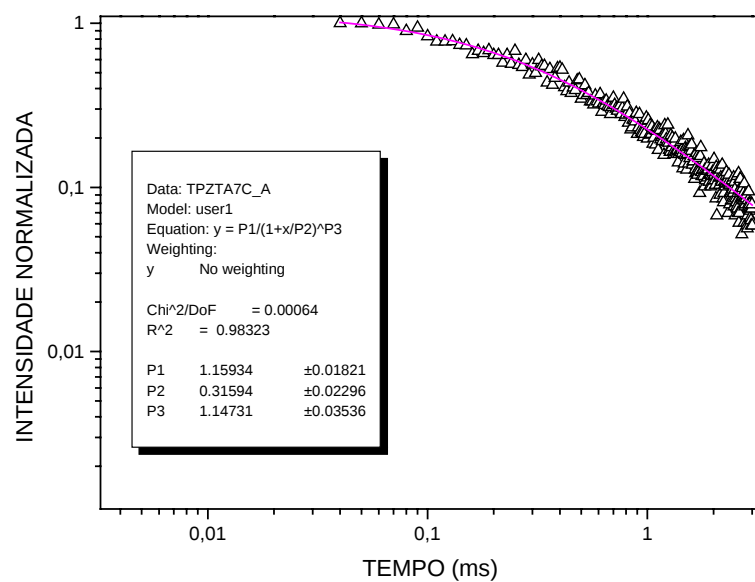
**Figura 6.83** Variação do parâmetro b, tempo de vida, do decaimento luminescente dos pós de PZT, PNZT e PWZT, em função da concentração percentual molar.  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .

As curvas de decaimento, mostradas nas Figuras 6.84 a 6.89, são referentes às amostras provenientes da rota\_1, calcinadas na mesma temperatura de 280°C por diferentes intervalos de tempo, de 80 e 120 horas para as amostras do PZT puro e PN2ZT; e a 290°C por 70 e 140 horas para a amostra PW2ZT.

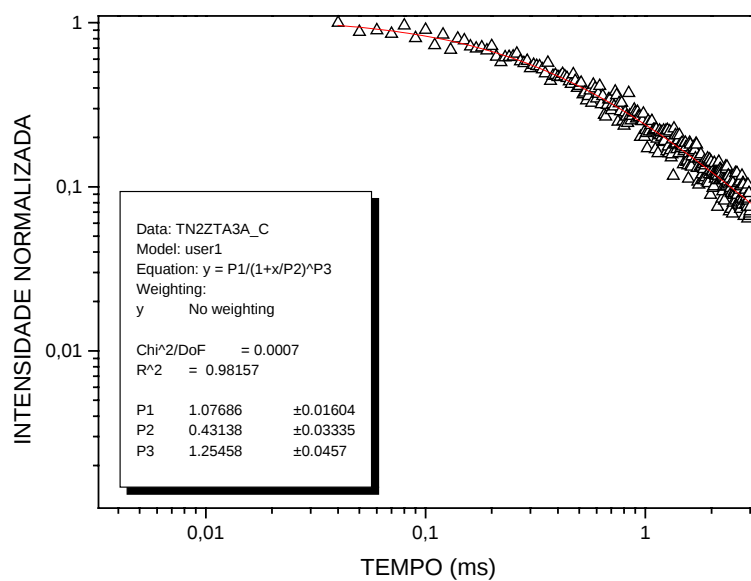
As curvas de decaimento, mostradas nas Figuras 6.90 e 6.91, referem-se ao decaimento luminescente dos pós de PZT, originalmente cristalino e sem matéria orgânica, amorfizados mecânicamente. Na inserção destas figuras são apresentados os parâmetros dos respectivos ajustes realizados.



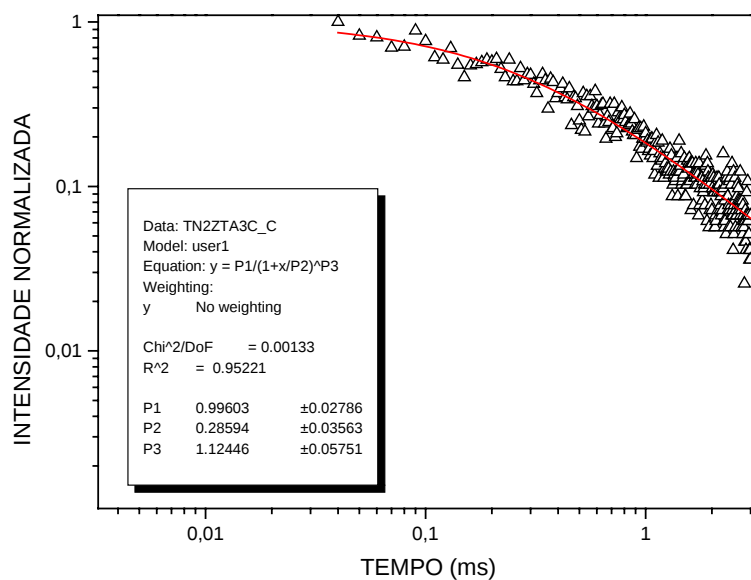
**Figura 6.84** Curva de decaimento do estado excitado da amostra PZT, calcinado a 280°C por 80 horas,  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .



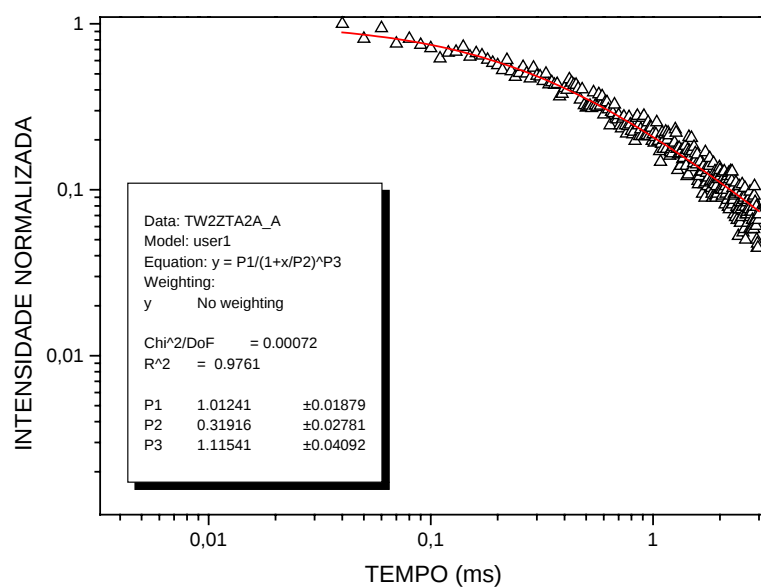
**Figura 6.85** Curva de decaimento do estado excitado da amostra PZT, calcinado a 280°C por 120 horas,  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .



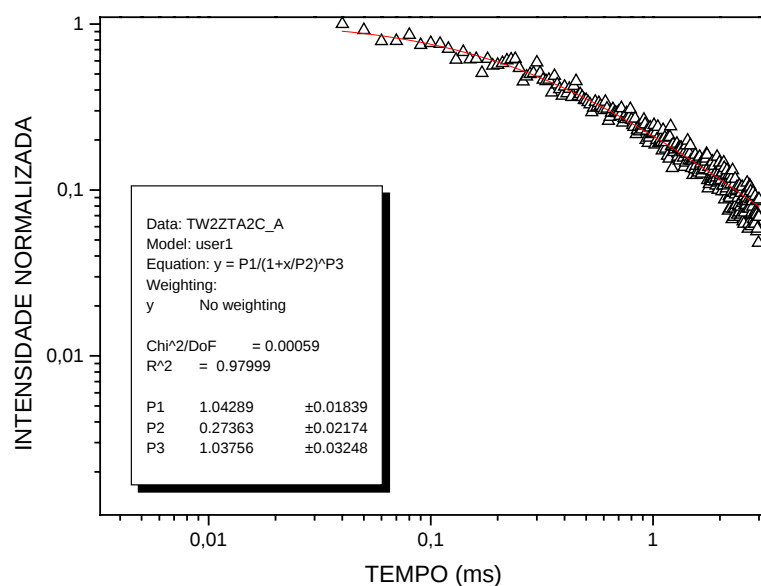
**Figura 6.86** Curva de decaimento do estado excitado da amostra PN2ZT, calcinado a 280°C por 80 horas,  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .



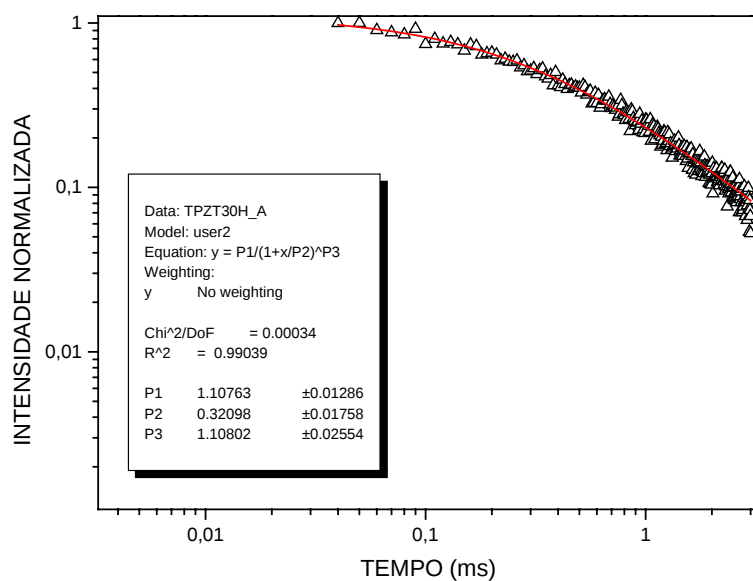
**Figura 6.87** Curva de decaimento do estado excitado da amostra PN2ZT, calcinado a 280°C por 120 horas,  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .



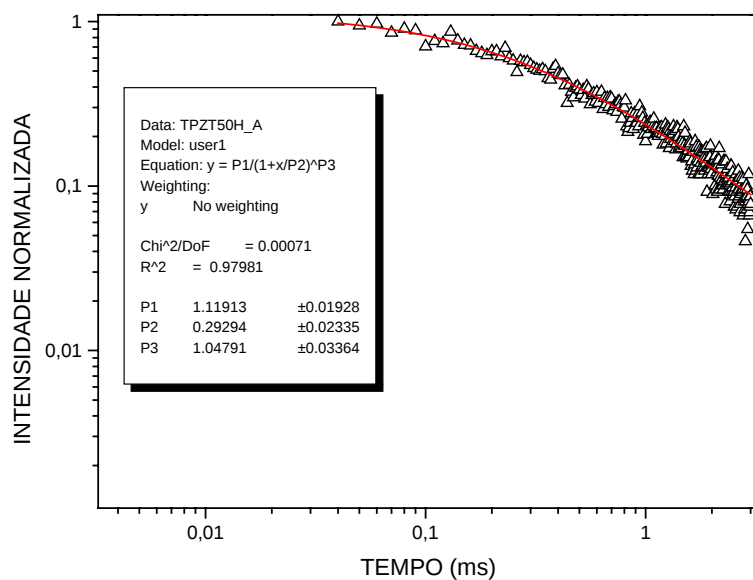
**Figura 6.88** Curva de decaimento do estado excitado da amostra PW2ZT, calcinado a 290°C por 70 horas,  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .



