

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

INSTITUTO DE QUÍMICA - CAMPUS DE ARARAQUARA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**OTIMIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DE
NANOESTRUTURAS PREPARADAS VIA SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA
POR MICRO-ONDAS**

GUILHERMINA FERREIRA TEIXEIRA

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Zaghete Bertochi

Araraquara- SP
2011

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

INSTITUTO DE QUÍMICA - CAMPUS DE ARARAQUARA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**OTIMIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DE
NANOESTRUTURAS PREPARADAS VIA SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA
POR MICRO-ONDAS**

GUILHERMINA FERREIRA TEIXEIRA

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de Araraquara,
como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em
Química, Área de concentração: Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Zaghete Bertochi

Araraquara- SP
2011

FICHA CATALOGRÁFICA

T266o	Teixeira, Guilhermina Ferreira Otimização das propriedades fotoluminescentes de nanoestruturas preparadas via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas / Guilhermina Ferreira Teixeira. - Araraquara: [s.n], 2011 85 f. : il. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Maria Aparecida Zaghete Bertochi 1. Fotoluminescência. 2. Micro-ondas. 3. Síntese. 4. PZT. I. Título.
-------	---

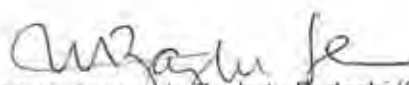
Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

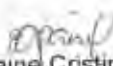
GUILHERMINA FERREIRATEIXEIRA

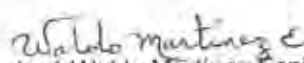
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 18 de fevereiro de 2011.

BANCA EXAMINADORA


Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Zaghete Bertochi (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara


Dr^a. Elaine Cristina Paris
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, São Carlos


Prof. Dr. José Waldo Martínez Espinosa
Universidade Federal de Goiás – UFG, Catalão - GO

DADOS CURRICULARES

GUILHERMINA FERREIRA TEIXEIRA

1. DADOS PESSOAIS

1.1 Nascimento: 06/03/1984

1.2 Nacionalidade: Brasileira

1.3 Naturalidade: Ibitinga, SP

1.4 Estado Civil: Solteira

1.5 Filiação: Nelson Teixeira e Ana Geralde Ferreira Teixeira

1.6 Profissão: Estudante

1.7 Documento de Identidade: 44.166.807-0

1.8 Cadastro de Pessoa Física: 325. 518. 968- 35

1.9 Endereço: Avenida Luis Vaz de Camões, 1148- Casa 1, Quitandinha, Araraquara

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 Graduação:

Curso de Licenciatura em Química, concluído em janeiro de 2009, no Instituto de Química- Araraquara- UNESP.

2.2 Mestrado:

Mestrado em Química, concluído em 18 de fevereiro de 2011, no Instituto de Química- Araraquara- UNESP.

3. APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS EM EVENTOS

3.1. ZAGHETE, M. A.; TEIXEIRA, G. F.; GASPAROTO, G.; VARELA, J. A. Photoluminescence of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ with addition of PVA synthesized by microwave assisted hydrothermal method. In: MRS FALL MEETING, 2009, Boston,. *Abstract...* Boston: MATERIALS RESEARCH SOCIETY, 2009. p. 147.

3.2. TEIXEIRA, G.F.; GASPAROTTO, G.; SANTOS, N.A.; ZAGHETE, M.A.; VARELA, J.A.; LONGO, E. Microwave hidrothermal synthesis and characterization of PZT 52/48 powders. In: INTERNATIONAL LATIN AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY, 7, 2009, Atibaia. *Abstracts...* Atibaia: METALLUM, 2009. p. 43.

3.3. TEIXEIRA, G.F.; SANTOS, N. A.; GASPAROTTO, G.; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J.A. Hydrothermal Microwave synthesis of PZT 52/48 powders with addition of PVA. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS (ICAM), 11, 2009, Rio de Janeiro, *Abstracts...* Rio de Janeiro, p. 209.

3.4. TEIXEIRA, G. F.; COSTA, M. G. S.; ZAGHETE, M. A.. LONGO, E.; VARELA, J. A. Crystalline SrTiO_3 nanoparticles obtained by Hydrothermal Microwave Synthesis. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS (ICAM), 11, Rio de Janeiro, 2009. *Abstracts...* Rio de Janeiro, p. 210.

3.5. TEIXEIRA, G. F.; GASPAROTTO, G.; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J. A. Otimização do processamento para obtenção de PZT via síntese hidrotérmica assistida por microondas. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 32, 2009, Fortaleza. *Anais...* Fortaleza: ALDATECH soluções para eventos, 2009. 1CD.

3.6. TEIXEIRA, G. F.; GASPAROTTO, G.; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J. A. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS DE PZT 52/48 de concentração $0,31\text{molL}^{-1}$ obtidos via síntese hidrotérmica assistida por microondas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 53, 2009, Guarujá, *Anais...*São Paulo: ABC , p. 35.

3.7. TEIXEIRA, G. F.; MOURA FILHO, F.; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Effects of templates on morphology and properties of lead zirconate titanate ceramics. In: ENCONTRO ANUAL DA SBPMat, 6, 2008, Guarujá. *Anais...* Guarujá: SBPMat, 2008. 1 CD.

3.8. TEIXEIRA, G. F.; GASPAROTTO, G.; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Lead zirconate titanate (PZT) perovskite synthesized by microwave hydrothermal method, In: ENCONTRO ANUAL DA SBPMat, 6, 2008, Guarujá. *Anais...* Guarujá: SBPMat, 2008. 1 CD.

3.9. TEIXEIRA, G. F.; GASPAROTTO, G.; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Fotoluminescência do $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ obtido via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 20, 2008, São José dos Campos. *Resumos...* São José dos Campos: Universidade Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2008. 1CD.

3.10. TEIXEIRA, G. F.; SAVU, R.; ZAGHETE, M. A. Influência do tempo e da concentração molaar na síntese hidrotérmica de titanato zirconato de chumbo (PZT), In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 19, 2007, Presidente Prudente. *Resumos...* Presidente Prudente: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2007, 1 CD.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Ana e Nelson,
A minha irmã Anay e seu marido Nilson,
Ao meu irmão Nelson e sua esposa Marize,
A minha sobrinha Clara Isa.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e por todas as graças alcançadas.

Aos meus pais, Ana e Nelson e meus irmãos Anay e Nelsinho pelo apoio e incentivo nos estudos e em todos os momentos de minha vida, contribuindo para meu crescimento.

A minha “sobrinha-irmã” Clara Isa, por me deixar ser sua irmã mais velha, tornando os dias dos últimos nove anos mais felizes.

Aos meus cunhados Nilson e Marize pelo carinho e amizade.

A Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Zaghete, pela orientação neste trabalho e confiança depositada em mim.

Ao Prof^o. Dr^o. Elson Longo pelo apoio dado no decorrer da pesquisa.

A Elaine Cristina Paris pelas medidas de fotoluminescência e ajuda na discussão dos resultados.

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

Aos amigos e amigas do LIEC/Araraquara: Gisele Gasparotto, Cibeles, Gisane, Glenda, Sílvia e Tarek.

Aos amigos de graduação que estão presentes até os dias de hoje.

A Luiza Teruko e a D. Maria, pela amizade e ajuda muitas vezes concedida.

E aos professores do Instituto de química da Unesp Araraquara.

A partir de hoje

A partir de hoje,
Olharei as coisas com amor e renascerei...
Amarei o sol,
pois aquece meu corpo...
No entanto,
amarei a chuva,
pois purifica o meu espírito...
Amarei a luz,
pois me mostra o caminho...
Amarei também a escuridão,
pois me faz ver as estrelas...
Receberei a felicidade,
que engrandece meu coração,
mas tolerarei a tristeza,
pois abre minha alma...
Receberei as recompensas
pois elas me pertencem,
mas também aceitarei de bom grado
os obstáculos,
pois eles são os meus desafios...
A partir de hoje,
Olharei as coisas com amor e renascerei...
(Autor Desconhecido)

RESUMO

Neste trabalho foram obtidos pós de Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) com razão Zr/Ti igual 52/48 puro com diferentes concentrações de precursor ($0,31 \text{ molL}^{-1}$, $0,16 \text{ molL}^{-1}$ e $0,08 \text{ molL}^{-1}$) e pós com adição de Álcool Polivinílico (PVA) que atua como agente de cristalização. Para a preparação dos pós foi utilizada a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, este método dentre outras vantagens permite obter materiais cristalinos em menores tempos de síntese a baixas temperaturas. Os pós de PZT puro e com PVA foram obtidos em diferentes tempos de síntese a temperatura de 180°C . As amostras foram caracterizadas por Difratometria de Raios X (DRX), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução (MEV-FEG), Espectroscopia de Fotoluminescência (FL) e Espectroscopia na região do Ultra-Violeta Visível (UV-Vis). Os resultados de DRX indicaram a obtenção de PZT puro e PZT/PVA com estrutura cristalina tetragonal e romboédrica à partir de 1 hora de síntese, independente da concentração dos precursores. As partículas possuem forma semelhante a cubos ou folhas que formam mesoestruturas para PZT puro e PZT/PVA. O *band gap* de energia calculado à partir dos dados de UV-Vis indicaram valores no intervalo de 2,7 eV a 3,1 eV. As bandas de emissão fotoluminescente seguem o modelo da banda larga com máximo de emissão predominante na região verde do espectro eletromagnético.

Palavras-chave: PZT, síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, Fotoluminescência, agente de cristalização.

ABSTRACT

Pure powders of Lead Zirconate Titanate (PZT) with ratio Zr/Ti equal 52/48 with different concentrations of precursor (0.31 mol L^{-1} , 0.16 mol L^{-1} and 0.08 mol L^{-1}) and PZT powders with addition of Polyvinyl Alcohol (PVA) which acts as an agent of crystallization was obtained using hydrothermal synthesis assisted by microwaves. Among other advantages this method allows to obtain crystalline materials synthesis time decreases and low temperatures. The powders of pure PZT and PZT/PVA were obtained by different times of the synthesis at temperature 180°C . The samples were submitted to characterizations by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy high resolution (SEM-FEG), photoluminescence spectroscopy (PL), Ultra-Violet Visible (UV-Vis) spectroscopy. The XRD results indicate that pure PZT and PZT/PVA present a tetragonal and rhombohedral structure since one hour of synthesis, independent of precursors concentration. The shape of particles resembles cubes or sheets that form mesostructure for pure PZT and PZT/PVA. The band gap energy calculated from UV-Vis data indicated values in the range of 2.7 eV to 3.1 eV. The photoluminescent emission bands follow the model of broadband with maximum emission predominant in the green region of the electromagnetic spectrum.

Keywords: PZT, hydrothermal synthesis assisted by microwave, Photoluminescence, crystallization agent

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1: Estrutura do tipo perovskita (ABO_3)	14
Figura 2: Representação dos processos de excitação e emissão para um material hipotético, com esquematização dos níveis de energia.	17
Figura 3: Espectro eletromagnético	18
Figura 4: Modelo banda larga: (a) antes da excitação, (b) excitação e formação dos éxcitons auto aprisionados, (c) após a excitação e recombinação do par elétron-buraco.	19
Figura 5: Diferentes estruturas cristalinas apresentadas pelo PZT, acima e abaixo da temperatura de Curie.	21
Figura 6: Diagrama de fases da solução sólida: $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$	22
Figura 7: Representação do espectro eletromagnético relacionando as micro-ondas.	25
Figura 8: Representação esquemática de uma onda eletromagnética, onde λ = comprimento de onda, $\mathcal{E}$ = campo elétrico e H = campo magnético.	25
Figura 9: Fluxograma do Procedimento Experimental.....	31
Figura 10: Difratoograma de raios X para os pós de PZT $0,31 \text{ mol.L}^{-1}$ obtidos via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas a 180°C por tempos de 2 a 16 minutos.	35
Figura 11: Difratoograma de raios X para os pós de PZT $0,31 \text{ mol.L}^{-1}$ sintetizados via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas a 180°C por tempos de 30 minutos a 24 horas.....	35
Figura 12: Difratoograma de raios X para os pós de PZT $0,16 \text{ mol.L}^{-1}$ sintetizados via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas a 180°C por tempos de 30 minutos até 8 horas.	36
Figura 13: Difratoograma de raios X para os pós de PZT $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ sintetizados via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas a 180°C por tempos de 1 hora até 8 horas.	36
Figura 14: Difratoogramas de raios X para os pós de PZT obtidos por Sing: (a) $x= 0,515$, (b) $x= 0,520$, (c) $x= 0,525$, (d) $x= 0,530$. Em (c) é possível notar a coexistência de fases.....	38
Figura 15: Espectro Raman obtidos para os pós de PZT $0,16 \text{ mol.L}^{-1}$ sintetizados em diferentes tempos.....	40
Figura 16: Espectro Raman obtidos para os pós de PZT $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ sintetizados em diferentes tempos.	40
Figura 17: Espectro Raman obtidos para os pós de PZT $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ sintetizados em diferentes tempos.	41

Figura 18: Espectros de fotoluminescência obtido a temperatura ambiente para os pós de PZT 0,31 mol.L ⁻¹ sintetizados de 2 minutos a 24 horas, utilizando comprimento de onda de excitação igual a 350 nm.	44
Figura 19: Espectro de fotoluminescência obtido a temperatura ambiente para os pós de PZT 0,16 mol.L ⁻¹ sintetizados de 30 minutos a 8 horas, utilizando comprimento de onda de excitação igual a 350 nm.	45
Figura 20: Espectro de fotoluminescência obtido a temperatura ambiente para os pós de PZT 0,08 mol.L ⁻¹ sintetizados de 1 até 8 horas, utilizando comprimento de onda de excitação igual a 350 nm.	45
Figura 21: Decomposição das bandas de fotoluminescência dos pós de PZT 0,31 mol L ⁻¹ obtidos com 30 minutos a 4 horas de síntese.	47
Figura 22: Decomposição das bandas de fotoluminescência dos pós de PZT 0,31 mol L ⁻¹ obtidos com 6 horas até 24 horas de síntese.	48
Figura 23: Decomposição das bandas de fotoluminescência dos pós de PZT 0,16 mol L ⁻¹ obtidos de 30 minutos a 6 horas de síntese.....	49
Figura 24: Decomposição da banda de fotoluminescência do pó de PZT 0,16 mol L ⁻¹ obtido com 8 horas de síntese.	50
Figura 25: Decomposição das bandas de fotoluminescência dos pós de PZT 0,08 mol L ⁻¹ obtidos de 1 hora até 4 horas de síntese.	50
Figura 26: Decomposição das bandas de fotoluminescência dos pós de PZT 0,08 mol L ⁻¹ obtidos de 6 hora até 8 horas de síntese.	51
Figura 27: Esquematização dos processos envolvidos no Modelo da Banda Larga.	54
Figura 28: Espectros de absorção na região do UV-visível obtidos para os pós de PZT 0,31 mol.L ⁻¹ obtidos pelos tempos de 30 minutos até 4 horas de síntese.	55
Figura 29: Espectros de absorção na região do UV-visível obtidos para os pós de PZT 0,31 mol.L ⁻¹ obtidos pelos tempos de 6 horas até 24 horas de síntese.	56
Figura 30: Espectros de absorção na região do UV-visível obtidos para os pós de PZT 0,16 mol.L ⁻¹ obtidos pelos tempos de 30 minutos até 8 horas de síntese.	57
Figura 31: Espectros de absorção na região do UV-visível obtidos para os pós de PZT 0,08 mol.L ⁻¹ obtidos pelos tempos de 1 hora até 8 horas de síntese.	58
Figura 32: Relação entre o <i>band gap</i> e o tempo de síntese para os pós de PZT sintetizados partindo de diferentes concentrações de precursor.	59
Figura 33: Fotomicrografias obtidas por meio de MEV-FEG dos pós de PZT de concentração 0,31 mol L ⁻¹ , pelos tempo de 30 minutos a 8 horas de síntese.	62

Figura 34: Fotomicrografias obtidas por meio de MEV-FEG dos pós de PZT de concentração $0,31 \text{ mol L}^{-1}$, pelos tempo de 12 horas a 24 horas de síntese	63
Figura 35: Fotomicrografias obtidas por meio de MEV-FEG dos pós de PZT de concentração $0,16 \text{ mol L}^{-1}$, pelos tempo de 30 minutos até 8 horas de síntese.	64
Figura 36: Fotomicrografias obtidas por meio de MEV-FEG dos pós de PZT de concentração $0,08 \text{ mol L}^{-1}$, pelos tempo de 1 hora até 8 horas de síntese.	66
Figura 37: Mecanismo de crescimento das partículas de PZT, segundo o processo de dissolução-cristalização.....	67
Figura 38: Fluxograma do Procedimento Experimental para a síntese de pós de PZT utilizando agente de cristalização (PVA).	69
Figura 39: Difratoograma de raios X para os pós de PZT sintetizados com o auxílio de PVA como template.	70
Figura 40: Fotomicrografias obtidas por meio de MEV-FEG dos pós de PZT com PVA.....	71
Figura 41: Espectros de absorção na região do UV-visível obtidos para os pós de PZT sintetizados com o auxílio de PVA.	72
Figura 42: Relação entre o <i>band gap</i> e o tempo de síntese para os pós de PZT com PVA. ..	72
Figura 43: Espectro de fotoluminescência para os pós de PZT sintetizados com o auxílio de PVA.	73
Figure 44: Decomposição das bandas de fotoluminescência obtidas para os pós de PZT com PVA.	74

ÍNDICE DE TABELAS.