**Figura 6.89** Curva de decaimento do estado excitado da amostra PW2ZT, calcinado a 290°C por 140 horas,  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .



**Figura 6.90** Curva de decaimento do estado excitado da amostra PZT puro, amorfizado durante 30 horas,  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .



**Figura 6.91** Curva de decaimento do estado excitado da amostra PZT puro, amorfizado durante 50 horas,  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .

A Tabela 6.4 mostra os parâmetros ajustados, das emissões dos estados excitados, das amostras calcinadas na temperatura de 280°C por intervalos de tempo de 80 e 120 horas para as amostras do PZT puro e PN2ZT; e a 290°C por 70 e 140 horas para a amostra PW2ZT, calculados a partir do ajuste não linear, utilizando-se a lei da potência conforme sugerido por Leonelli and Bredner para o ajuste do decaimento luminescente no caso do titanato de estrôncio, numa dada condição de excitação [77]. São apresentados também na Tabela 6.4, os respectivos parâmetros ajustados para o PZT puro amorfizado mecanicamente por período de moagem de 30 e 50 horas.

**Tabela 6.4** Parâmetros ajustados das emissões dos estados excitados, utilizando-se a lei da potência, referentes às amostras calcinadas na mesma temperatura e diferentes intervalos de tempo, e para o PZT amorfizado mecanicamente.

|                              | PARÂMETROS AJUSTADOS |             |             |                |
|------------------------------|----------------------|-------------|-------------|----------------|
|                              |                      |             |             |                |
| AMOSTRA                      | P1 (A1)              | P2 (b (ms)) | P3 (β)      | R <sup>2</sup> |
| PZT_A7a                      | 0,99 ± 0,02          | 0,37 ± 0,03 | 1,21 ± 0,05 | 0.97764        |
| PZT_A7c                      | 1,16 ± 0,02          | 0,32 ± 0,02 | 1,15 ± 0,04 | 0.98323        |
| PN2ZT_A3a                    | 1,08 ± 0,02          | 0,43 ± 0,03 | 1,25 ± 0,05 | 0.98157        |
| PN2ZT_A3c                    | 0,10 ± 0,03          | 0,29 ± 0,04 | 1,12 ± 0,06 | 0.95221        |
| PW2ZT_A2a                    | 1,01 ± 0,02          | 0,32 ± 0,03 | 1,11 ± 0,04 | 0.9761         |
| PW2ZT_A2c                    | 1,04 ± 0,02          | 0,27 ± 0,02 | 1,04 ± 0,03 | 0.97999        |
| PZT_30 horas<br>(Amorfizado) | 1,11 ± 0,01          | 0,32 ± 0,02 | 1,11 ± 0,03 | 0.99039        |
| PZT_50 horas<br>(Amorfizado) | 1,12 ± 0,02          | 0,29 ± 0,02 | 1,05 ± 0,03 | 0.97981        |

Uma análise da Tabela 6.4 revela que, para as amostras provenientes da rota\_1, calcinadas na mesma temperatura por diferentes intervalos de tempo, os parâmetros  $A1(P1)$  e  $\beta(P3)$  apresentaram valores próximos aos calculados para o caso do titanato de estrôncio, que foi de 0,99 e 0,57 nas duas amostras estudadas por Leonelli and Bredner [77]. Observa-se também que o com aumento do tempo de calcinação (o que implica na diminuição do teor de matéria orgânica presente nas amostras analisadas e também no ordenamento estrutural) não foi verificado variação no tempo de vida, o parâmetro  $b(P2)$ , (dentro do erro do ajuste), exceto para a amostra PN2ZT, que ocorreu um pequeno decréscimo no tempo de vida com o aumento do tempo de calcinação. Os parâmetros ajustados para as amostras provenientes da amorfização mecânica, apresentaram valores da mesma ordem de grandeza dos parâmetros ajustados para as amostras provenientes da rota de decomposição térmica, o que permite propor que a fotoluminescência não depende do método empregado na preparação da amostra, havendo uma dependência com o grau de desordem ao qual o sistema está sujeito, corroborando os resultados da sessão 6.5 (observação de fotoluminescência em PZT amorfizado).