Tabela 1: Síntese de materiais utilizando a síntese hidrotérmica convencional e a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas.	28
Tabela 2: Tempo de realização da síntese hidrotérmica assistida por micro- ondas para as diferentes concentrações de precursores.	31
Tabela 3: Modos ativos no Raman para os pós de PZT obtidos pela síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas.	41

SUMÁRIO

1. Introdução	13
2. Luminescência	16
3. Titanato Zirconato de Chumbo (PZT)	21
4. Síntese Hidrotérmica Assistida por micro-ondas	25
5. Objetivos	29
6. Procedimento Experimental	30
6.1. Obtenção de pós de PZT com diferentes concentrações usando a Síntese Hidrotérmica Assistida por Micro-ondas	30
6.2. Técnicas de Caracterizações	32
6.2.1. <i>Difração de raios X (DRX)</i>	32
6.2.2. <i>Espectroscopia Raman</i>	32
6.2.3. <i>Espectroscopia de Fotoluminescência</i>	32
6.2.4. <i>Espectroscopia de Absorção na Região do Ultra-violeta Visível (UV-vis)</i>	33
6.2.5. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG)</i>	33
7. Resultados e Discussão	34
7.1. Difração de Raios X (DRX)	34
7.2. Espectroscopia Raman	39
7.3. Espectroscopia de Fotoluminescência	43
7.4. Espectroscopia de Absorção na Região do Ultra-violeta Visível (UV-vis)	55
7.5. Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG)	61
8. Síntese de pós de PZT utilizando agente de cristalização	68
9. Conclusões	76
10. Pesquisas Futuras	77
REFERÊNCIAS	78

1. Introdução

Materiais elétricos com propriedades ópticas ativas podem ser utilizados em dispositivos como filtros de rádio e comunicação, transdutores para diagnóstico médico, filmes finos capacitores, válvula de luz eletroóptica, entre outros.⁽¹⁾

Materiais que apresentam tais funções são os materiais semicondutores que caracterizam-se por apresentarem banda de valência (BV) e banda de condução (BC) separadas por um salto relativamente pequeno no valor de energia. À temperatura ambiente, devido à pequena variação no valor de energia, o número de elétrons na banda de valência é apreciável, embora menor que o número de elétrons livres em metais. A absorção de luz pelos materiais semicondutores causa a excitação dos elétrons que estão na banda de valência deslocando-os para a banda de condução criando assim buracos carregados positivamente na banda de valência e elétrons na banda de condução. A recombinação elétron–buraco ocasiona a emissão de luz, e, quando o processo de excitação é feito pela absorção de fótons, tem-se o que se chamam dispositivos optoeletrônicos.⁽²⁾

A fim de desenvolver novos dispositivos que possam ter essas aplicações tecnológicas, diversos materiais combinam as propriedades elétricas, como piezoeletricidade, com as propriedades ópticas como a fotoluminescência. Tais materiais são conhecidos como piezofotônicos.⁽³⁾

O efeito piezolétrico ocorre em materiais que não possuem centro de simetria e é descrito como uma relação linear entre a deformação mecânica e a densidade de carga da polarização resultante na estrutura cristalina ou com a tensão mecânica sofrida através da aplicação de um campo elétrico no material. O efeito fotônico origina-se do estudo da luz em forma quantizada ou na forma de fótons. O efeito piezofotônico deve-se à deformação causada pela pressão da onda eletromagnética da luz na estrutura cristalina de certos materiais e assemelha-se ao efeito piezoelétrico. Nos materiais piezofotônicos a transferência de energia envolve a estrutura cristalina do material piroelétrico para possibilitar a conversão da energia mecânica da onda eletromagnética da luz em energia elétrica que é recebida pelos elétrons da banda de valência do material e causa a excitação de elétrons que no decaimento, emitem luz em diferentes frequências. Esta luz emitida pode deformar mecanicamente o material e recomeçar o processo, isto faz com que o efeito piezofotônico torne-se mais complexo por relacionar dois tipos de energia, a energia mecânica (onda eletromagnética), e a energia de quantum (energia emitida pelo decaimento ou absorvida na excitação). Uma das aplicações deste fenômeno é a cromoterapia.⁽⁴⁾

Essas propriedades podem ser encontradas em materiais com estrutura cristalina do tipo perovskita com fórmula química ABO_3 , sendo A um cátion metálico, geralmente mono, di ou trivalente (como Pb, Sr ou Ba), localizados nos vértices da célula unitária, B são cátions tri, tetra ou pentavalente (como Ti, Zr, W, Nb), que localizam-se no centro da célula unitária e O são os ânions oxigênio (O^{2-}), que geralmente são encontrados nas faces da célula, conforme ilustrado na Figura 1.

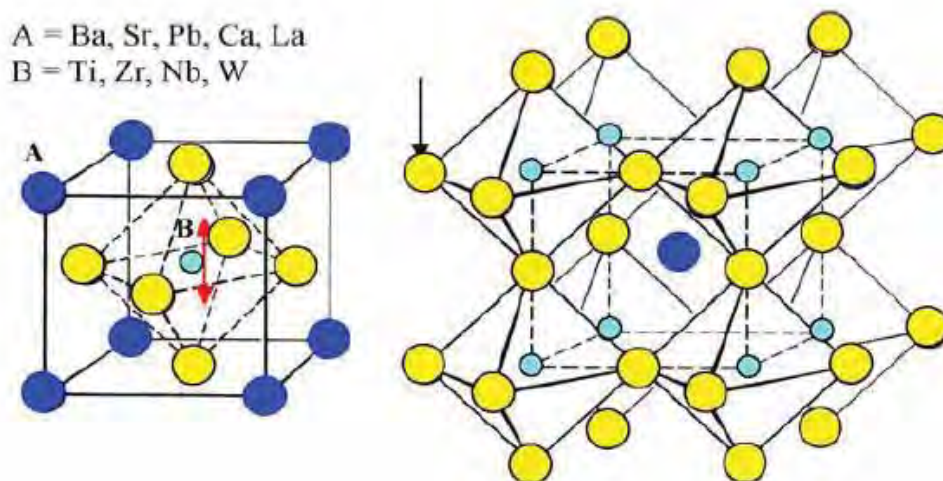


Figura 1: Estrutura do tipo perovskita (ABO_3). (5)

Os íons oxigênio originam um empacotamento denso formando octaédros de coordenação BO_6 ligados pelos vértices, enquanto os cátions A estão coordenados a doze íons oxigênio.

O desempenho desses materiais está diretamente ligado ao processo de obtenção, sendo que propriedades físicas e químicas como estequiometria, pureza, homogeneidade, tamanho e forma das partículas, devem ser observadas para a escolha do método de síntese. Atualmente a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas tem sido usada, como um método alternativo eficaz, para a obtenção desses materiais, pois a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas permite obter materiais cristalinos usando tempo de poucos minutos e baixas temperaturas, sendo possível obter produtos com alta pureza, diferentes morfologias, tamanho e boa cristalinidade. ⁽⁶⁾

Dentre os materiais que relacionam propriedades elétricas e ópticas, temos a solução sólida conhecida pela sigla PZT (titanato zirconato de chumbo). Na literatura, existem vários trabalhos envolvendo fotoluminescência de PZT obtidos através do método dos precursores poliméricos ou pela síntese hidrotérmica convencional, porém não há relatos de trabalhos envolvendo a fotoluminescência em PZT obtidos através da síntese hidrotérmica assistida por

micro-ondas, motivando assim a escolha do material e o método de síntese para o desenvolvimento deste trabalho.^(7,8)

Com objetivo de embasar os resultados observados para o PZT obtido neste trabalho, serão apresentados fundamentos teóricos de fotoluminescência medida à temperatura ambiente em semicondutores cerâmicos.

2. Luminescência

Dentre as inúmeras aplicações dos materiais luminescentes pode-se destacar seu emprego em tubos catódicos de televisores, computadores, equipamentos médicos, lâmpadas fluorescentes e na área criminalística (identificação de manchas de sangue) entre outras.

O termo luminescência é utilizado como uma generalização do fenômeno, pois existem vários tipos de luminescência diferindo-se pela energia utilizada para a excitação ⁽⁹⁾, sendo eles:

- Eletroluminescência ou Galvanoluminescência: o processo de excitação ocorre através da energia proveniente da aplicação de uma tensão elétrica;
- Quimiluminescência: a excitação de elétrons acontece através da energia oriunda de reações químicas;
- Bioluminescência: Quimiluminescência gerada por mecanismo biológico;
- Triboluminescência: a excitação ocorre pela influência da energia mecânica exercida sobre um sólido;
- Catodoluminescência: ocorre por um feixe de elétrons de alta energia ou de raios catódico;
- Termoluminescência: a excitação é estimulada por aquecimento;
- Fotoluminescência: o processo de excitação ocorre por meio de fótons, cujos comprimentos de onda estão localizados na região do visível ou ultravioleta do espectro eletromagnético.

Dentre os tipos citados de luminescência, a fotoluminescência vem despertando grande interesse por abranger tanto a fluorescência como a fosforescência. Na fluorescência a energia responsável pela transição eletrônica não envolve a mudança de spin eletrônico (estado singleto) assim, resultando em curto tempo de vida (10^{-5} a 10^{-8} segundos). Em contrapartida, uma mudança de spin eletrônico (estado tripleto) acompanha as emissões fosforescentes, as quais apresentam um maior tempo de decaimento ou tempo de vida (10^{-4} segundos), ⁽¹⁰⁾

Figura 2.

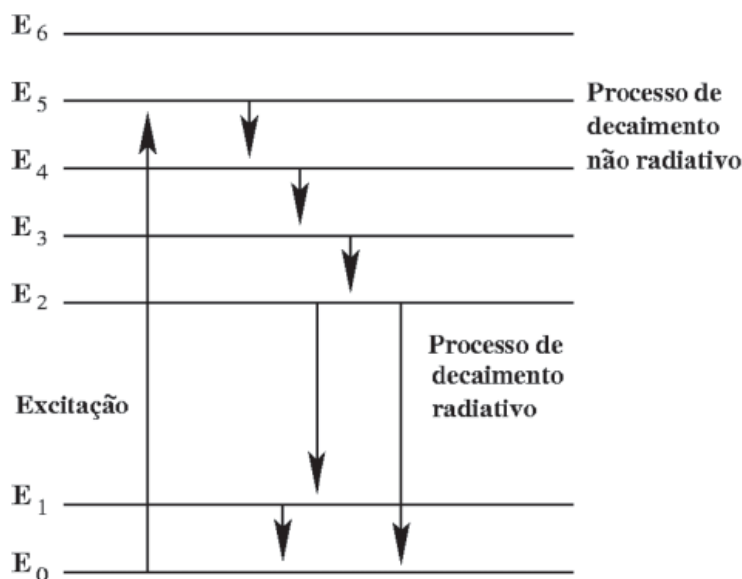


Figura 2: Representação dos processos de excitação e emissão para um material hipotético, com esquematização dos níveis de energia. ⁽¹¹⁾

Na Figura 2, E_0 corresponde à energia do estado fundamental e os níveis de energia de E_1 a E_5 representam os estados excitados. À baixas temperaturas, na ausência de energia de excitação, apenas o nível E_0 é ocupado. Após a excitação, os elétrons passam para o nível E_5 . Os intervalos de energia entre os níveis adjacentes de E_2 ao E_5 são pequenos, enquanto que o intervalo entre E_2 e E_1 é grande. Quando ocorrer o decaimento de elétrons do estado E_5 , nível de maior energia para o E_4 , nível adjacente mais próximo, de energia menor ocorrerá um processo de decaimento não-radiativo em que a energia será dissipada na forma de vibração e/ou aquecimento da rede cristalina do material. O decaimento não radiativo pode ser visto na Figura 2 entre os níveis E_4 para E_3 e E_3 para E_2 . Quando ocorre o decaimento radiativo tem-se uma grande variação de energia entre o estado excitado e o estado de menor energia, para que haja a ocorrência da emissão de um fóton. O processo pode ser visto entre os níveis E_2 para E_1 e E_2 para E_0 . ⁽¹¹⁾

George Gabriel Stokes introduziu uma lei sugerindo que a emissão luminescente sempre ocorre num comprimento de onda maior que o comprimento de onda absorvido (excitação) ⁽¹²⁾. Nassau ⁽¹³⁾ defendeu o conceito que, a luminescência é um fenômeno de emissão de luz que ocorre quando um fóton de energia é absorvido e um fóton de menor energia é emitido e o excesso de energia absorvida pelo sólido resulta em energia vibracional da rede (Processo Stokes).

A emissão luminescente na região visível do espectro eletromagnético, Figura 3, compreende uma faixa que vai de 380 nm a 750 nm, mas alguns materiais podem apresentar emissão abaixo ou acima dessa faixa do espectro. Para comprimentos de onda acima de 750

nm a região atingida é a do infravermelho (IV), e abaixo de 380 nm, localiza-se a região do ultra violeta (UV).⁽¹⁴⁾

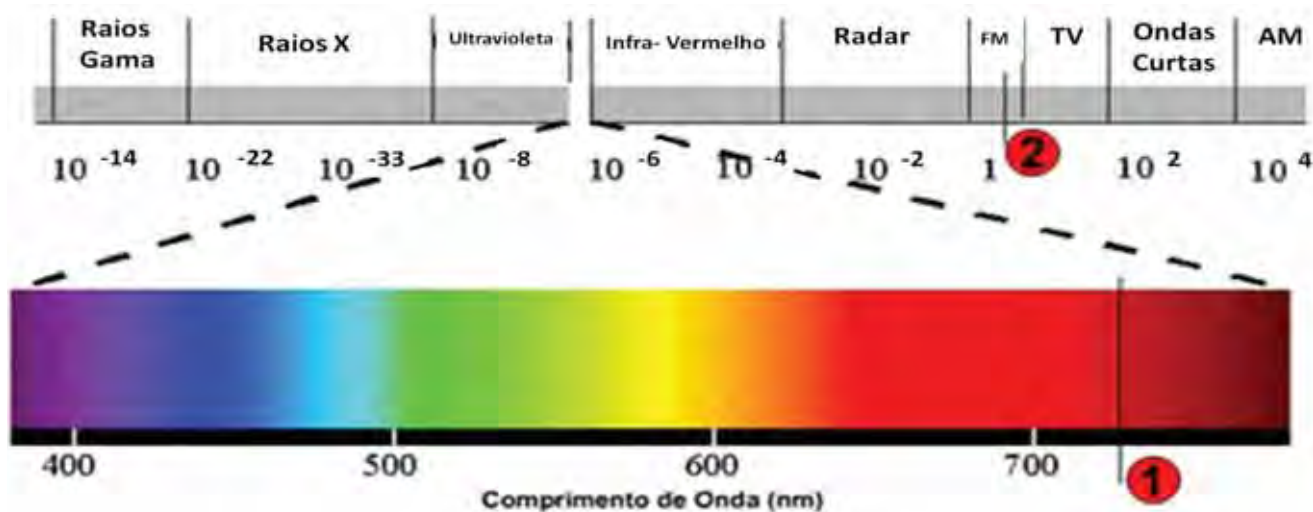


Figura 3: Espectro eletromagnético.⁽¹⁵⁾

Com o desenvolvimento da tecnologia aumentou o interesse em estudar compostos com propriedades ópticas mais eficientes, assim sendo, justifica-se o estudo de propriedades fotoluminescentes de sistemas contendo metais de transição com alto número de oxidação, coordenados tetraédricamente ou octaédricamente com átomos de oxigênio, chamados também de complexos d^0 , pois não possuem elétrons ocupando os orbitais d , generalizados de $(MOn)^{p-}$. Blasse e Grabmaier^(16, 17) foram os primeiros a contribuir para o estudo desse tipo de material. Estes Compostos apresentam os orbitais $2p$ do Oxigênio preenchidos e os orbitais d vazios tornando possíveis as transições eletrônicas dos orbitais $2p$ para orbitais d^0 . Muitos titanatos $[(TiO_4)^{4-}, (TiO_6)^{8-}]$ apresentam propriedades fotoluminescentes devido a essas transições eletrônicas. Na literatura encontram-se várias publicações relacionando propriedades fotoluminescentes de materiais cristalinos com *clusters* metal-oxigênio com diferentes números de oxigênios coordenados.^(18, 19, 20)

Em materiais semicondutores a fotoluminescência origina-se da transição eletrônica entre a Banda de Valência (BV) e a Banda de Condução (BC), pois a variação de energia entre as bandas é da ordem de 3eV. Em isolantes, a emissão deve-se a presença de dopantes, como íons de metais de transição ou terra rara inseridos no material, originando uma linha fina de emissão, com comprimento de onda característico da emissão de cada metal ou terra rara.⁽²¹⁾