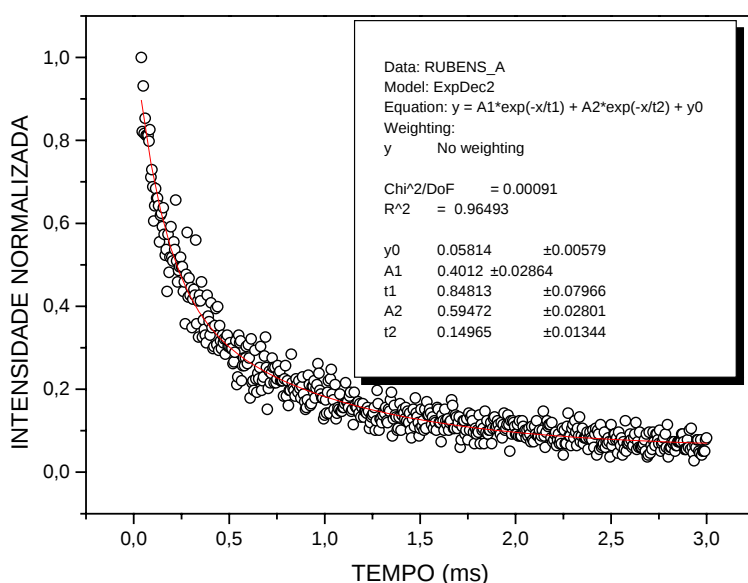
### **Considerações sobre o ajuste realizado**

Conforme sugere o trabalho de Leonelli and Bredner [77], um ajuste satisfatório, utilizando-se de um dado modelo matemático, da curva de decaimento do estado excitado, é função da energia de excitação.

A partir dos resultados experimentais apresentados nesta sessão, pode-se verificar este comportamento para o caso da amostra PN2ZT, calcinado a 280°C por 60 horas, Figura 6.67, onde dentre todos os ajustes realizados, utilizando-se a lei da potência, o pior

resultado obtido foi para a referida amostra,  $r^2 = 0,87096$ . Neste caso é importante destacar que as condições experimentais (energia de excitação, fendas de emissão e excitação) da amostra PN2ZT foram diferentes dentre todas as outras amostras analisadas. O que explica o desvio do comportamento observado em relação aos parâmetros ajustados da referida amostra. A Figura 6.67 apresenta o ajuste por uma exponencial simples para esta amostra em destaque (neste caso a Figura 6.67 ilustra o ajuste linear de  $\ln(I)$  versus tempo (ms)), o que revela também um ajuste não satisfatório,  $r^2 = 0,84452$ , comparado aos outros ajustes realizados pela lei de potência, o que vem corroborar o exposto.

É importante destacar também que, o ajuste ótimo obtido dentre todas as curvas do decaimento do estado excitado, foi conseguido através do ajuste por uma dupla exponencial decrescente. Este procedimento dá margem à proposta da existência de dois processos envolvidos no decaimento do estado excitado, uma etapa rápida e outra lenta. A Figura 6.92 apresenta este procedimento para a amostra em destaque (PN2ZT), cujo os dados experimentais não foram ajustados de forma satisfatório, nem pela lei da potência quanto pelo decaimento exponencial simples. Entretanto um ótimo ajuste para esta nova proposta  $r^2 = 0,96493$ .



**Figura 6.92** Curva de decaimento do estado excitado da amostra PN2ZT. A linha cheia representa o ajuste por uma dupla exponencial decrescente.  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ .

Uma análise na Figura 6.92 revela que a amostra PN2ZT, em destaque, apresenta tempos de vida médios de  $\tau_1 = 0,15 \text{ ms}$  na etapa rápida e  $\tau_2 = 0,85 \text{ ms}$  na etapa lenta. Este comportamento foi observado para todas as amostras analisadas, ou seja, os tempos de vida  $\tau_1$  e  $\tau_2$  correspondendo a uma etapa lenta e outra rápida, respectivamente.

E finalmente, se considerarmos um tratamento mais simples, onde o tempo de vida médio ( $\tau$ ) definido como sendo o tempo correspondente quando a população de um estado excitado decair de  $1/e$  da população original, teremos por exemplo, para a amostra em destaque (PN2ZT)  $\tau = 0,12 \text{ ms}$ , e para a amostra PZT calcinado a  $280^\circ\text{C}$  por 60 horas teremos  $\tau = 0,16 \text{ ms}$ . Esta aproximação é satisfatória, entretanto pode não revelar mecanismos envolvidos no processo de retorno ao estado fundamental dos elétrons que passaram para um nível superior de energia.

### 6.7.1 Fotoluminescência Resolvida no Tempo

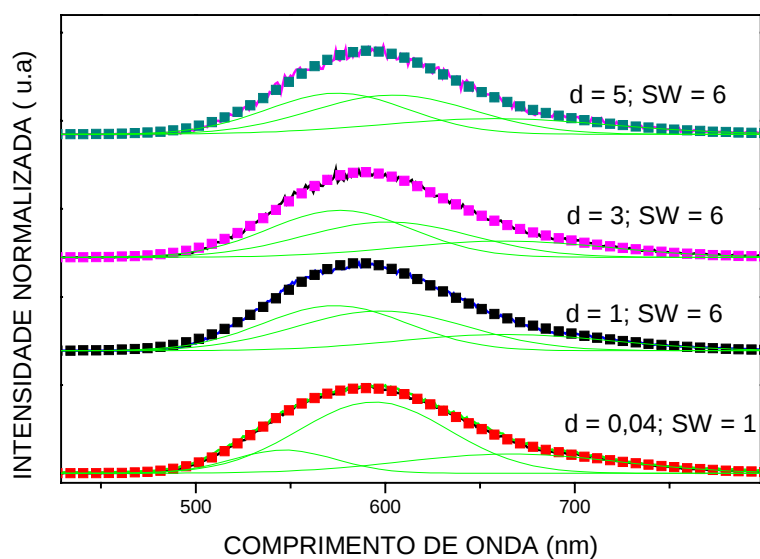
A análise dos dados da sessão anterior sugere que o decaimento luminescente do estado excitado ocorre em duas etapas: uma lenta e outra rápida. Para verificar, se os dois tempos envolvidos estão ligados a dois centros emissores, foram realizadas as medidas experimentais da fotoluminescência resolvida no tempo.