Um novo modelo foi proposto para a emissão fotoluminescente à temperatura ambiente em materiais semicondutores, conhecido como **Modelo da Banda Larga**. De acordo com esse modelo existem estados intermediários, localizados dentro do *band gap*, ligados a defeitos

pontuais tais como vacâncias de oxigênio geradas pela variação do estado de oxidação dos metais formadores de rede, *clusters* do material desestruturado a curta distância. Esses subníveis, chamados de estados intermediários, localizam-se acima da banda de valência e abaixo da banda de condução e promovem elétrons para a banda de condução, pela absorção de fótons, criando pequenos pólarons. Os pólaros interagem com buracos aprisionados no cristal (devido a defeitos estruturais ou presença de impurezas) formando éxcitons auto aprisionados contribuindo para que o material possua emissão fotoluminescente, Figura 4.⁽²²⁾

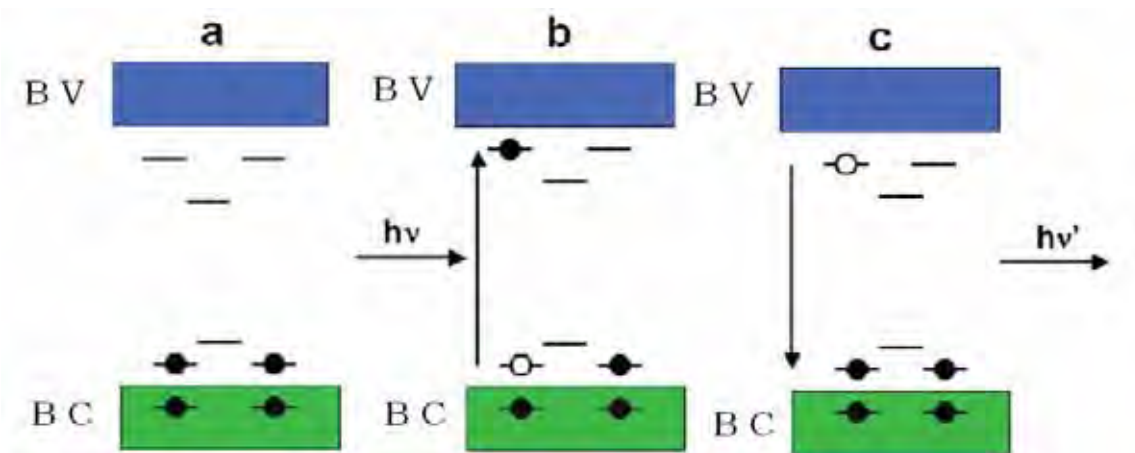


Figura 4: Modelo banda larga: (a) antes da excitação, (b) excitação e formação dos éxcitons auto aprisionados, (c) após a excitação e recombinação do par elétron-buraco.⁽²²⁾

Materiais com estrutura perovskita (ABO_3) apresentam os *clusters* de metal-oxigênio e são estudados quanto ao seu comportamento de emissão fotoluminescente segundo a teoria da Banda Larga, sendo que os estados vazios localizados são decorrentes da quebra de simetria causada por vacâncias de oxigênio, e distorção da estrutura cristalina, causando ordem e desordem estrutural, fazendo com que ocorra a transferência de elétrons entre os *clusters* $[BO_5] \rightarrow [BO_6]$ e $[AO_{11}] \rightarrow [AO_{12}]$ possibilitando assim a emissão fotoluminescente.

Em seu trabalho, Longo e colaboradores⁽²³⁾, citam que a emissão fotoluminescente de pós de PZT dopados com Ca, Sr e Ba, obtidos através do Método dos Precursores Poliméricos, devem-se a distorções dos clusters e a ordem e desordem estrutural dos *clusters* formados por $[ZrO_6]$, $[TiO_6]$, $[PbO_{12}]$ e $[XO_{12}]$, sendo X= Ca, Sr ou Ba. Rout⁽²⁴⁾ e colaboradores obtiveram resultados semelhantes para pós de BZT (titanato zirconato de bário), observando que a emissão fotoluminescente deve-se aos níveis de energia formados pelas vacâncias de oxigênio nos clusters de $[ZrO_6]$, $[TiO_6]$ e $[BaO_{12}]$.

Liu e colaboradores⁽²⁵⁾ fizeram um estudo relacionando as propriedades ferroelétricas e fotoluminescentes de nanotubos de $PbTiO_3$. Através do método sol-gel foram feitos filmes de titanato de chumbo investigando a morfologia e estrutura. O material obtido apresentou

emissão fotoluminescente na região de 505 nm do espectro eletromagnético. A emissão foi atribuída à radiação oriunda da recombinação entre elétrons e buracos no *band gap*.

Murakami⁽²⁶⁾ estudou as propriedades fotoluminescentes de titanato zirconato de chumbo e lantânio (PLZT) dopado com Fe^{3+} e Eu^{3+} , em temperaturas abaixo de 10 K. Para as amostras dopadas com Fe^{3+} , a luminescência dá-se pela interação entre o íon Fe^{3+} com o oxigênio e aos octaedros formados por Ti^{4+} e Zr^{4+} com deficiência de chumbo. Quando o dopante foi o Eu^{3+} , observou-se as bandas referentes às transições f-f do íon terra rara. Estes resultados indicaram os fenômenos responsáveis pela emissão fotoluminescente em função da classe de metal introduzido na matriz.

3. Titanato Zirconato de Chumbo (PZT)

A maioria dos materiais cerâmicos apresentam estrutura cristalina, em que os elétrons são compartilhados por covalência ou transferidos de um átomo para outro formando ligações iônicas, conferindo estabilidade estrutural e química relativamente altas.

Titanato zirconato de chumbo, PZT, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ é uma solução sólida pertencente à classe das perovskitas apresentando comportamento piezoelétrico e ferroelétrico que o torna um material importante para aplicações em diversos sistemas eletrônicos.⁽²⁷⁾

Em temperatura ambiente, abaixo da temperatura de Curie, a cela unitária do material está distorcida nas fases tetragonal ($\text{Zr}/\text{Ti} < 53/47$) e romboédrica ($\text{Zr}/\text{Ti} \sim 53/47$), conforme ilustra a Figura 5. Acima da temperatura de Curie, a cela unitária é cúbica, e o material perde as propriedades ferroelétricas.

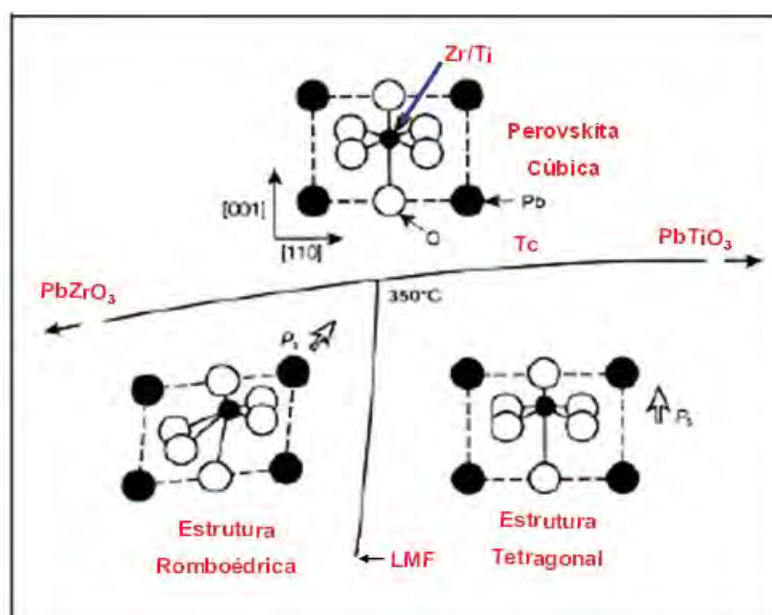


Figura 5: Diferentes estruturas cristalinas apresentadas pelo PZT, acima e abaixo da temperatura de Curie ⁽²⁸⁾.

A região entre as fases tetragonal e romboédrica, à temperatura ambiente, é conhecida como limite morfotrópico de transição de fases (LMF). Embora esta transição esteja representada por uma linha no diagrama de fase, nesta região pode coexistir a fase tetragonal e a fase romboédrica do material. Estudos realizados através da Difração de Raios X, indicaram que para o $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ as duas fases podem coexistir numa faixa de composição em torno de $0,49 \leq x \leq 0,64$ ⁽²⁹⁾.

Os aspectos básicos do diagrama de fase do PZT estão apresentados na Figura 6. A região ferroelétrica está dividida pelo limite morfotrópico de fases (LMF) em duas fases com

diferentes simetrias ocorrendo numa composição em que o valor da fração molar de PbTiO_3 (titanato de chumbo) é igual a 0,47. A região rica em Ti apresenta simetria tetragonal (F_T , grupo espacial $P4mm$) e a região rica em Zr apresenta simetria romboédrica (F_R) a qual se divide em duas zonas: a alta temperatura $F_R (H_T)$ (grupo espacial $R3m$) e a baixa temperatura $F_R (L_T)$ (grupo espacial $R3c$).

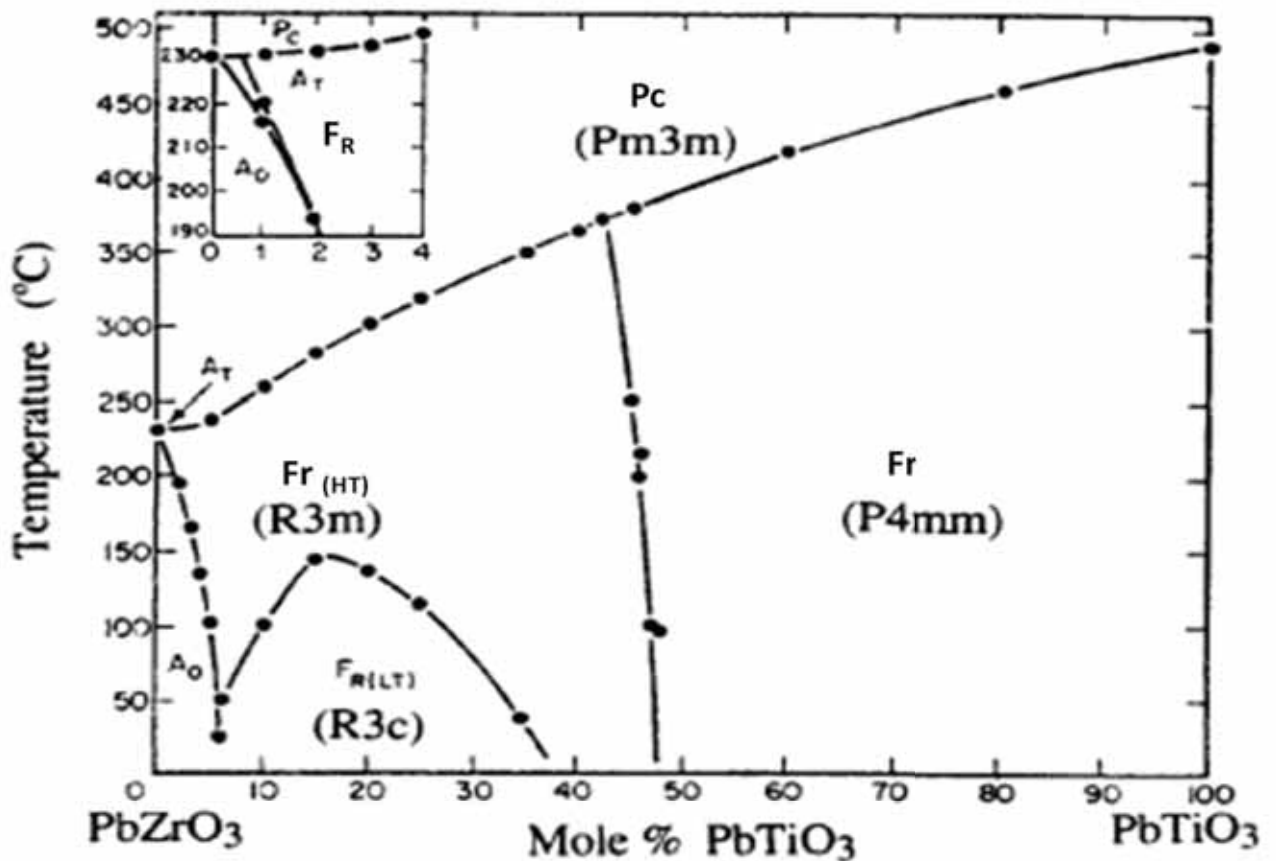


Figura 6: Diagrama de fases da solução sólida: $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ ⁽³⁰⁾.

O interesse em propriedades ópticas como fotoluminescência para o desenvolvimento de novos dispositivos com propriedades ópticas mais eficazes despertaram o interesse no estudo de materiais originados do PZT a fim de relacionar suas propriedades ferroelétricas e piezoelétricas com suas propriedades ópticas a temperatura ambiente.

Em estudos com o PZT, verificou-se que a emissão fotoluminescente tem influência da evolução da organização estrutural, sendo que a fotoluminescência não apresenta intensidade significativa em materiais desordenados ou com alto grau de cristalinidade. Emissões intensas são apresentadas pelos pós que apresentam simultaneamente certo grau de ordem e desordem, isto é, a estrutura cristalina do material sintetizado apresenta simultaneamente diferentes níveis de ordem-desordem a curta, média e longa distância ⁽³¹⁾.

Variando a composição do $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ em que ($x= 0; 0,2; 0,5; 0,8$ e $1,0$), Sun⁽³²⁾ verificou que utilizando excitação com comprimento de onda de 340 nm, as maiores intensidades fotoluminescentes são apresentadas para $x= 0$ e $x=1$. Estes valores indicam que o material é composto predominantemente por titanato de chumbo e zirconato de chumbo, respectivamente, a intensidade fotoluminescente aumenta com o aumento do zircônio na composição do material, sendo que a maior intensidade dá-se para a composição que predomina o zirconato. De modo geral para todas as composições, o máximo de intensidade encontra-se na região azul.

Silva e colaboradores⁽⁷⁾ estudaram a influência da fotoluminescência em partículas de PZT amorfizado por moagem de alta energia. Observaram que durante a moagem dos pós, após a calcinação, a estrutura das partículas é modificada gerando amorfização da superfície e mantendo o núcleo da partícula cristalino, formando uma partícula com características *cor-shell*, sugerindo que a parte amorfa da partícula é responsável pela emissão fotoluminescente. A amorfização gera níveis intermediários de energia no *band gap*, além disso, há a transferência de um elétron do cluster $[\text{TiO}_5]$ para um cluster do $[\text{ZrO}_6]$ originando buracos na estrutura tornando-os responsáveis pela emissão luminescente.

São conhecidos diversos métodos de preparação de pós e filmes finos de PZT, tais como o método dos precursores poliméricos, sol-gel, mistura de óxidos, a síntese hidrotérmica, entre outros. Recentemente o método hidrotérmico tem ganhado destaque entre os demais métodos de síntese por ser facilmente implementado, sendo realizado à baixas temperaturas, produzindo pós cristalinos de alta pureza, com tamanho de partículas desde nanométrico até micrométrico. Por ser um método químico permite bom controle estequiométrico e bom rendimento do produto. Através do controle de variáveis do processo da síntese é possível controlar a morfologia e o tamanho das partículas⁽²⁰⁾.

A síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas é uma variável do processo hidrotérmico tradicional que apresenta a vantagem de produzir partículas possuindo os parâmetros desejados em menor tempo por alcançar a temperatura final rapidamente. Esta particularidade permite a nucleação homogênea das partículas⁽⁸⁾.

De acordo com o método de síntese utilizado na preparação de PZT tem-se também uma variação da morfologia do material. Para materiais obtidos via síntese hidrotérmica convencional ou síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, a morfologia do material tende a forma cúbica, no entanto, podem-se obter partículas com forma de nanotubos ou nanoagulhas através da adição de polímeros como álcool polivinílico (PVA) ou ácido poliacrílico (PAA) ao meio de reação, que atuam como agente de cristalização modificando

assim a morfologia do material, uma vez que esses aditivos atuam como superfície de menor energia de ativação para cristalização.

Pan e colaboradores ⁽⁸⁾ obtiveram pós de PZT com forma cúbica e fase cristalina pura através do método hidrotérmico convencional. Observaram que o produto apresentava fotoluminescência na região azul, para excitação com comprimento de onda igual a 304 nm, atribuíram o efeito da fotoluminescência a temperatura ambiente ao deslocamento das vacâncias de oxigênio e as vacâncias de chumbo-oxigênio do material. Num outro estudo, quando utilizaram PVA como agente de cristalização ⁽³³⁾ foram obtidas partículas com forma de nanotubos, que também apresentaram emissão fotoluminescente na região azul do espectro, decorrentes de defeitos superficiais causados pela variação do estado de oxidação dos íons titânio e zircônio formadores dos clusters TiO_5 – TiO_6 , Ti^{3+} e Zr^{3+} . Através dos resultados obtidos, Pan observou que o fenômeno de emissão para os materiais obtidos através da síntese hidrotérmica não dependem da morfologia, pois a região de emissão foi a mesma para ambas as sínteses (cubos ou nanotubos), indicando que o fenômeno da emissão e a região de emissão são dependentes dos tipos de defeitos apresentados pelo material.

4. Síntese Hidrotérmica Assistida por Micro-ondas.

As Micro-ondas são uma forma de energia eletromagnética existente na região de baixa frequência do espectro eletromagnético (λ na região de 10^7 nm) (Figura 7). A energia de micro-ondas consiste em um campo elétrico (ϵ) e um campo magnético (H) (Figura 8). As micro-ondas movem-se à velocidade da luz ($300.000 \text{ km.seg}^{-1}$) e a energia dos fótons das micro-ondas ($0,037 \text{ kcal.mol}^{-1}$) é muito baixa em relação a energia requerida para quebrar ligações moleculares ($80\text{-}120 \text{ kcal.mol}^{-1}$), deste modo as micro-ondas não afetam a estrutura de uma molécula orgânica. Na excitação das moléculas o efeito das micro-ondas é puramente cinético. ^(34, 35)

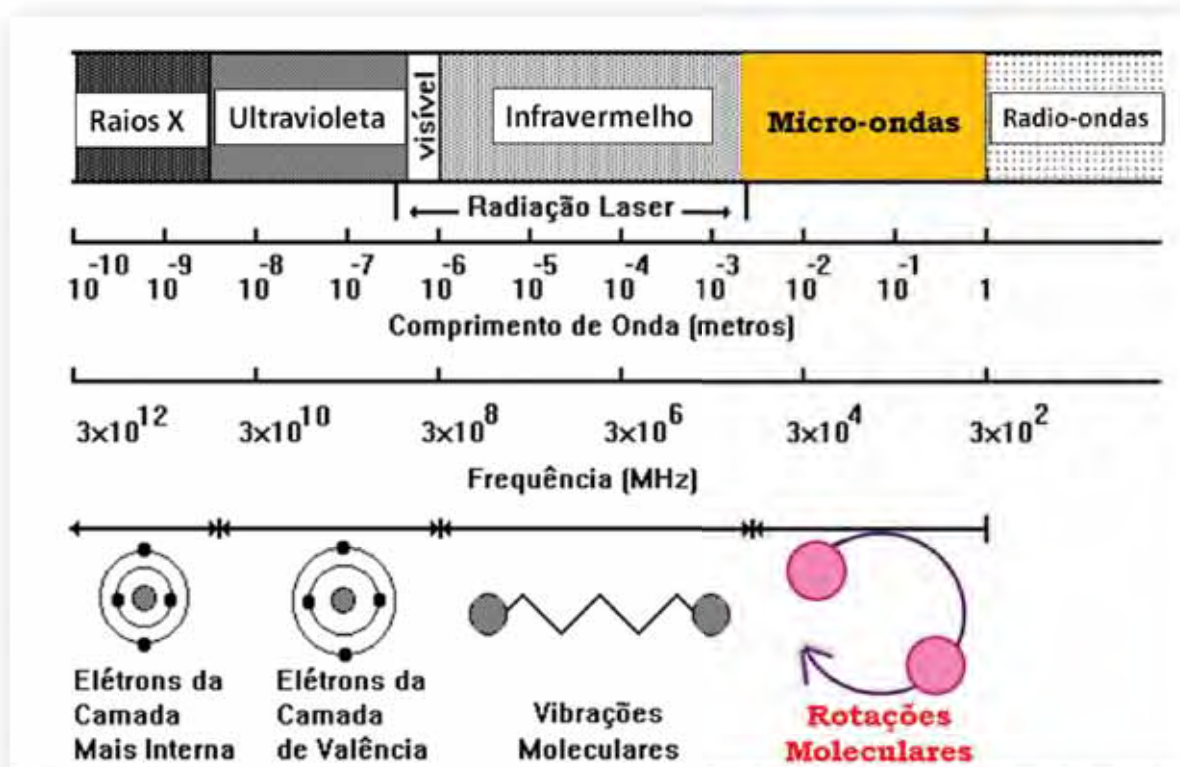


Figura 7: Representação do espectro eletromagnético relacionando as micro-ondas. ⁽³⁵⁾

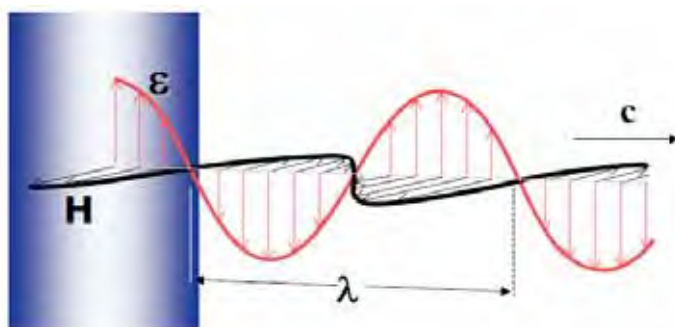


Figura 8: Representação esquemática de uma onda eletromagnética, em que λ = comprimento de onda, ϵ = campo elétrico e H = campo magnético ^(34, 35).

Tradicionalmente as sínteses químicas são desenvolvidas através da condução térmica como fonte de aquecimento. O aquecimento é transmitido para a substância passando primeiramente pelas paredes do frasco reacional e depois ao meio de reação permitindo que a reação entre o solvente e os reagentes se inicie. Esta técnica não é muito eficiente, pois a condução térmica depende das diferentes condutividades térmicas dos materiais utilizados para a síntese, acarretando maior temperatura para o vaso reacional do que para a mistura reacional, levando muito tempo para atingir o equilíbrio do sistema para que ocorra a reação. Quando o aquecimento é realizado com o auxílio das micro-ondas o processo de aquecimento não depende da condução térmica dos materiais, mas sim da constante dielétrica do meio solvente gerando um aquecimento homogêneo e rápido.⁽³⁵⁾

Os primeiros experimentos de decomposição de amostras em fornos de micro-ondas foram realizados na década de 70, sendo utilizados frascos fechados em fornos de micro-ondas domésticos, porém o interesse em realizar sínteses com o auxílio das micro-ondas tornou-se popular por volta de 1985, sendo empregado em vários ramos da química⁽³⁵⁾.

A fim de compreender os aspectos reacionais quando as micro-ondas são usadas como fonte de energia para aquecimento, surge a necessidade de conhecer e monitorar as condições de temperatura e pressão do sistema reacional. É possível medir a pressão e temperatura do sistema no decorrer da reação com sensores de fibra óptica e outros transdutores, além disso, materiais como Politetrafluoretileno (TEFLON), Perfluoroalcoxialcano (PFA) e **Politetrafluoroetileno** (TFM), que possuem elevada resistência mecânica, permitem que o trabalho seja realizado em frascos fechados com temperatura e pressão elevadas.⁽³⁵⁾

Um material não transparente às micro-ondas interage com essa radiação, absorvendo a radiação e aquecendo-se devido à interação entre a radiação eletromagnética e os íons em solução, provocando migração iônica e rotação de dipolos, resultando em um movimento a nível molecular no material, contribuindo para que ocorra o aquecimento. Quando um material é irradiado com micro-ondas, é possível ocorrer a reflexão da onda eletromagnética, a transparência e a absorção da onda. Nas reações auxiliadas por micro-ondas, explora-se a absorção das micro-ondas, uma vez que a energia eletromagnética das micro-ondas ao ser absorvida pelo material é convertida em calor (energia térmica) ocasionando o aquecimento do material⁽³⁵⁾.

As sínteses realizadas com o auxílio das micro-ondas podem ser realizadas em fornos de micro-ondas convencionais (doméstico) adaptado para uso científico. Também existem no mercado fornos de micro-ondas específicos para síntese com diversos vasos reatores que permite vários experimentos simultâneos (diferentes amostras sob as mesmas condições de

pressão e temperatura), sendo fabricados pela CEM-CORPORATION, uma das empresas que comercializam tais equipamentos, tornando possível controlar a potência de irradiação, a temperatura e a pressão do sistema, para cada amostra. ⁽³⁵⁾

Em 1992, ⁽³⁶⁾ Komarneni introduziu a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, à partir de então, esta técnica passou a ser empregada na síntese de diversos materiais. Abothu sintetizou pós de PZT por meio da síntese hidrotérmica convencional (138°C/2h) e pela síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (122°C/1h) obtendo a fase cristalina do material em ambos. ⁽³⁷⁾

A Tabela1 mostra uma comparação entre o tempo e a temperatura de obtenção de alguns materiais obtidos via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas e pela síntese hidrotérmica convencional. Observando os dados apresentados na Tabela 1, nota-se a vantagem em termos de tempo e temperatura de obtenção, de um mesmo material, através da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas em relação à síntese hidrotérmica convencional. E, baseando-se nessa vantagem relacionando tempo e temperatura, optou-se pela utilização da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas para a obtenção dos pós cristalinos de PZT.

Tabela 4: Comparação entre a obtenção de materiais utilizando a síntese hidrotérmica convencional e a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas.

Material	Síntese Hidrotérmica Convencional (HC) ou Hidrotérmica Micro-ondas (HM)	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Ref.
BaTiO₃ Titanato de Bário	HC	12	240	38
BaTiO₃ Titanato de Bário	HM	0,17	80	39
KNbO₃ Niobato de Potássio	HC	2 até 24	400	40
KNbO₃ Niobato de Potássio	HM	1 até 12	200	41
PbTiO₃ Titanato de Chumbo	HC	1,5 até 96	150	42
PbTiO₃ Titanato de Chumbo	HC	1 até 12	120 200	43
PbTiO₃ Titanato de Chumbo	HM	1,5	200	44
PbTiO₃ Titanato de Chumbo	HM	1 até 3,5	100	45
TiO₂ Óxido de Titânio	HC	20	180	46
TiO₂ Óxido de Titânio	HM	1,5	190	47
ZnO Óxido de Zinco	HC	12	160	48
ZnO Óxido de Zinco	HM	0,5 até 3	130	49

5. Objetivos

Utilizar a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas para preparar pós de PZT com razão Zr/Ti igual 52/48 em diferentes tempos de sínteses, à temperatura fixa, utilizando precursores de diferentes concentrações.

Estudar as propriedades fotoluminescentes dos materiais obtidos, associando-as com suas características estruturais e morfológicas.

6. Procedimento Experimental.

6.1. Obtenção dos pós de PZT com diferentes concentrações usando Síntese Hidrotérmica Assistida por Micro-ondas.

Por se tratar de uma razão localizada no limite de transição de fases, a razão $Zr/Ti=52/48$ foi usada para a obtenção dos pós de PZT. Foram utilizados como reagentes $Pb(NO_3)_2$ (Mallinckrot 99,7%), $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Riedel-deHaen 99,8%), TiO_2 (Vetec-Ltda 99,8%) e KOH (J.T.Baker 87,2%).

Preparou-se uma suspensão contendo $Pb(NO_3)_2$ e $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ em meio aquoso. A esta suspensão adicionou-se TiO_2 e solução aquosa de KOH ($1,84 \text{ mol L}^{-1}$), resultando em um meio com $pH=14$. A suspensão resultante foi mantida à temperatura ambiente sob agitação constante. Foram utilizadas suspensões com diferentes concentrações: $0,31 \text{ mol L}^{-1}$, $0,16 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,08 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida 30mL da suspensão foram colocados em frascos de TEFLON com capacidade para 90 mL. Os frascos foram adequadamente fechados, garantindo a eficiência da pressão do sistema, sendo levados em seguida ao forno de micro-ondas para síntese dos pós de PZT. O forno de micro-ondas utilizado para a síntese hidrotérmica foi um digestor MARCH-CEM (USA).

A mistura reacional foi aquecida a 180°C por diferentes tempos conforme mostra a Tabela 2.

Após a síntese os pós foram lavados com água destilada e acetona, por meio de centrifugação, até o pH atingir valor neutro. Os pós lavados foram colocados para secar à temperatura ambiente e depois caracterizados.

A Figura 9, mostra o procedimento experimental em forma de fluxograma.

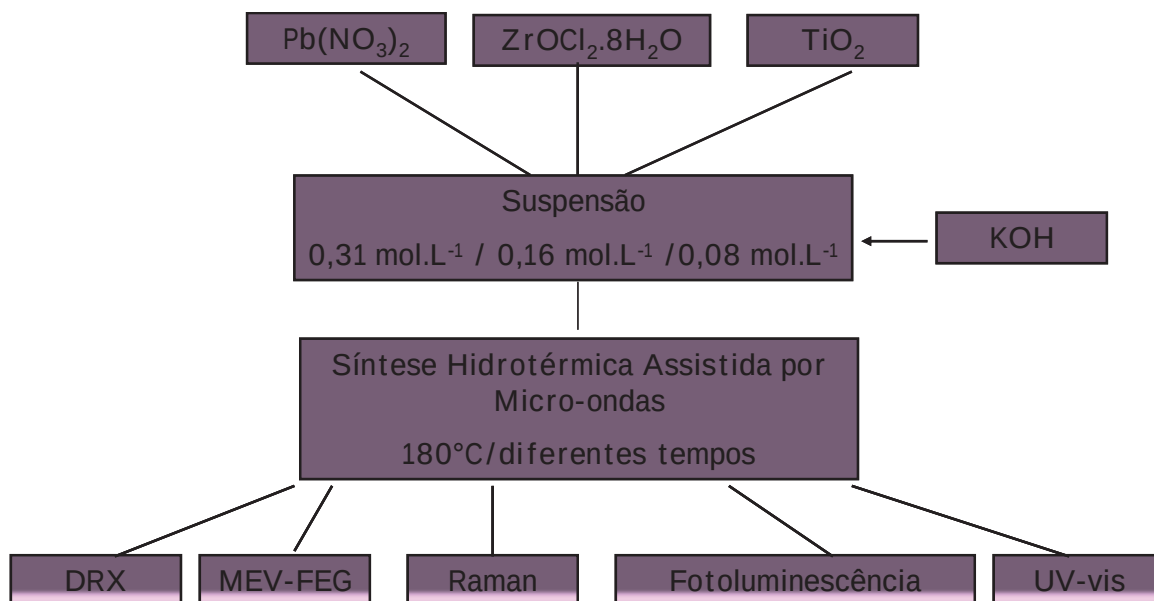


Figura 9: Fluxograma do Procedimento Experimental.

Tabela 5: Tempos de síntese e concentrações de precursores usados para obtenção dos pós de PZT.

PZT 0,31 molL ⁻¹	PZT 0,16 molL ⁻¹	PZT 0,08 molL ⁻¹
2,4,6,8,16 e 30 minutos	30 min.,	-----
1,2,3,4,6,8,12,16 e 24 horas	1,2,4,6 e 8 horas	1,2,4,6 e 8 horas

Com base nos resultados obtidos para a síntese utilizando o precursor de concentração 0,31 molL⁻¹, foram escolhidos os tempos para a obtenção dos pós de menor concentração, e as menores concentrações de precursores foram utilizadas visando a otimização dos parâmetros de síntese.

6.2. Técnicas de Caracterizações.

6.2.1 Difração de raios X (DRX)

A formação e identificação das fases cristalinas, em função da variação da concentração dos precursores e dos tempos de síntese foi acompanhada mediante difratometria de raios X. Utilizou-se um difratômetro de raios X modelo Rigaku Rotaflex com ânodo rotatório, modelo rint 2000 com radiação $K\alpha$ de cobre, monocromatizada por cristal de grafite (Unesp - Instituto de Química - Araraquara). A velocidade de condição de varredura usada foi de 3 segundos a cada $0,02^\circ$.

Os raios X são radiações eletromagnéticas que podem ser polarizadas, difratadas e refletidas. A condição para interferência construtiva da radiação X difratada pelos planos cristalinos de um cristal é dada pela relação $2d \sin\theta = n\lambda$, (lei de Bragg) em que : n = ordem da difração, d= distância interplanar, λ = comprimento de onda do feixe monocromático e θ = ângulo de difração. ⁽⁵⁰⁾

6.2.2 Espectroscopia Raman

Raman é uma técnica não destrutiva utilizada para adquirir informações estruturais como arranjo atômico e ordenação cristalina de um material a curta e média distância ⁽⁵¹⁾. Neste trabalho, as análises de Raman foram feitas utilizando um espectrofotômetro FT-Raman Bruker equipado com laser Nd:YAG de comprimento de onda 9394 cm^{-1} , com intervalo espectral de $100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, com resolução do aparelho de 4 cm^{-1} e laser de potência 50 mW. (LIEC- Departamento de Química da UFSCar).

6.2.3 Espectroscopia de Fotoluminescência

As propriedades fotoluminescentes de uma amostra dependem de sua estrutura cristalina e de suas propriedades eletrônicas, incluindo ordenação e presença de impurezas e defeitos estruturais ⁽⁵²⁾. Estas imperfeições podem ser atômicas ou moleculares e suas características dependem da sua natureza e estrutura, bem como dos estados eletrônicos do sólido. Os estados eletrônicos (devido às impurezas envolvidas na luminescência) relacionam-se com a estrutura de bandas do sólido.

Os espectros de fotoluminescência foram coletados através de um sistema monocromador Thermal Jarrel-Ash Monospec 27 e um fotomultiplicador Hamamatsu R446,

com comprimento de onda para excitação igual a 350 nm com laser de íons kriptônio (Coherent Innova), com potência mantida a 550 mW. (IFSC/USP- São Carlos).

6.2.4 Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).