Os espectros de emissão foram obtidos excitando-se as amostras em 370 nm, a emissão em 600 nm e coletando-se em diversos intervalos de tempo (com relação ao pulso da lâmpada). Foram, portanto, obtidos gráficos de 0,04; 1,0; 3,0 e 5,0 ms do pulso da lâmpada.

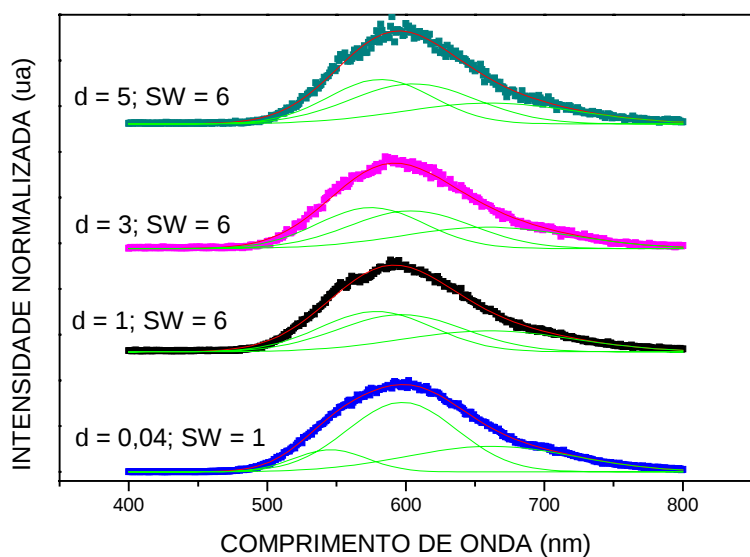
As Figuras 6.93 e 6.94 mostram os espectros de fotoluminescência resolvida no tempo das amostras PZT puro e PW8ZT, calcinadas a 300°C por 60 horas. Nas referidas figuras estão indicadas as deconvoluções (através do software Origin 5.0) – linha cheia.

Este procedimento teve como objetivo, apenas auxiliar na análise das curvas experimentais obtidas, não devendo, entretanto, ser tomado como correto.

Uma análise das Figuras 6.93 e 6.94, indica que a presença dos dois centros emissores não está bem caracterizada para a amostra do PZT puro. Entretanto a amostra PW8ZT, a presença dos dois centros emissores é mais aceitável, como proposto.



**Figura 6.93** Espectros de fotoluminescência resolvida no tempo da amostra PZT puro, calcinado a 300°C por 60 horas.



**Figura 6.94** Espectros de fotoluminescência resolvida no tempo da amostra PW8ZT, calcinado a 300°C por 60 horas.

Diante do exposto na sessão do decaimento do estado excitado e nesta sessão. Conclui-se que:

O decaimento do estado excitado do PZT puro e dopado com níquel e tungstênio foi caracterizado através das curvas experimentais obtidas, apresentando tempo de vida da ordem de 500  $\mu$ s.

Os dopantes níquel e tungstênio conferem comportamentos diferentes aos tempos de vida calculados, a partir do ajuste das curvas experimentais do decaimento do estado excitado, utilizando a lei da potência, onde as amostras dopadas com níquel apresentaram um maior tempo de vida em relação ao PZT puro e ao PZT dopado com tungstênio.

Os tempos de vida calculados para as amostras provenientes das duas rotas, decomposição térmica e amorfização mecânica, apresentaram a mesma ordem de grandeza.

Os resultados experimentais da fotoluminescência resolvida no tempo para a identificação dos dois centros emissores, caracterizaram a participação dos dois centros emissores para as amostras dopadas com tungstênio

## VII. CONCLUSÕES

Os resultados mostram que PZT puro, dopado com níquel e dopado com tungstênio exibe a propriedade fotoluminescente à temperatura ambiente, quando em alto grau de desordem estrutural, caracterizada experimentalmente através dos espectros de excitação, emissão e quanto ao decaimento do estado excitado. Ressalta-se que estes compostos apresentavam a fotoluminescência somente à baixa temperatura, quando no estado cristalino.

Os resultados da análise térmica foram fundamentais na busca das condições ótimas de decomposição térmica, sem o ordenamento da estrutura, havendo um compromisso entre o menor teor de matéria orgânica e um maior ordenamento estrutural.

As análises dos difratogramas de raios X, quanto a desordem estrutural do sistema, foram corroboradas pelos dados de espectroscopia UV visível, uma vez, que os gap ópticos e energias de multifônons das amostras amorfas apresentaram valores menores do que as respectivas amostras cristalinas.

Foi verificado que a fotoluminescência do PZT puro e dopado, é sensível à temperatura de tratamento térmico, uma vez que o aumento da temperatura leva ao ordenamento da estrutura e conseqüentemente ao desaparecimento da propriedade fotoluminescente.

É possível obter um material com propriedades fotoluminescentes à temperatura ambiente pelas duas rotas, decomposição térmica e amorfização mecânica.

O decaimento do estado excitado do PZT puro e dopado provenientes da rota de decomposição térmica, analisado através do ajuste utilizando a lei da potência, forneceu os parâmetros  $A_1$  (intensidade) e  $\beta$  (taxa de decaimento) da mesma ordem de grandeza dos parâmetros obtidos para titanato de estrôncio cristalino na temperatura de 4,2 Kelvin, onde o parâmetro característico do tempo de vida “b” do PZT apresentou o valor de 500  $\mu$ s. Essa mesma ordem de grandeza foi obtida para o tempo de vida “b” do PZT proveniente da rota de amorfização mecânica. A investigação de dois centros emissores através de medidas experimentais de fotoluminescência resolvida no tempo, caracterizou a participação dos dois centros emissores para as amostras dopadas com tungstênio

Sugestões para trabalhos futuros:

Estudar a propriedade fotoluminescente à temperatura ambiente do PZT puro e dopado com níquel e tungstênio, processado na forma de filmes finos. E co-relacionar ao presente trabalho.

Estudar a influência do resíduo carbonizado nas propriedades fotoluminescentes

Estudar o decaimento do estado excitado de outros compostos com estrutura do tipo perovsquita, como o BT, ST, PT, etc..., que apresentam fotoluminescência à temperatura ambiente. Realizando as medidas do decaimento em função do comprimento de onda de excitação.

Realizar medidas de fotoluminescência resolvida no tempo em função da temperatura, e relacioná-las com a distribuição dos tempos de vida.

Realizar o ajuste pelo método dos mínimos quadrados entre os dados observados da fotoluminescência resolvida no tempo e o modelo de Huang-Rhys [78] para reproduzir a forma da banda de emissão. Co-relacionar os parâmetros obtidos com os dopantes níquel e tungstênio, a estrutura desordenada e aos parâmetros cinéticos obtidos do decaimento do estado excitado.

## VIII REFERÊNCIAS

- 1 HAERTLING, G. H. Ferroelectric ceramics: history and technology. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 82, n. 4, p. 797-818, 1999.
- 2 JONA, F.; SHIRANE G. *Ferroelectric crystals*. New York: Dover Publications Inc, 1993.
- 3 SUMI, T.; JUDAI, Y.; HIRANO, K.; ITO, T.; MIRAWA, T.; TAKEO, M.; AZUMA, M.; HAYASHI, S.; UEMOTO, Y.; ARITA, K.; NASU, T.; NAGANO, Y.; IVONE, A.; MATSUDA, A., FUJI, E.; SHIMADA, Y.; OTSUKI, T. Ferroelectric nonvolatile memory technology and its applications. *J. Appl. Phys.*, v. 35, p. 1516, 1996.
- 4 WU, T. B.; WU, C. M.; CHEN, M. L. Highly insulative barium zirconate-titanate thin films prepared by rf magnetron sputtering for dynamic random access memory applications. *Appl. Phys. Lett.*, v. 69, p. 2659, 1996.
- 5 COHEN, R. E. Origin of ferroelectricity in oxide ferroelectrics and difference in ferroelectric behavior of BaTiO<sub>3</sub>. *Nature*, v. 358, p. 136, 1992.
- 6 CHANG, C. C.; TANG, C. S. An integrated pyroelectric infrared sensor with PZT thin film. *Sens. Actuators A* v. 65, p. 171, 1998.
- 7 MASUDA, A.; MORITA, S.; SHIGENO, H.; MORIMOTO, A.; SHIMIZU, T.; WU, J.; YAGUCHI, H.; ONABE, K. Fabrication of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> /MgO/ CaN/ GaAs structure for optoelectronic device applications. *J. Cryst. Growth.*, v. 190, p. 227-230, 1998.

- 8 SHIH, W. C.; WU, M. S. Theoretical investigation of the SAW properties of ferroelectric films composite structures. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.*, v. 45, p. 305-316, 1998.
- 9 DUBOIS, M. A.; MURALT, P. PZT thin films actuated elastic fin micromotor. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.*, v. 45, p. 116-1177, 1998.
- 10 AUCIELLO, O.; SCOTT, J. F.; RAMESH, R. The physics of ferroelectric memories. *Phys. Today*, v. 51, p. 22, 1998.
- 11 SHANNIGRAHI, S. R.; JANG, H. M. Fatigue-free lead zirconate titanate – based capacitors for nonvolatile memories. *Appl. Phys. Lett.*, v. 79, p. 1051, 2001.
- 12 SCOTT, J. F. *Ferroelectr. Rev.*, v. 1, p. 1, 1998 apud MURAKAMI, S.; HERREN, M.; RAU, D.; SAKURAI, T.; MORITA, M. Low-temperature luminescence and energy transfer processes in  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ , and Cr-doped sol-gel PLZT ceramics. *J. Lumin.*, v. 83-84, p. 215-219, 1999.
- 13 CULLIS, A. G.; CANHAM, L. T.; CALCOTT, P. D. J. The structural and luminescence properties of porous silicon. *Appl. Phys.*, v. 82, p. 909, 1997.
- 14 MURAKAMI, S.; HERREN, M.; RAU, D.; SAKURAI, T.; MORITA, M. Low - temperature luminescence and energy transfer processes in  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ , and Cr-doped sol-gel PLZT ceramics. *J. Lumin.*, v. 83-84, p. 215-219, 1999.
- 15 MURAKAMI, S.; HERREN, M.; RAU, D.; MORITA, M. Photoluminescence and decay profiles of undoped and  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  -doped PLZT ceramics at low temperature down to 10 K. *Inorg. Chim. Act.*, v. 300-302, p. 1014-1021, 2000.
- 16 ZHANG, W. F.; YIN, Z.; ZHANG, M. S. Study of photoluminescence and electronic states in nanophase strontium titanate. *Appl. Phys A.*, v. 70, p. 93, 2000.