Materiais semicondutores são caracterizados por apresentar um *gap* de energia entre suas bandas de valência (BV) e a banda de condução (BC). A espectroscopia de absorção na região de UV-Vis pode ser utilizada para a determinação do valor deste *gap*. O espectro de absorção de sólidos amorfos difere do espectro dos sólidos cristalinos pela ocorrência de uma calda, próxima a valores de menor energia. Sendo que os materiais cristalinos podem também apresentar esta calda se houver subníveis de energia dentro do valor do “band gap” do material. Materiais com essa característica óptica podem apresentar propriedades especiais, pois com menor valor de energia de transição BV-BC pode ocorrer fotoluminescência, eletroluminescência e fotocondutividade.⁽⁵³⁾

Através da análise de absorção do ultravioleta-visível é possível determinar o valor do band gap óptico através da teoria de Kubelka-Munk⁽⁵⁴⁾ como realizado neste trabalho. Para a realização da espectroscopia na região do UV-visível foi utilizado um equipamento Cary 5G (USA), (LIEC- UFSCar).

6.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) baseia-se na interação de um fino feixe de elétrons de alta energia com superfície da amostra. A penetração dos elétrons na superfície da amostra faz com que ocorra interação com os átomos constituintes da amostra resultando na emissão de elétrons ou fótons. Uma parte desses elétrons emitidos é coletada pelos detectores, que de modo análogo a um tubo de raios catódicos produz a imagem da superfície da amostra⁽⁵⁵⁾.

As amostras observadas por MEV-FEG foram preparadas a partir de uma suspensão das partículas em acetona, submetida à ultrassom, e depositadas sobre substrato de silício. Foram utilizados para a análise das partículas microscópios da marca FEG Zeiss Supra 35 (LIEC- UFSCar) e JEOL JSM 7500F Field Emission Scanning Electron Microscope (LIEC- Unesp IQ-Araraquara).

7. Resultados e Discussão

7.1 Difração de raios X (DRX)

A técnica de DRX foi utilizada a fim de determinar as fases cristalinas dos produtos formados no decorrer do processo de síntese. Com base nos difratogramas de raios X, Figuras 10 a 13, é possível identificar a estrutura cristalina dos pós indicado que a temperatura de 180°C foi suficiente para formação de partículas de PZT com, à partir de 1 hora de síntese.

A cristalinidade e arranjo cristalográfico foram observados comparando os difratogramas obtidos com a ficha padrão de difração Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) nº33-784. Nota-se que para solução com 0,31 molL⁻¹ (Figura 11) os pós obtidos após 30 minutos de síntese, apresentam também picos de difração característicos de óxido de zircônio (JCPDS nº5-543) e titanato de chumbo (JCPDS 70-747). Para tempos menores que 30 minutos (Figura 10) foram detectados somente picos de difração referentes aos óxidos dos metais utilizados na preparação do precursor (Zr₃O_{1-x} JCPDS nº 21-1498), PbO JCPDS nº 1-824, TiO₂ JCPDS nº 1-562, PbTi₃O₇ JCPDS nº 45-533). Para o pó de PZT obtido com 30 minutos de síntese a partir da solução com 0,16 molL⁻¹ (Figura 12), também foram identificados picos referentes aos óxidos. Para o precursor de concentração 0,08 molL⁻¹ não foram realizadas sínteses com tempos inferiores a 1 hora, pois já havia indicativo que para estes tempos não há a formação da fase cristalina do PZT.

Para os tempos de síntese menores que trinta minutos (2 a 16 minutos), Figura 10, a síntese foi efetuada apenas para a concentração 0,31 molL⁻¹ para verificar a possibilidade de obter PZT com menor tempo de síntese. No entanto, os difratogramas indicaram apenas fases referentes aos precursores (Zr₃O_{1-x} JCPDS nº 21-1498, PbO JCPDS nº 1-824, TiO₂ JCPDS nº 1-562, PbTi₃O₇ JCPDS nº 45-533).

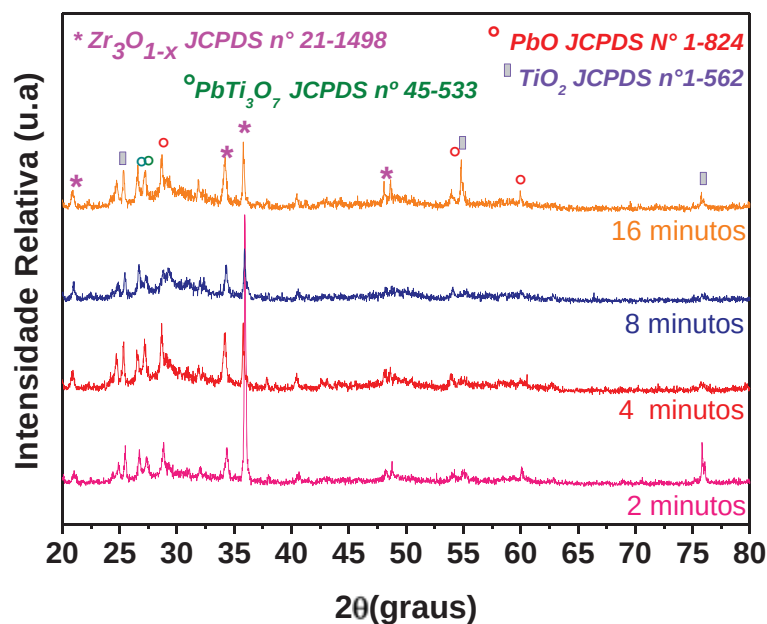


Figura 10: Difratoograma de raios X para os pós de PZT 0,31 molL⁻¹ obtidos via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas a 180°C por tempos de 2 a 16 minutos.

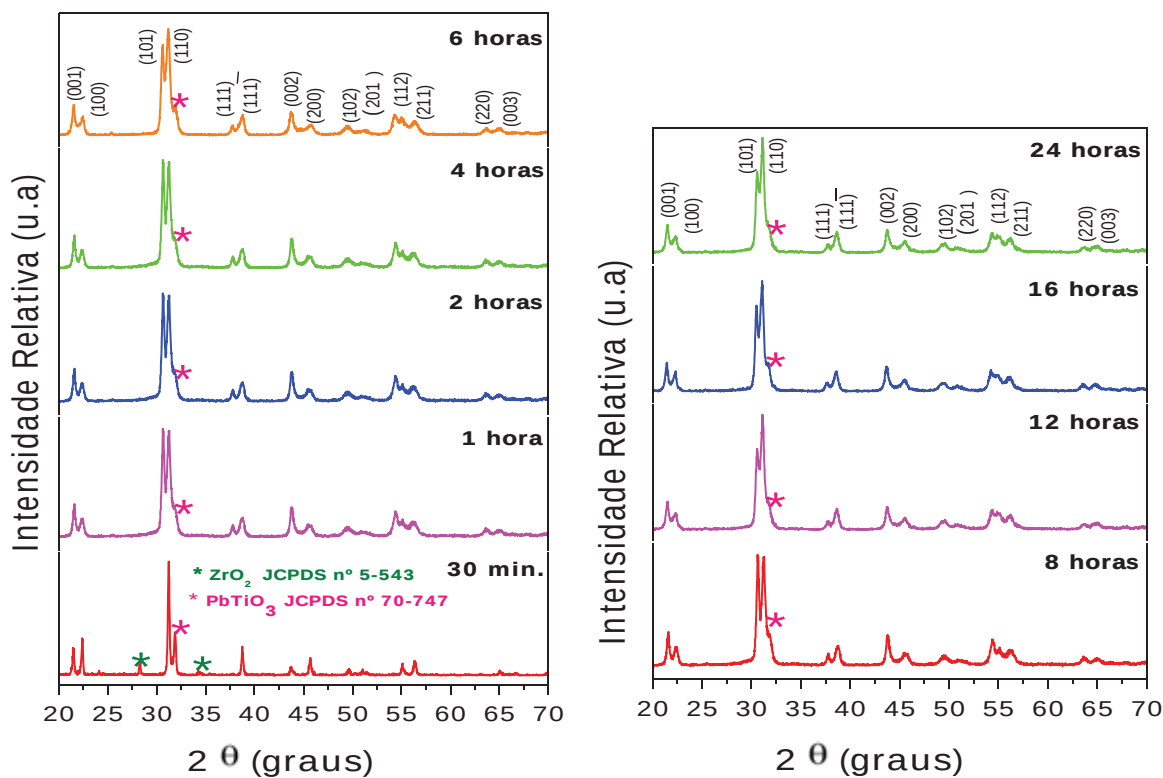


Figura 11: Difratoograma de raios X para os pós de PZT 0,31 molL⁻¹ sintetizados via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas a 180°C por tempos de 30 minutos a 24 horas.

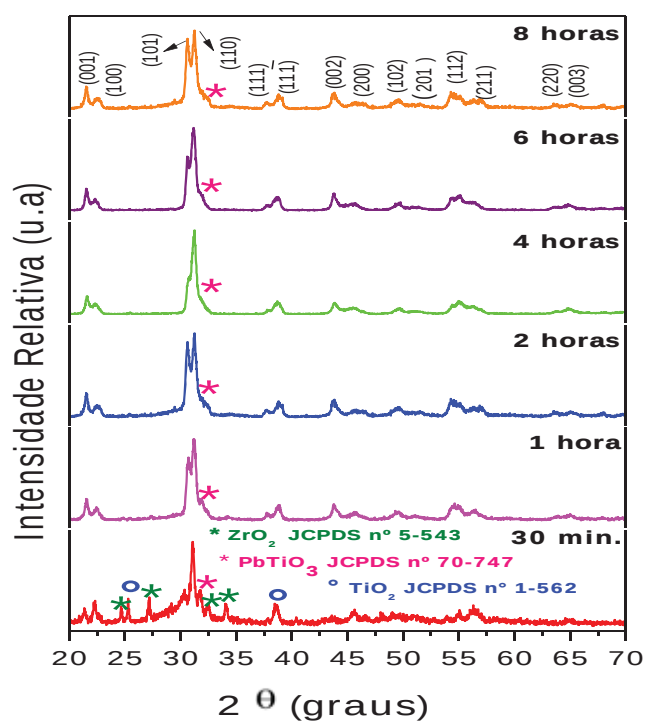


Figura 12: Difratoograma de raios X para os pós de PZT 0, 16 molL⁻¹ sintetizados via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas a 180°C por tempos de 30 minutos até 8 horas.

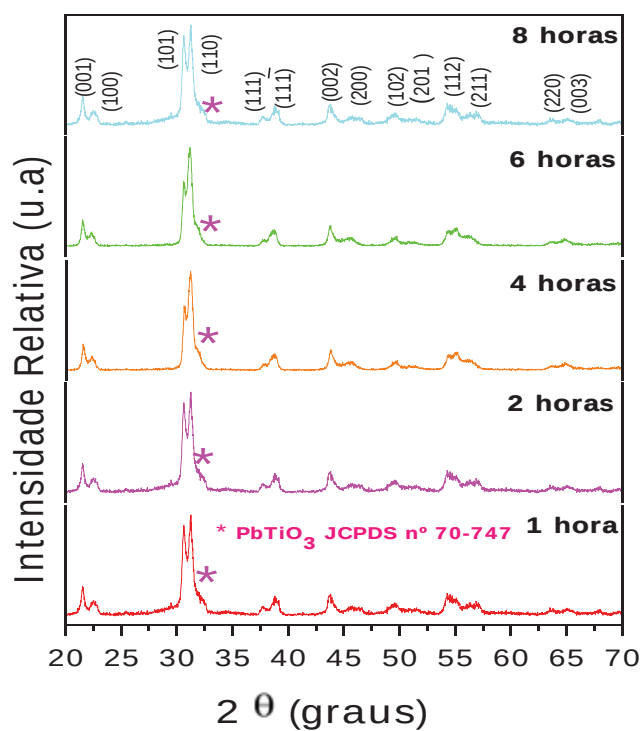


Figura 13: Difratoograma de raios X para os pós de PZT 0, 08 molL⁻¹ sintetizados via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas a 180°C por tempos de 1 hora até 8 horas.

Comparando os difratogramas obtidos para os pós cristalinos, com a ficha cristalográfica para o PZT tetragonal (JCPDS nº33-784), pode-se perceber que o pico localizado na região de $2\theta=38,7^\circ$ desdobra-se em dois ($2\theta=37^\circ$ e $2\theta=38^\circ$), sendo que o mesmo não acontece para o difratograma JCPDS nº33-784. Nota-se também que o pico referente a fase do PbTiO_3 que apresenta grande intensidade para os pós obtidos com 30 min. de síntese e concentração de $0,31 \text{ mol L}^{-1}$ está presente com menor intensidade para os demais tempos de síntese e concentrações.

Resultados semelhantes são encontrados para o trabalho realizado por Singh e colaboradores ⁽⁵⁶⁾, sobre um estudo da transição de fase para pós de PZT obtidos através da mistura de óxidos com diferentes proporções de Zr/Ti em função de x. Para a obtenção dos pós foi usado $x= 0,515, 0,520, 0,525$ e $0,530$. Em seu trabalho, Singh verificou que para os pós obtidos com $x= 0,515$ e $x= 0,520$ apenas a fase cristalina tetragonal estava presente, já para $x= 0,530$ a fase presente era apenas a romboédrica. Para os pós com $x= 0,525$ observou a coexistência das fases tetragonal e romboédrica, verificando que a transição morfotropia de fase ocorreu entre $0.520 < x < 0.530$. Para os pós que apresentaram coexistência de fase ($x=0,525$) foi observado picos semelhantes aos obtidos para os pós de PZT obtidos neste trabalho, via síntese hidrotérmica micro-ondas, em todas as concentrações de precursores e tempos de síntese. Os picos localizados na região de $2\theta=37^\circ$ e $2\theta=38^\circ$, orientados nas direções de (111) e $(11\bar{1})$ indicam a presença da fase romboédrica do material obtido por Singh, assim como os picos encontrados em $2\theta=44^\circ$ e $2\theta=45^\circ$, das direções (002) e (200) são característicos da estrutura tetragonal. A Figura 14, ilustra os difratogramas de raios X obtidos por Sing. Observando a imagem pode-se constatar os picos referentes a fase romboédrica e tetragonal com $x= 0,525$.

Outro agente que pode reforçar a presença dessa mistura de fases para o material obtido, é que ao analisar o difratograma JCPDS nº 33-784, nota-se que os picos bifurcados característicos do material com estrutura tetragonal apresentam os picos localizados à direita mais intensos. Porém ao observar tais picos nos difratogramas do material obtido (Figura 11 a Figura 13) identifica-se a inversão de intensidade, sendo que os picos localizados à esquerda mostram-se mais intensos. Considerando que a razão Zr/Ti igual a 52/48, está próxima ao limite morfotrópico ⁽²⁹⁾, e que há a inversão dos picos indicando a presença da fase romboédrica, pode-se afirmar que o material preparado apresenta-se com mistura de fases.

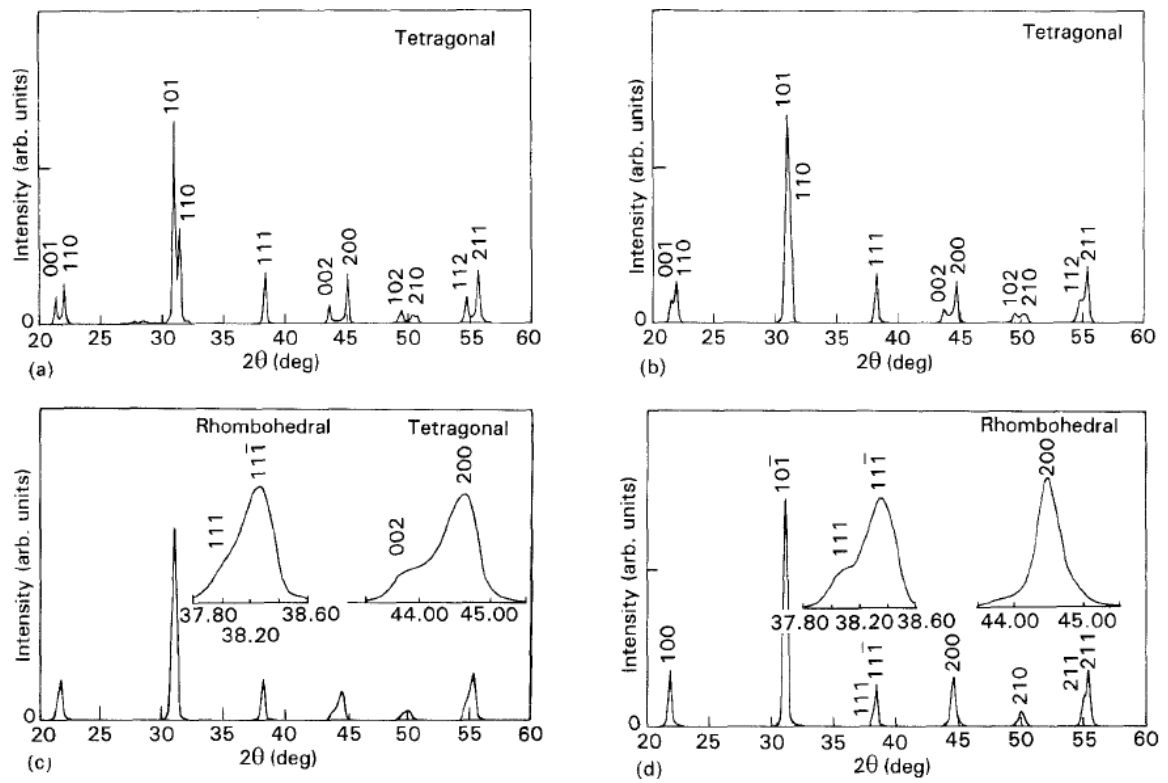


Figura 14 ⁽⁵⁶⁾: Difratoigramas de raios X para os pós de PZT obtidos por Sing: (a) $x = 0,515$, (b) $x = 0,520$, (c) $x = 0,525$, (d) $x = 0,530$. Em (c) é possível notar a coexistência de fases.