- 17 MENG, J.; HUANG, Y.; ZHANG, W.; DU, Z.; ZHU, Z.; ZOU, G. Photoluminescence in nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub>. *Phys. Lett. A.*, v. 205, p. 72, 1995.
- 18 BOUMA, B.; BLASSE, B. Dependence of luminescence of titanates on their crystal structure. *J. Phys. Chem. Solids.*, v.56, p. 261, 1995.
- 19 ZHANG, M. S.; YU, J.; CHEN, W. C.; YIN, Z. Optical and structural properties of pure and Ce-doped nanocrystals of barium titanate. *Prog. Cryst Growth Charact.*, v. 40, p. 33, 2000.
- 20 CHO, W. S.; HAMADA, E. Planar defects and luminescence of BaTiO<sub>3</sub> particles synthesized by a polymerized complex method. *J. Alloys Compounds.*, v. 268, p. 78, 1998.
- 21 PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; PARIS, E. C.; RANGEL, J. H.; LEE, E. J. H.; LONGO, E.; DELEGA, P.; VARELA, J. A. Photoluminescence of disordered ABO<sub>3</sub> perovskites. *Appl. Phys. Lett.*, v. 77, p. 824, 2000.
- 22 LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; PARIS, E. C.; PASKOCIMAS, C. A.; LEE, E. J. H.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; MASTELARO, V. Amorphous lead titanate: a new wide-band gap semiconductor with photoluminescence at room temperature. *Adv. Mater. Opt. Electron.*, v. 10, p. 235, 2000.
- 23 PONTES, F. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; CAMPOS, C. E. M.; LANCIOTTI, JR. F. Correlation between the surface morphology and structure and the photoluminescence of amorphous PbTiO<sub>3</sub> thin films obtained by the chemical route. *Adv. Mater. Opt. Electron.*, v. 10, p. 81-89, 2000.
- 24 LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; CARRENO, N. L. V.; LONGO, E.; PASKOCIMAS, C. A.; VARELA, J. A.; LANCIOTTI, JR. F.; CAMPOS, C. E. M.; PIZANI, P. S. Photoluminescence of nanostructured PbTiO<sub>3</sub> processed by high-energy mechanical milling. *Appl. Phys. Lett.*, v. 78, p. 2148, 2001.

25 PIZANI, P. S.; BASSO, H. C.; LANCIOTTI, JR. F.; BOSCHI, T. M.; PONTES, F. M.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Visible photoluminescence in amorphous  $\text{ABO}_3$  perovskites. *Appl. Phys. Lett.*, v. 81, p. 253, 2002.

26 SOLEDADE, L. E. B.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; LANCIOTTI, JR. F.; CAMPOS, C. E. M.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A. Room-temperature photoluminescence in amorphous  $\text{SrTiO}_3$  – the influence of acceptor-type dopants. *Appl. Phys. A*, v. 74, p. 1-4, 2002.

27 LANCIOTTI, JR., F.; PIZANI, P. S.; CAMPOS, C. E. M.; LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; CARRENO, N. L. V.; LONGO, E. Amorphization and grain size effect on milled  $\text{PbTiO}_3$  studied by Raman scattering and visible photoluminescence emission. *Appl. Phys. A*, v. 74, p. 787-789, 2002.

28 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 photoluminescent material. *Appl. Phys. A*, v. 74, p. 529, 2002.

29 PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; LAZARO, S. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, JR. F. The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in  $\text{CaTiO}_3$ . *Matt. Chem. Phys.*, v. 78, p. 227, 2002.

30 PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; LAZARO, S. R.; MAGNANI, R.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, JR. F. Theoretical and experimental study on the photoluminescence in  $\text{BaTiO}_3$  amorphous thin films prepared by the chemical route. *J. Lumin.*, v. 104, p. 175-185, 2003.

- 31 PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PONTES, F. M.; MAGNANI, R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI T. M.; LANCIOTTI, JR. F. The role of defect states in the creation of photoluminescence in  $\text{SrTiO}_3$ . *Appl. Phys. A.*, v. 77, p. 81-85, 2003.
- 32 KANG, S. J.; CHANF, D. M.; YOON, Y. S. Fatigue and dielectric properties of the (Pb, La) $\text{TiO}_3$  thin films with various La concentrations. *Thin Solid Films.*, v. 373, p. 53-59, 2000.
- 33 CANHAM, L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.*, v. 57, p. 1046, 1990.
- 34 LANCIOTTI JR., F. *Contribuições ao estudo de sólidos desordenados por espectroscopia óptica*. 2001. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.
- 35 REBANE, K. K. *Impurity spectra of solids*. New York: Plenum Press, 1970.
- 36 PINHEIRO, C. D. *Estudo mecânico-quântico de compostos com propriedades luminescentes*. 2002. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
- 37 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 3,330.697, 11 July 1967.
- 38 ARI- GUR, P.; BENGUIGUI, L. X-ray study of the PZT solid solutions near the morphotropic phase transition. *Solid State Commun.*, v. 15, n.6, p. 1077-79, 1974.
- 39 BRANKOVIC, Z.; BRANKOVIC, G.; JOVALEKIC, C.; MANIETTE, Y.; CILENSE, M.; VARELA, J. A. Mechanochemical synthesis of PZT powders. *Mat. Science Eng.*, v. A345, p. 243, 2003.