7.2 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman é utilizada para obter informações estruturais a curta distância, como evolução da fase cristalina em função das condições de síntese. Sabe-se que o PZT, de acordo com a razão Zr/Ti, muda sua estrutura, sendo que para a razão 52/48, possui simetria tetragonal C_{4v}^1 (grupo espacial P4mm), em que os modos vibracionais apresentam-se como espécies irredutíveis $3A_1 + 4E + B_1$. Todos os modos são de primeira ordem, sendo os modos A_1 e E ativos no Raman, já B_1 é ativo no infravermelho. Considerando a relação de compatibilidade dos modos entre a fase cúbica e a fase tetragonal, tem-se que três modos $A_1 + E$ são provenientes de três modos F_{1u} da fase cúbica, considerando que um modo E e o modo B_1 são provenientes do F_{2u} (inativo no infravermelho) ⁽⁵⁷⁾.

Os modos vibracionais referentes à fase tetragonal foram introduzidos pelos modos A_1 e E originados de três representações T_{1u} :

$$\begin{aligned} &A_1(TO_3) \ A_1(LO_3) \ E(TO_3) \ E(LO_3) \\ &A_1(TO_2) \ A_1(LO_2) \ E(TO_2) \ E(LO_2) \\ &A_1(TO_1) \ A_1(LO_1) \ E(TO_1) \ E(LO_1), \end{aligned}$$

em que os números entre parênteses aumentam com o aumento da frequência (deslocamento Raman). Os modos ópticos longitudinais e transversais são representados respectivamente por LO e TO.

As Figuras 15, 16 e 17 ilustram os espectros Raman dos pós de PZT $0,31 \text{ mol L}^{-1}$, PZT $0,16 \text{ mol L}^{-1}$ e PZT $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ em que estão presentes os diferentes modos vibracionais, sendo A e B modos não degenerados e E modos duplamente degenerados.

Foram observados 8 modos ativos que estão de acordo com os reportados na literatura ^(57,58). Conforme a literatura o espectro Raman indica o grau de ordem-desordem estrutural dos materiais a curta distância, sendo assim, os modos ativos no espectro Raman para as diferentes concentrações de PZT, processados pela síntese hidrotérmica micro-ondas, indicam que são cristalinos e possuem ordem a curta distância.

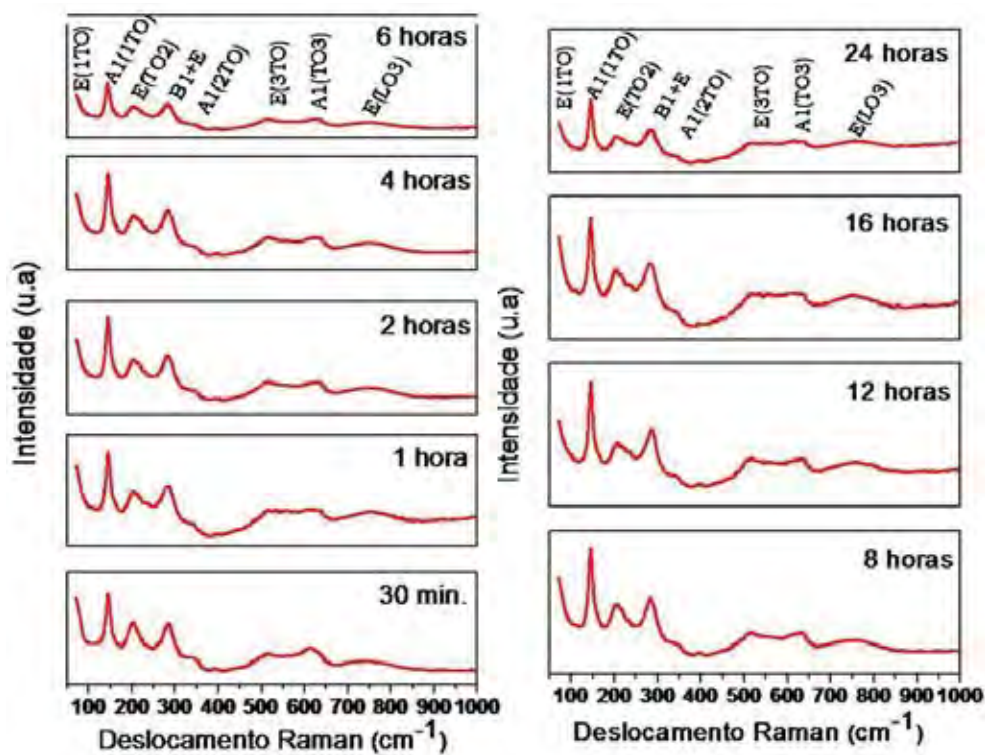


Figura 15: Espectro Raman obtidos para os pós de PZT 0,31 molL⁻¹ sintetizados em diferentes tempos.

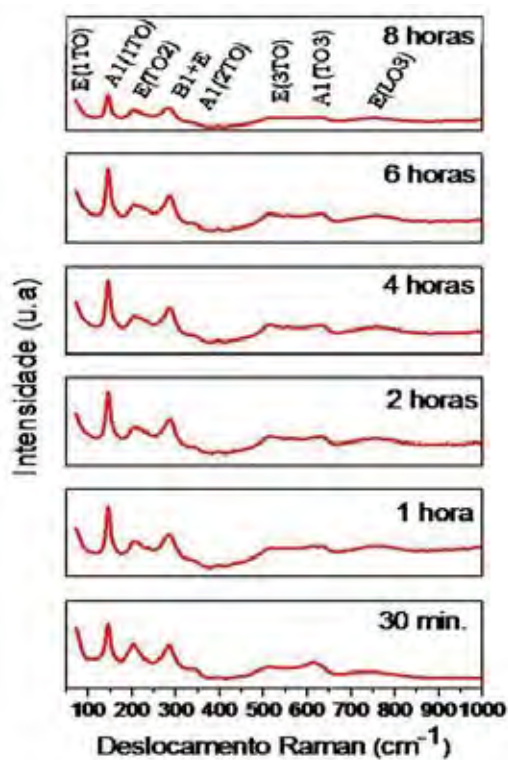


Figura 16: Espectro Raman obtidos para os pós de PZT 0,16 molL⁻¹ sintetizados em diferentes tempos.

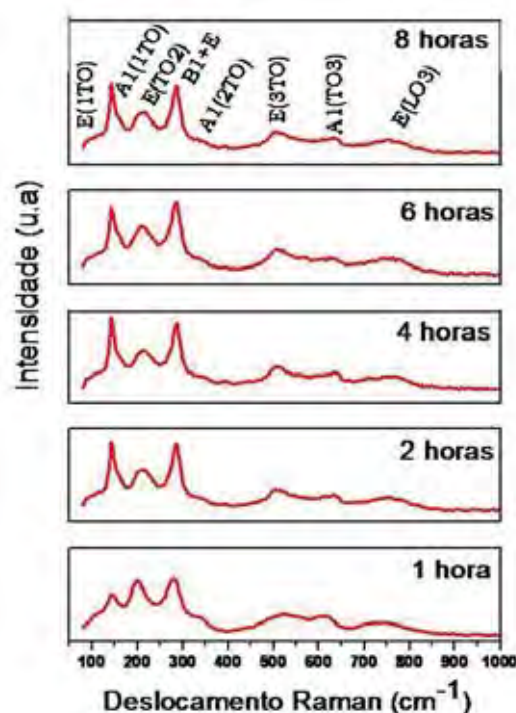


Figura 17: Espectro Raman obtidos para os pós de PZT 0,08 molL⁻¹ sintetizados em diferentes tempos.

A Tabela 3 lista os modos ativos no Raman encontrados para os pós de PZT obtidos via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas associados aos modos encontrados para o mesmo material apresentados na literatura.

Tabela 6: Modos ativos no Raman para os pós de PZT obtidos pela síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas.

Modo Vibracional	Deslocamento Raman (PZT Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas)	Deslocamento Raman (Literatura)
	(Frequência cm ⁻¹)	(Frequência cm ⁻¹)
E(1TO)	75	95 ⁽⁵⁷⁾
A1(1TO)	142	150 ⁽⁵⁷⁾
E (TO2)	201	200 ⁽⁵⁷⁾
B1+E	283	280 ⁽⁵⁷⁾ -300 ⁽⁵⁸⁾
A1(2TO)	338	345 ⁽⁵⁷⁾
E(3TO)	520	500 ⁽⁵⁷⁾
A1(TO3)	627	600 ⁽⁵⁷⁾ -550 ⁽⁵⁸⁾
E(LO3)	735	760 ⁽⁵⁷⁾ -730 ⁽⁵⁸⁾

Os picos apresentados pelos espectros do pós de PZT obtidos neste trabalho possuem algumas variações de deslocamentos quando comparados aos apresentados pelas referências citadas na Tabela 3, sendo que tais variações podem ser associadas aos métodos de preparação, tamanho das partículas, morfologia, força de interação entre os íons e o grau de organização estrutural.

As análises feitas através da técnica Raman confirmaram a mistura de fases do material, pois quando a fase tetragonal é predominante, os picos na região de deslocamento aproximadamente de 600 a 800 cm^{-1} são mais intensos e definidos, já quando há a predominância da fase romboédrica, não há picos nesta região, e quando ocorre a coexistência das fases, os picos se apresentam com menor intensidade e definição, conforme observados nas de Figuras 15 a 17.

Duran e colaboradores ⁽⁵⁹⁾ sugerem que a simetria dos cristais observada por Raman, e indicam uma simetria local e dinâmica, enquanto que a simetria mostrada pelas medidas de DRX é uma simetria a longo alcance e estática.

7.3. Espectroscopia de Fotoluminescência

Defeitos de superfície, vacâncias de oxigênio, processo de recombinação em materiais semicondutores podem ser observados através dos espectros de fotoluminescência, possibilitando que essa seja uma forma eficaz de investigação da estrutura eletrônica e das propriedades ópticas de materiais semicondutores.

Com base em estudos realizados utilizando a técnica de XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), observou-se que materiais com estrutura perovskita, como o PT (titanato de chumbo) e o PZT, apresentam vacâncias de oxigênio, formando *clusters* com os cátions formadores e modificadores de rede, possibilitando que esses cátions apresentem diferentes números de oxidação. Tais *clusters* terão os formadores de rede coordenados por seis ou cinco átomos de oxigênio [(TiO₆), (TiO₅), (ZrO₆) e (ZrO₅)], e os modificadores de rede coordenados por doze ou onze átomos de oxigênio [(PbO₁₂) e PbO₁₁], fazendo com que as emissões fotoluminescentes de materiais com essas características sejam favorecidas pela transferência de carga entre os orbitais **p** do oxigênio e os orbitais **d** do metal quando o mesmo encontra-se em seu maior estado de oxidação, devido as vacâncias de oxigênio. Essa transferência de carga dará origem a uma banda larga de emissão, que abrangerá grande região do espectro eletromagnético, seguindo o Modelo da Banda Larga.⁽⁶⁰⁾

Nas amostras de PZT foram realizadas medidas de fotoluminescência à temperatura ambiente utilizando o comprimento de onda de excitação de 350 nm de um laser de íon kriptônio. O aspecto geral dos espectros de fotoluminescência é uma banda larga que abrange boa parte do espectro visível (350 a ~ 850 nm). Os espectros de fotoluminescência para materiais semicondutores são obtidos devido a fenômenos ópticos causados por transições eletrônicas que ocorrem em diferentes níveis de energia dentro da região proibida do *band gap*.

Observando a Figura 18.A, verifica-se que para os pós amorfos (PZT 0,31 molL⁻¹ com tempos de 2, 4, 6, 8 e 16 minutos) a emissão fotoluminescente aumenta de acordo com o aumento do tempo de síntese, porém com intensidades muito baixas, pois para estes tempos, ainda não tem a formação de PZT, conforme mostra o difratograma da Figura 10.

A emissão fotoluminescente torna-se significativa á partir de 30 minutos de síntese. Analisando o espectro da Figura 18.B referente aos pós de PZT de maior concentração,

sintetizados pelos tempos de 1 a 24 horas. Observa-se que para 1 hora a intensidade fotoluminescente é menor, quando comparada a 30 minutos. Para 2 horas de síntese, a intensidade aumenta apresentando o maior valor entre todas as intensidades medidas, com máximo em $\lambda=518$ nm ou 2,39 eV (região verde). Para 4 horas a intensidade diminui em relação a 2 horas voltando a aumentar para 6 horas de síntese. De 6 horas para 8 horas a intensidade novamente decresce, aumentando para 12 e 16 horas, e novamente caindo de 16 para 24 horas.

Pode-se notar que para os tempos de 6, 8, 12 e 24 horas as bandas deslocam-se para a esquerda, no espectro eletromagnético, indicando que provavelmente há a necessidade maior energia para a excitação dos elétrons da banda de valência para banda de condução nos *clusters*. Observando as imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução, para essas amostras (Figura 33 e Figura 34), observa-se que as partículas apresentam-se com maior número de defeitos de superfície, e relação aos demais tempos de síntese, sendo que tais defeitos também podem influenciar na região de emissão fotoluminescente do material.

Estes resultados indicam a existência de vários estados dentro da região proibida no *band gap* uma vez que a banda de condução não pode ser preenchida diretamente da banda de valência, devido a energia de excitação (3,54 eV) ser maior que o gap original do material, estimado por Liu e colaboradores em torno de 3,2 eV. ⁽⁶¹⁾

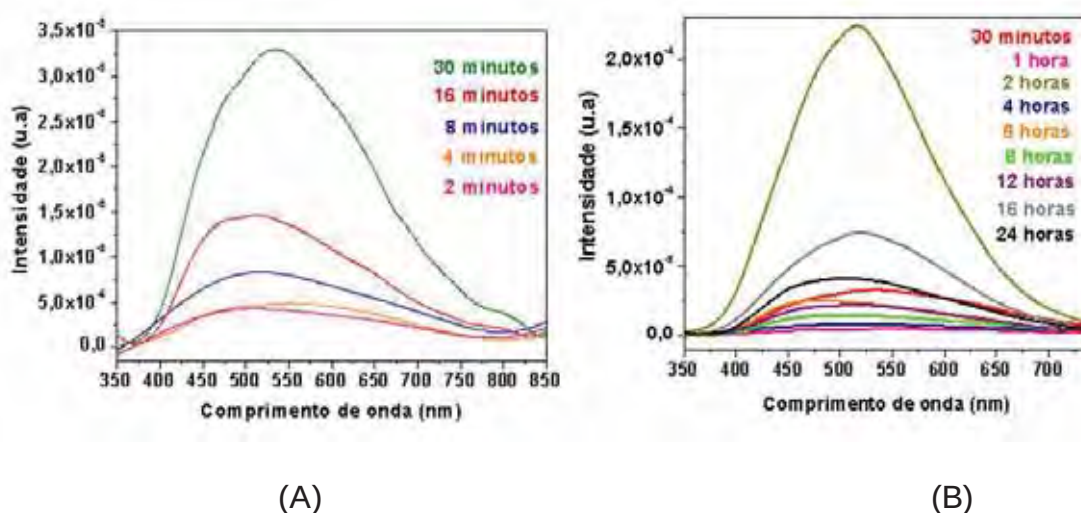


Figura 18: Espectros de fotoluminescência obtido a temperatura ambiente para os pós de PZT 0,31 mol L⁻¹ sintetizados de 2 minutos a 24 horas, utilizando comprimento de onda de excitação igual a 350 nm.

Com base no espectro para PZT $0,16 \text{ molL}^{-1}$, Figura 19, observa-se que a maior intensidade fotoluminescente foi observada para 2 horas de síntese com máximo de emissão em 525 nm (2,36 eV região verde), à partir desse tempo a intensidade fotoluminescente decai com o aumento do tempo de síntese. Para a concentração de $0,08 \text{ molL}^{-1}$ (Figura 20) a maior intensidade foi observada para os pós obtidos com 4 horas de síntese. Os espectros obtidos para os pós de menor concentração indicam que para 8 horas de síntese a banda desloca-se para a direita do espectro de emissão, tendo seu máximo em 620 nm (2,00 eV – região amarela).

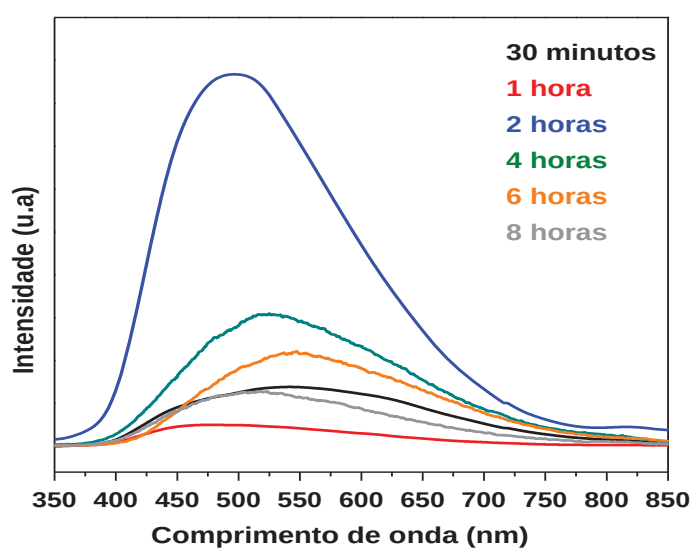


Figura 19: Espectro de fotoluminescência obtido a temperatura ambiente para os pós de PZT $0,16 \text{ molL}^{-1}$ sintetizados de 30 minutos a 8 horas, utilizando comprimento de onda de excitação igual a 350 nm.

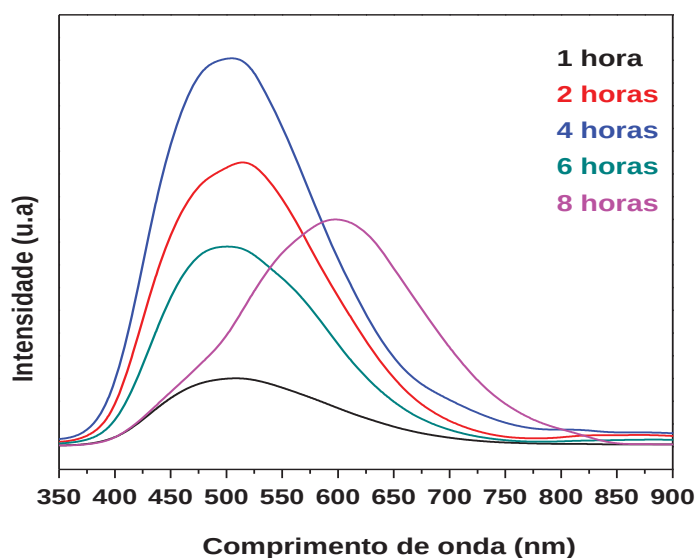


Figura 20: Espectro de fotoluminescência obtido a temperatura ambiente para os pós de PZT $0,08 \text{ molL}^{-1}$ sintetizados de 1 até 8 horas, utilizando comprimento de onda de excitação igual a 350 nm.

A fotoluminescência observada para estes materiais pode ter origem nos fenômenos de ordem desordem estrutural originada pela transição dos clusters de $[\text{ZrO}_5] \rightarrow [\text{ZrO}_6]$ e $[\text{TiO}_5] \rightarrow [\text{TiO}_6]$, e também pelos defeitos de superfície apresentados pelas partículas.

Considerando que a energia de excitação de cada *cluster* é distinta e que há diferentes *clusters* de PbTiO_3 e PbZrO_3 observa-se bandas com diferentes intensidades e deslocamentos de emissão, uma vez que todas as curvas apresentam contribuição nas diferentes regiões do espectro eletromagnético. Este comportamento notado através da decomposição das bandas de fotoluminescência, pode ser observado à partir da Figura 21 até a Figura 26, que além da decomposição, também apresentam a porcentagem de contribuição de cada cor na emissão fotoluminescente. A decomposição das bandas foi realizada utilizando função Gaussiana do programa Peak Feat 4.

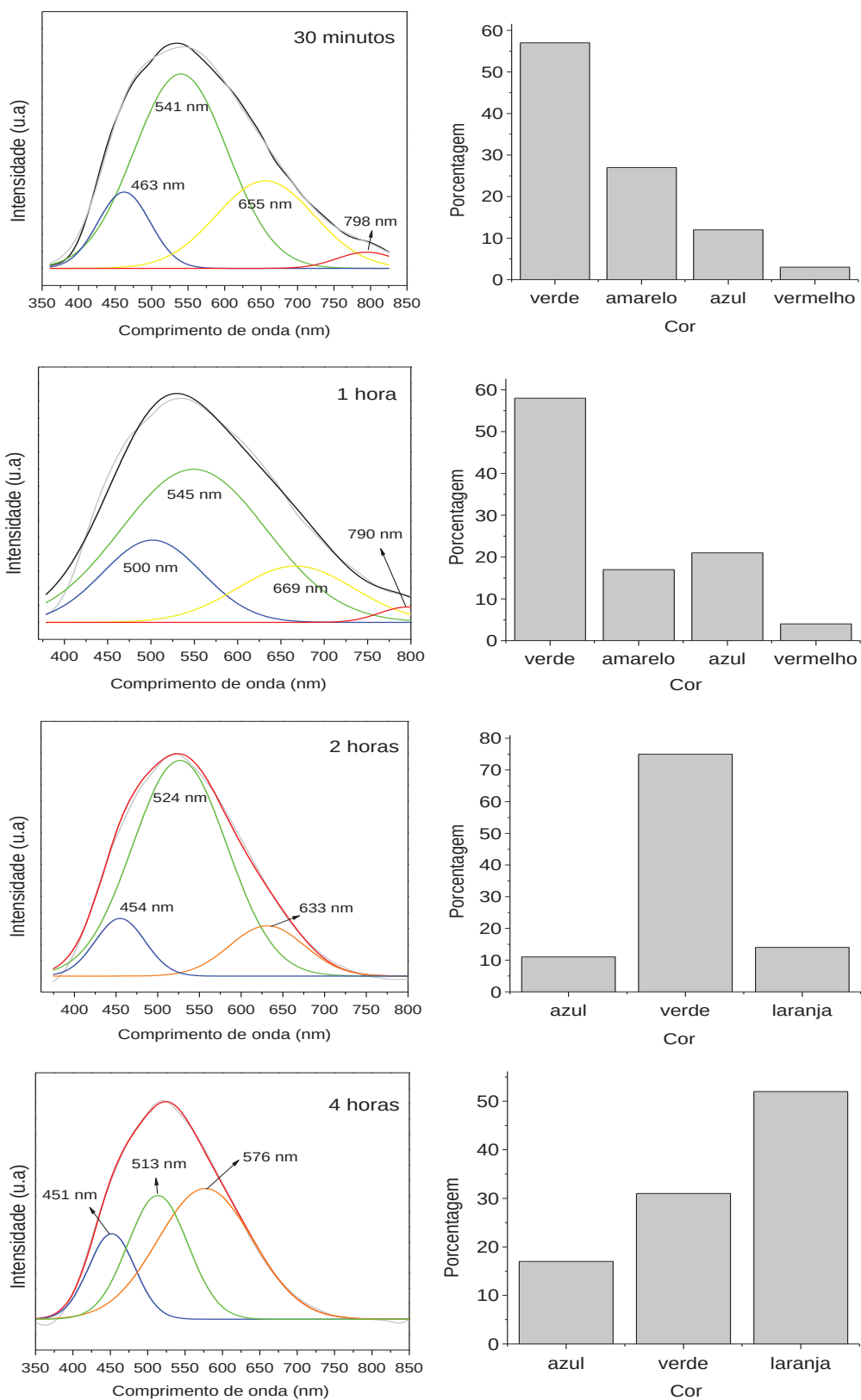


Figura 21: Decomposição das bandas de fotoluminescência dos pós de PZT 0,31 mol L⁻¹ obtidos com 30 minutos a 4 horas de síntese.

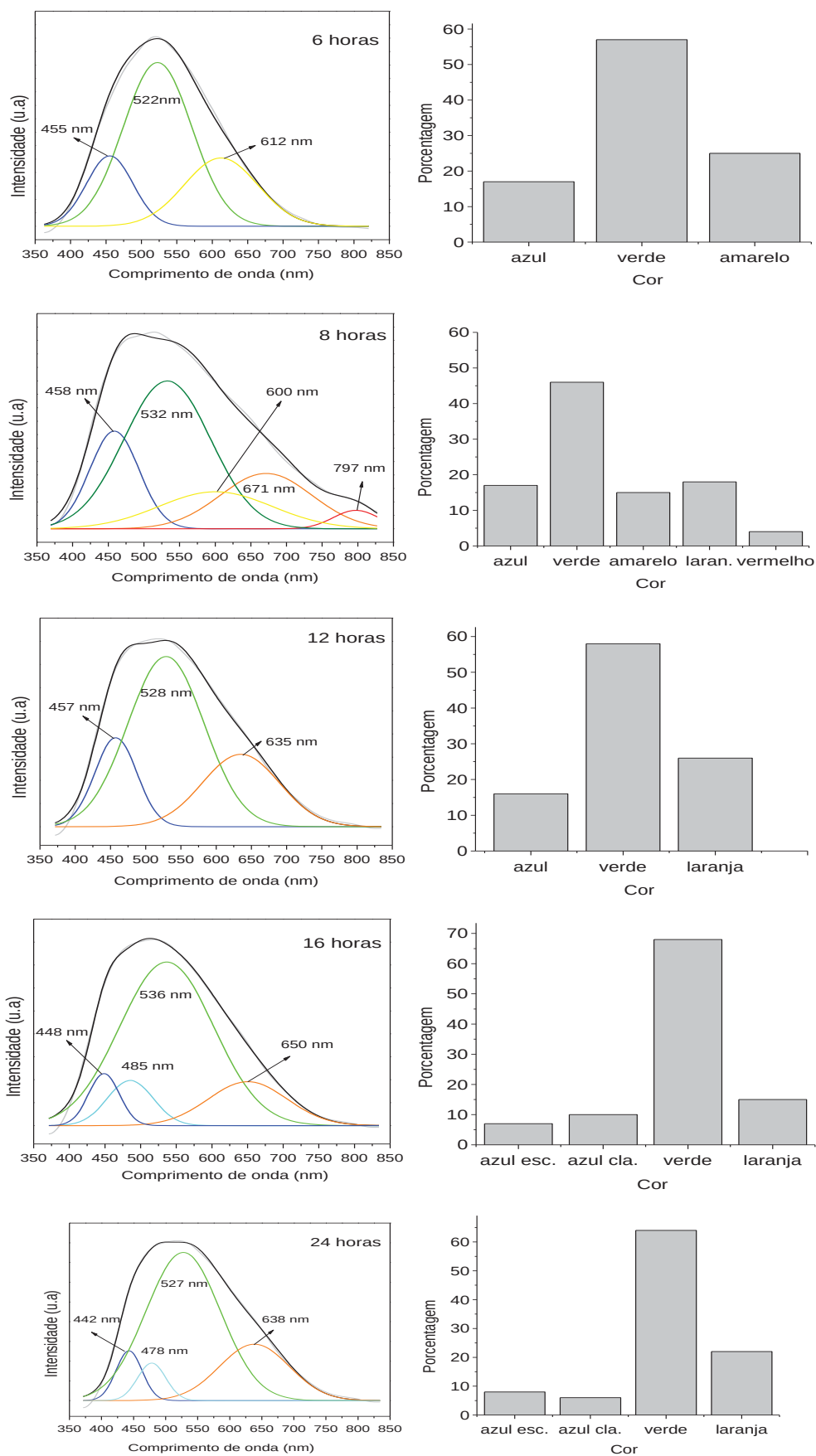


Figura 22: Decomposição das bandas de fotoluminescência dos pós de PZT 0,31 mol L⁻¹ obtidos com 6 horas até 24 horas de síntese.

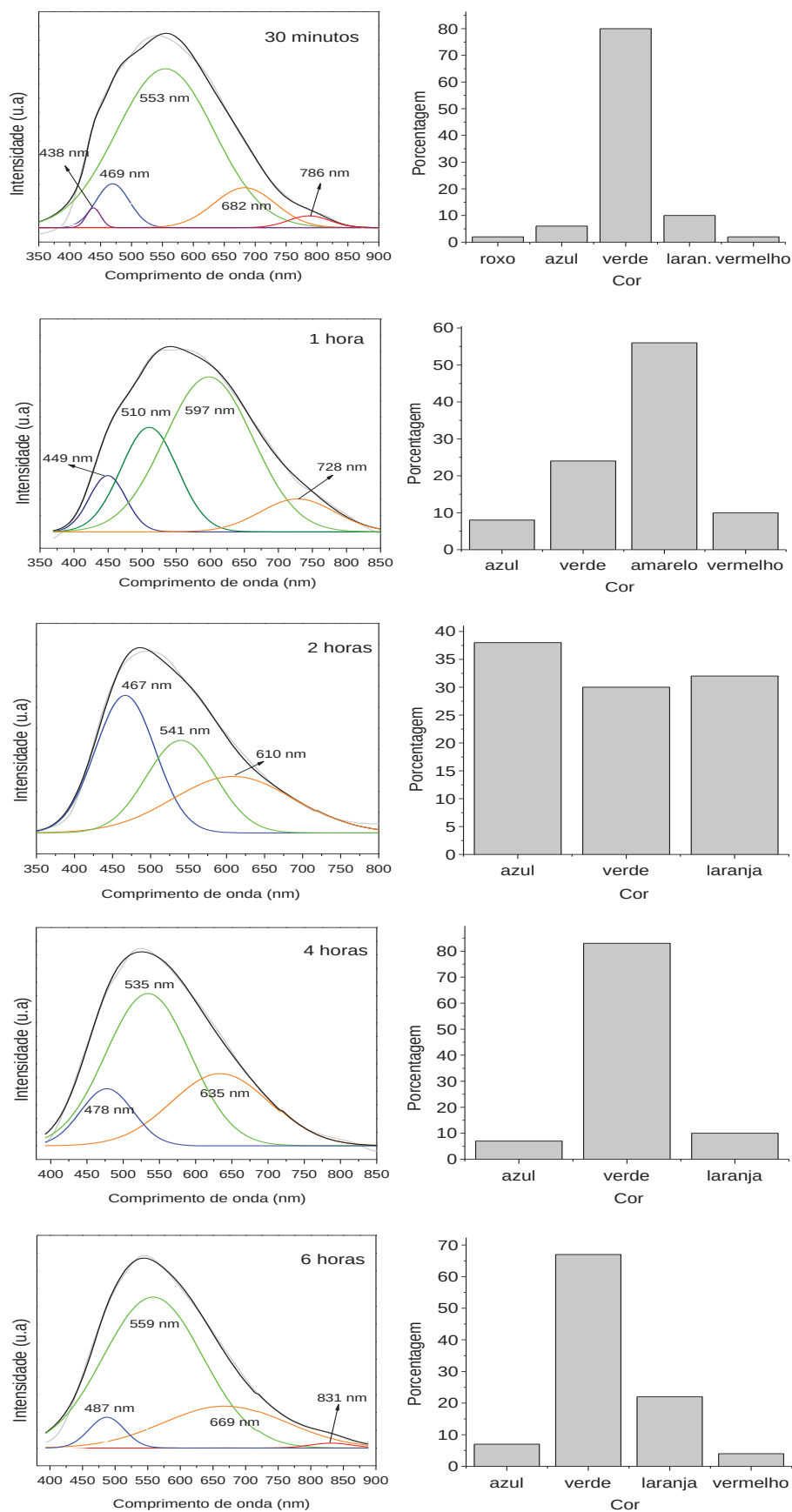


Figura 23: Decomposição das bandas de fotoluminescência dos pós de PZT 0,16 mol L⁻¹ obtidos de 30 minutos a 6 horas de síntese.