- 40 NETZSCH. *Technishes handbuch*: instrument manual. [Sl., 1999]. 19 p.
- 41 WENDLANT, W. W. *Thernal methods of analysis*. 2nd ed. New York: Jonh Wiley & Sons, 1974. 504 p. (Chemical analysis).
- 42 NAKAMOTO, K. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordinate compounds*. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1986. 484 p.
- 43 MARADUDIN, A. A.; MILLS, D. L. Scattering and absorption of electromagnetic radiation by a semi-infinite medium in the presence of surface roughness. *Phys. Rev. B.*, v. 11, p. 1392-1415, 1975.
- 44 CULLITY, B. D. *Elements of x-ray diffraction*. 2nd ed. New York: Addison – Wesley, 1978. 555 p.
- 45 YOUNG, R. A.; WILES, D. B. Profile shape functions in Rietveld refinements. *J. Appl. Crystallogr.*, v. 15, p. 430-438, 1995.
- 46 SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. *Fundamentals of analytical chemistry*. 6th ed. New York: Saunders College Publishing, 1992. 700 p.
- 47 BRUNAUER, S.; DEWING, L. S.; DEMING, E. D.; TELLER, E. On a theory of the van der waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 62, p. 1723-1732, 1940.
- 48 MILANEZ, K. D. *Measurement of photoluminescence*. New York: Academic Press, 1982.
- 49 BLASSE, G.; BRIL, A. Characteristic luminescence. *Philips Tech. Rev.*, v. 31, n. 10, p. 303-332, 1970.

- 50 GARLICK, G. F. *Luminescent materials*. Oxford: Oxford University Press, 1949.
- 51 LUMB, M. D. *Luminescence spectroscopy*. London: Academic Press, 1978.
- 52 GOLDBERG, P. *Luminescence of inorganics solids*. New York: Academic Press, 1966.
- 53 BLASSE, G. *Luminescence materials*. Berlin: Springer – Verlag, 1994.
- 54 REISFELD, R. Radiative and non-radiative transitions of rare-earth ions in glasses. *Struct. Bonding*, v. 22, p. 123-174, 1975.
- 55 DEMAS, J. N. *Excited state lifetime measurements*. New York: Academic Press 1983.
- 56 LEVENSPIEL, O. *Chemical reaction engineering*. 3th ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.
- 57 RESENDE, S. M. *A física de materiais e dispositivos eletrônicos*. Recife: Ed. Universitária da UFPE, 1996.
- 58 BAR-LEV. *Semiconductors and electronic devices*. New Jersey: Prentice-Hall 1984 apud RESENDE, S. M. *A física de materiais e dispositivos eletrônicos*. Recife: Ed. Universitária da UFPE, 1996.
- 59 HUMEL, R. E. *Electronic properties of materials*. Berlin: Springer-Verlag 1985 apud RESENDE, S. M. *A física de materiais e dispositivos eletrônicos*. Recife: Ed. Universitária da UFPE, 1996.
- 60 SZE, S. M. *Physics of semiconductor devices*. New York: J. Wiley, 1981.
- 61 YANG, E. S. *Fundamentals of semiconductor devices*. New York: McGraw-Hill, 1978.

- 62 WOOD, D. *Optoelectronic semiconductor devices*. New York: Prentice-Hall, 1994.
- 63 ROUNDHILL, D. M.; FACKLER, J. P. Jr. (Ed.). *Optoelectronic properties of inorganic compounds*. New York: Plenum Press, 1999.
- 64 GUREVICH, Yu. Ya.; PLESKOV, Yu. V. *Semiconductor photoelectrochemistry*. New York, 1986.
- 65 WOOD, D. L.; TAUC. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *J. Phys. Rev. B*, v. 5, p. 3144, 1972.
- 66 KUBELKA, P.; MUNK, F. Z. *Technical Phys.*, v. 12, p. 593, 1931 apud JANATA, J. *Principles of chemical sensors*. New York: Plenum Press, 1990.
- 67 JANATA, J. *Principles of chemical sensors*. New York: Plenum Press, 1990.
- 68 SHACKERFORD, J. F. *Introduction to materials science for engineers*. 3rd ed. Oxford: Macmillan, 1992.
- 69 HENCH, L. L.; WEST, J. K. *Principles of electronic ceramics*. New York: Wiley Interscience, 1990. 546 p.
- 70 GALASSO, F. S. *Structure and properties of inorganic solids*. Oxford: Pergamon Press, 1970.
- 71 JAFFE, B. C. *Piezoelectrics ceramics*. London: Academic Press, 1971. 317 p.
- 72 WOODWARD, P. M. Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations. *Acta Cryst*, v. 53, p. 32, 1997.
- 73 FRISCH, M. J. et al. *Gaussian98: revision. A.6*. Gaussian, 1998. Software.

74 FOSTER, J. P.; WEINHOLD, F. Natural hybrid orbitals. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 102, n. 24, p. 7211, 1980.

75 REED, A. E.; CURTISS, L. A.; WEINHOLD, F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chem Rev.*, v. 88, n. 6, p. 899, 1988.

76 DOBROVOL'SKII, Y. A.; KRUPNOV, B. V.; ZYUBINA, T. S. Simulation of carbon dioxide chemisorption at the surface of an oxide electrode. *Russ J. Electrochem*, v. 29, p. 1313, 1993.

77 LEONELLI, R.; BREDNER, J. L. Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate. *Phys. Rev. B.*, v. 33, n. 12, p. 8649, 1986.

78 CURIE, D.; BARTOLO, D. *In optical properties of ions in solids*. New York: Plenum Press, 1975 apud LEONELLI, R.; BREDNER, J. L. Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate. *Phys. Rev. B.*, v. 33, n. 12, p. 8649, 1986.