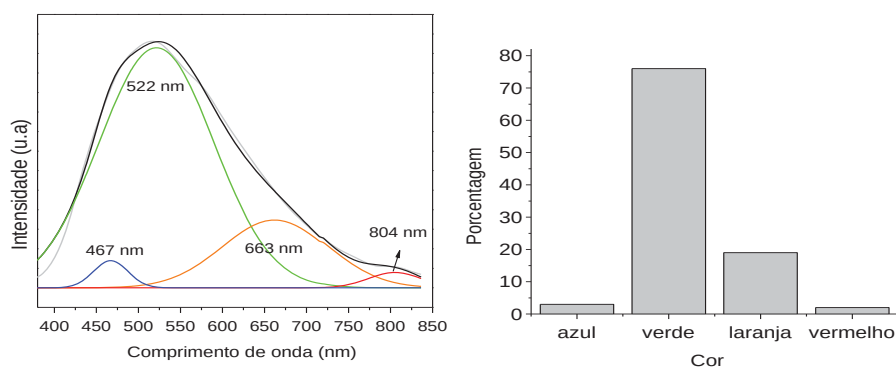


Figura 24: Decomposição da banda de fotoluminescência do pó de PZT $0,16 \text{ mol L}^{-1}$ obtido com 8 horas de síntese

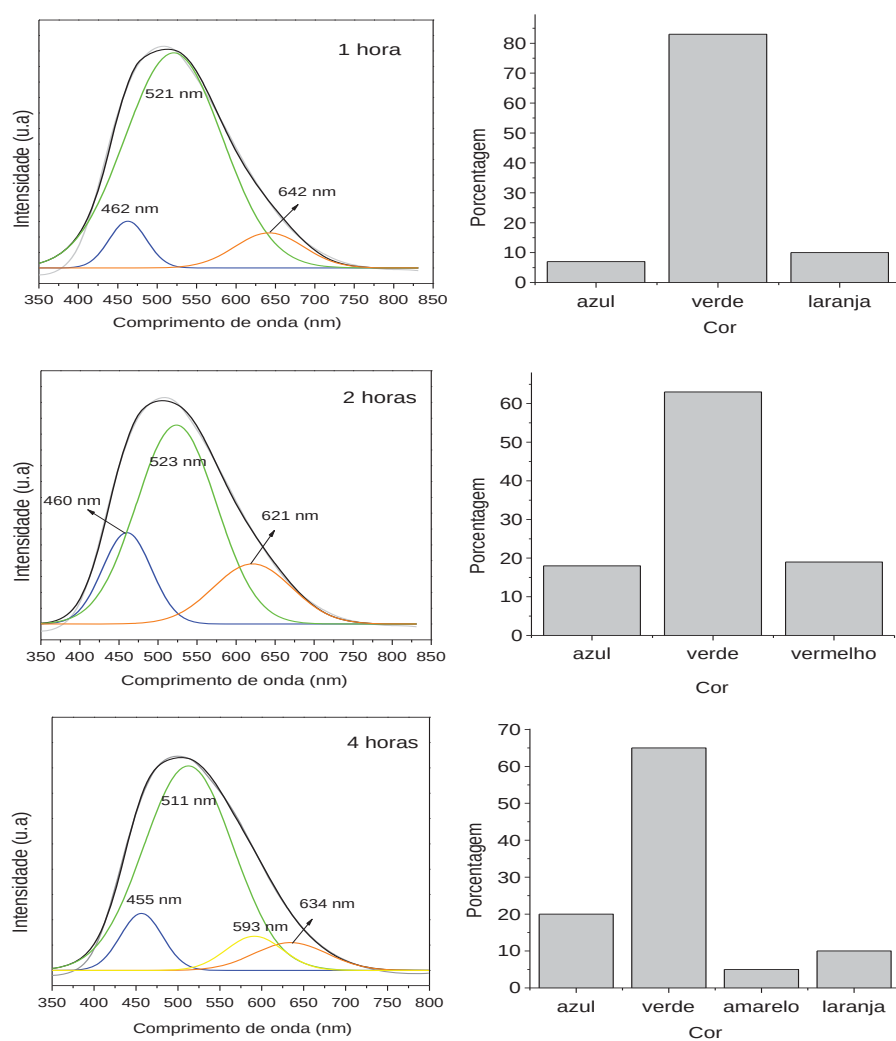


Figura 25: Decomposição das bandas de fotoluminescência dos pós de PZT $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos de 1 hora até 4 horas de síntese.

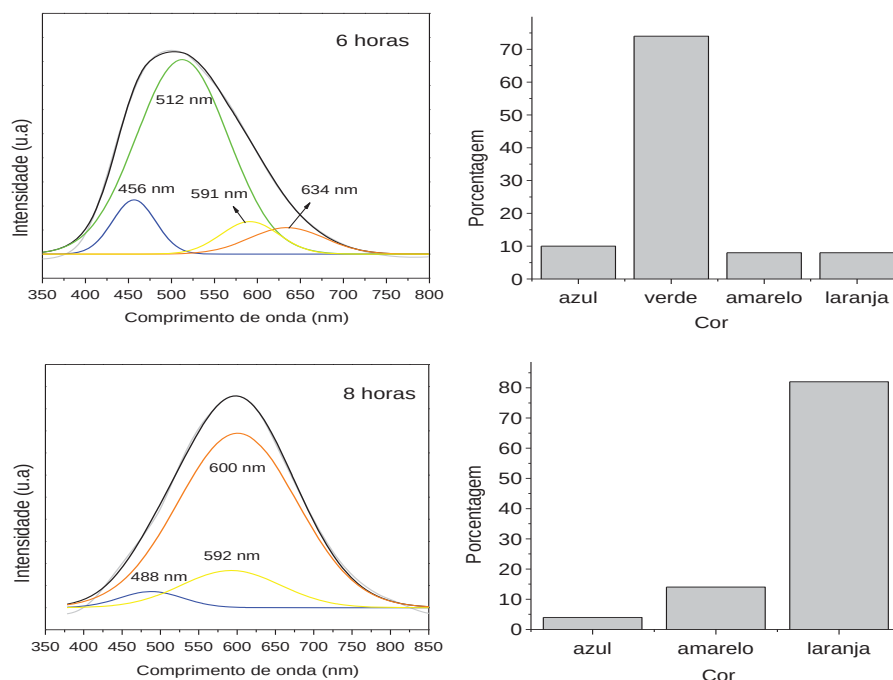


Figura 26: Decomposição das bandas de fotoluminescência dos pós de PZT 0,08 mol L⁻¹ obtidos de 6 hora até 8 horas de síntese.

Analisando as imagens, pode-se notar que cada banda possui contribuições nas diferentes regiões do espectro, sendo que as maiores contribuições ocorrem na região azul (2,3 eV), região verde (2,21 eV) e região laranja (1,9 eV). Com base nos resultados da decomposição tem-se que a maior contribuição de emissão encontra-se na região correspondente a cor verde, sendo que para os pós de concentração 0,31 mol L⁻¹ de 4 horas de síntese, e o pó de concentração 0,08 mol L⁻¹ de 8 horas de síntese, apresentam maior contribuição na região laranja.

Através das imagens, pode-se notar que para algumas amostras, a contribuição na região de cor vermelha diminui, pois ocorre o deslocamento dos espectros para a região azul. Pode-se considerar que esses deslocamentos relacionam-se aos tipos de defeitos existentes no material, pois à medida que o deslocamento para a região azul aumenta, os defeitos provenientes de distorções dos *clusters*, conhecidos como defeitos rasos apresentam maior contribuição para a emissão fotoluminescente. Já, se o deslocamento estivesse ocorrendo para a região correspondente à cor vermelha, os defeitos que estariam contribuindo para a emissão seriam os defeitos profundos, que se originam das vacâncias de oxigênio existentes na estrutura do material⁽²⁴⁾.

Resultados de cálculos teóricos para material com estrutura semelhante, CaTiO₃, realizados por Pontes⁽⁶²⁾, sugerem que a formação do grupo [TiO₅] pelo deslocamento de

oxigênios podem introduzir níveis eletrônicos entre o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO- *highest occupied molecular orbital*), e o orbital molecular vazio de menor energia (LUMO- *lowest unoccupied molecular orbital*). Foi observado que as presenças de outros defeitos no material podem formar níveis de energia que se localizam na região do *band gap* atuando como centro de absorção óptica, concluindo que a fotoluminescência associa-se com os defeitos da estrutura do material e que emissão fotoluminescente na região visível do espectro eletromagnético pode ser atribuída a transição direta entre a Banda de Valência (BV) e a Banda de Condução (BC), pois a energia que foi utilizada para o processo de excitação (488 nm = 2,52 eV) era menor que a energia de “*band gap*” do material (3,48 eV), e Leite ⁽⁶³⁾ fez o mesmo estudo para PbTiO₃ realizado por Pontes ⁽⁶²⁾ verificando também a presença do grupo [TiO₅], fazendo com que fossem criados novos níveis de energia entre os orbitais moleculares HOMO-LUMO, diminuindo o valor de energia entre a Banda de Valência e a Banda de Condução, observando que a fotoluminescência associa-se aos defeitos estruturais devidos a recombinação radiativa de elétron-buraco (Ti³⁺ - O⁻)

A origem da emissão da fotoluminescência a temperatura ambiente tem sido investigada, verificando que a emissão de materiais do tipo ABO₃ é proveniente da desordem estrutural a curta distância ou defeitos tipo vacâncias de oxigênio ^(63,64). A desordem estrutural resulta na formação de *band gap* intermediários no quais elétrons e buracos podem ser recombinados ⁽⁶³⁾. Os *clusters* de oxigênio geram estados localizados no *gap* acarretando uma distribuição de carga não homogênea, permitindo a captura de elétrons. Os níveis localizados são energeticamente distribuídos com energias diferentes capazes de excitar os elétrons presos nos *clusters* ⁽⁶³⁾.

Antes da excitação pode ser criado um buraco nos estados receptores [ZrO₅.V_O’], [TiO₅.V_O’] ou [PbO₁₁.V_O’] e um elétron nos estados fornecedores [ZrO₆]’, [TiO₆]’ e [PbO₁₁]’. Isso sugere que as vacâncias na banda de valência podem ser necessárias para a transição eletrônica entre a banda de valência e a banda de condução ^(24,63).

No complexo, os *clusters* de [ZrO₆]’, [TiO₆]’ ou [PbO₁₁]’ agem como doadores de elétrons, enquanto os complexos [ZrO₅.V_O’], [TiO₅.V_O’] ou [PbO₁₁.V_O’] representados pelas vacâncias, tendem a armazenar elétrons. Após a excitação gerada pelo fóton ocorre a recombinação conforme mostrado na literatura ⁽²⁴⁾.

Através dos resultados de DRX e Raman, pode ser observada a ordenação local e a longo alcance do material. Apesar dessa ordenação, a grande faixa de emissão fotoluminescente demonstra que o material encontra-se desordenado a médio alcance, podendo existir variações entre os ângulos do tetraedro ou dos ângulos que ligam os *clusters*

de $[\text{ZrO}_5] \rightarrow [\text{ZrO}_6]$, $[\text{TiO}_5] \rightarrow [\text{TiO}_6]$ e $[\text{PbO}_{11}] \rightarrow [\text{PbO}_{12}]$, e ainda de defeitos presentes na superfície do material. As emissões fotoluminescentes podem derivar-se de *tiltis*, vacâncias de íons, distorções de ângulos estruturais, defeitos de superfície, efeitos de confinamento quântico ou superfícies diferentes de *bulk*.⁽⁵²⁾ A fotoluminescência pode ser favorecida pelas diferentes densidades eletrônicas presentes nos *clusters* devido aos defeitos com estrutura, dando origem à banda larga observada nos espectros, e seus respectivos deslocamentos pelas diferentes regiões de energia do espectro eletromagnético.

Kima e colaboradores⁽⁶⁵⁾ citam que as emissões fotoluminescentes a temperatura ambiente que ocorrem em regiões de menor energia do espectro eletromagnético (amarelo/vermelho) são provenientes de estados originados por defeitos que geram níveis profundos. Já, defeitos geradores de níveis rasos, são responsáveis por emissões em regiões de maior energia (violeta/azul).

A fonte de excitação, correspondente a energia de absorção para promover os elétrons dos estados 2p do O para os estados 3d do Ti ou para os 4d do Zr dentro da banda proibida. Após ocorrer a excitação, ocorre a recombinação entre os estados d mais próximos da banda de condução, dando origem a banda larga de emissão fotoluminescente devido as transições ocorridas entre $2p \rightarrow 3d$ ou $2p \rightarrow 4p$ ⁽⁶⁶⁾.

O tempo de síntese tem influência para os níveis de energia, pois há a ordenação dos mesocristais com o aumento do tempo de síntese, reforçando o fato de a emissão fotoluminescente relaciona-se com os defeitos e distorção da estrutura perovskita.

No primeiro estágio de crescimento, quando os microcristais se organizam para formar os mesocristais sendo necessário superar barreiras de energia para a formação de nanoplacas. O comportamento fotoluminescente durante o processo de crescimento dos cristais pode ser atribuído a defeitos gerados pela junção de diferentes nanoplacas.

O modelo da Banda Larga ⁽²⁴⁾, Figura 27, ilustra o que ocorre no processo de emissão fotoluminescente do PZT. De acordo com Blasse e Grabmaier ⁽¹⁶⁾, a emissão fotoluminescente deve-se pelo retorno radiativo do estado excitado para o estado fundamental. Nos processos não radiativos, ocorre perda de energia do estado excitado através de vibrações na rede cristalina. O processo de emissão radiativa ocorre com maior facilidade se houver elétrons armadilhados por buracos no *band gap*. ⁽¹⁶⁾

A ordem e desordem dos *clusters* resultam em níveis de energia intermediários capazes de armadilhar elétrons. No caso do PZT, a transferência de carga dos elétrons armadilhados pode ocorrer entre os complexos $[\text{TiO}_6]' \rightarrow [\text{ZrO}_5.V^Z_0]$, $[\text{TiO}_6]' \rightarrow [\text{TiO}_5.V^Z_0]$,

$[\text{ZrO}_6] \rightarrow [\text{TiO}_5\text{V}_0^{\text{Z}}]$ ou pares de elétron-buraco na rede cristalina do material quando excitado.⁽²⁴⁾

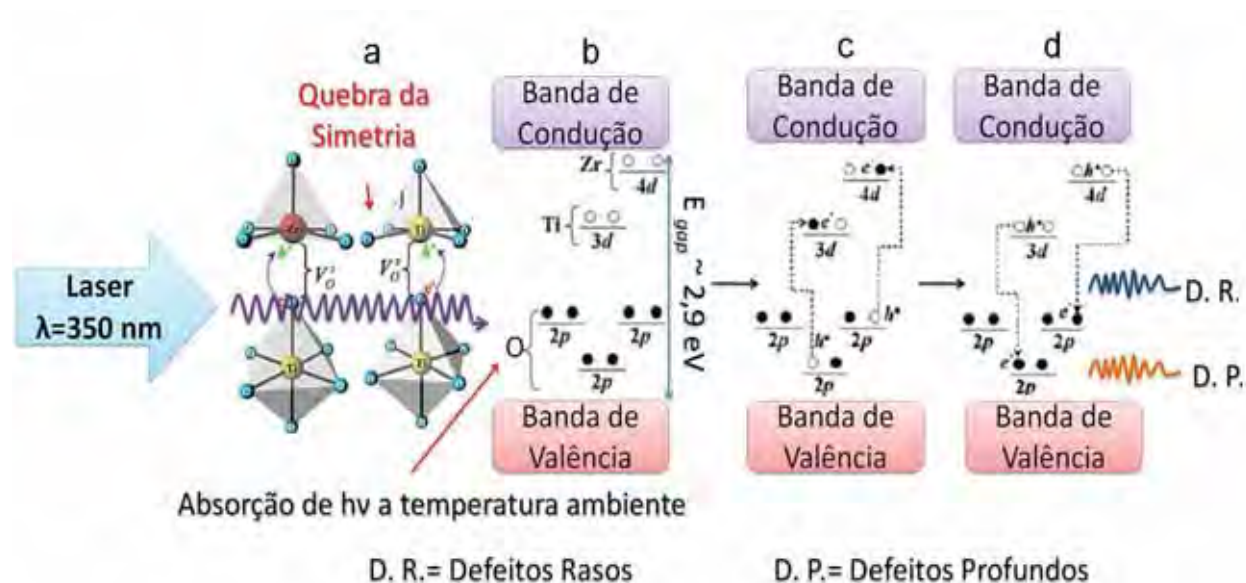


Figura 27: Esquematização dos processos envolvidos no Modelo da Banda Larga⁽²⁴⁾.

De acordo com a Figura 26 em **(a)** ocorre a quebra da simetria, formando níveis de energias intermediários compostos pelos níveis 2p do O, 3d do Ti e 4d do Zr. Durante o processo de excitação **(b)** a temperatura ambiente, os elétrons que se encontravam nos orbitais 2p do O são promovidos para os orbitais 3d do Ti ou para os orbitais 4d do Zr como consequência da absorção de fótons ($h\nu$), induzindo a formação de éxcitons auto aprisionados “*self trapped excitons*” (STEs), elétrons (e^-) capturados por buracos ($h^\cdot$). Em **(c)** quando os elétrons retornam dos níveis mais energéticos (3d Ti ou 4d do Zr), para o nível de menor energia (2p O), ocorre o processo de fotoluminescência ($h\nu'$). Na ilustração **(d)**, a distribuição e contribuição desses níveis de energia influenciam no valor de E_{gap} , e consequentemente no comportamento fotoluminescente do material. Com base nesses conceitos, pode-se dizer que o perfil do espectro fotoluminescente pode ser influenciado pelo comprimento de onda que é utilizado para a excitação⁽²⁴⁾.

Rout e colaboradores ilustram os diferentes comportamentos de emissão fotoluminescente para pós de Titanato Zirconato de Bário (BZT), de acordo com comprimento de onda que é utilizado para a excitação. Para a emissão fotoluminescente na região azul do espectro eletromagnético tem-se a contribuição de defeitos rasos, já para a emissão na região laranja, os defeitos profundos contribuem para a emissão.⁽²⁴⁾

7.4 Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).

Os valores do *band gap* óptico foram obtidos através das análises na região do UV-visível, representadas pelos espectros das Figuras 28 a 31. A absorção óptica e a energia do *band gap* são controladas pela ordem e desordem estrutural. O aumento da energia do *band gap* deve estar associado com a redução de defeitos na rede estrutural do material, pois os menores valores de *band gap* estão relacionados à maior número de defeitos estruturais.

A equação proposta por Wood e Tauc ⁽⁵³⁾ foi utilizada para estimar o *band gap* do material. De acordo com os autores, a energia do *band gap* está relacionada com absorbância e a energia do fóton de acordo com a seguinte equação: $h\nu\alpha \propto (h\nu - E_{gap})^n$, em que α é a absorbância, h é a constante de Planck, ν é a frequência, $E_{(gap)}$ é a energia óptica do *band gap*, e n pode ter os valores de $\frac{1}{2}$, 2, $\frac{1}{3}$ ou 3. Os titanatos são caracterizados por apresentarem transições diretas permitidas, e neste caso, $n=2$. ⁽⁶⁷⁾

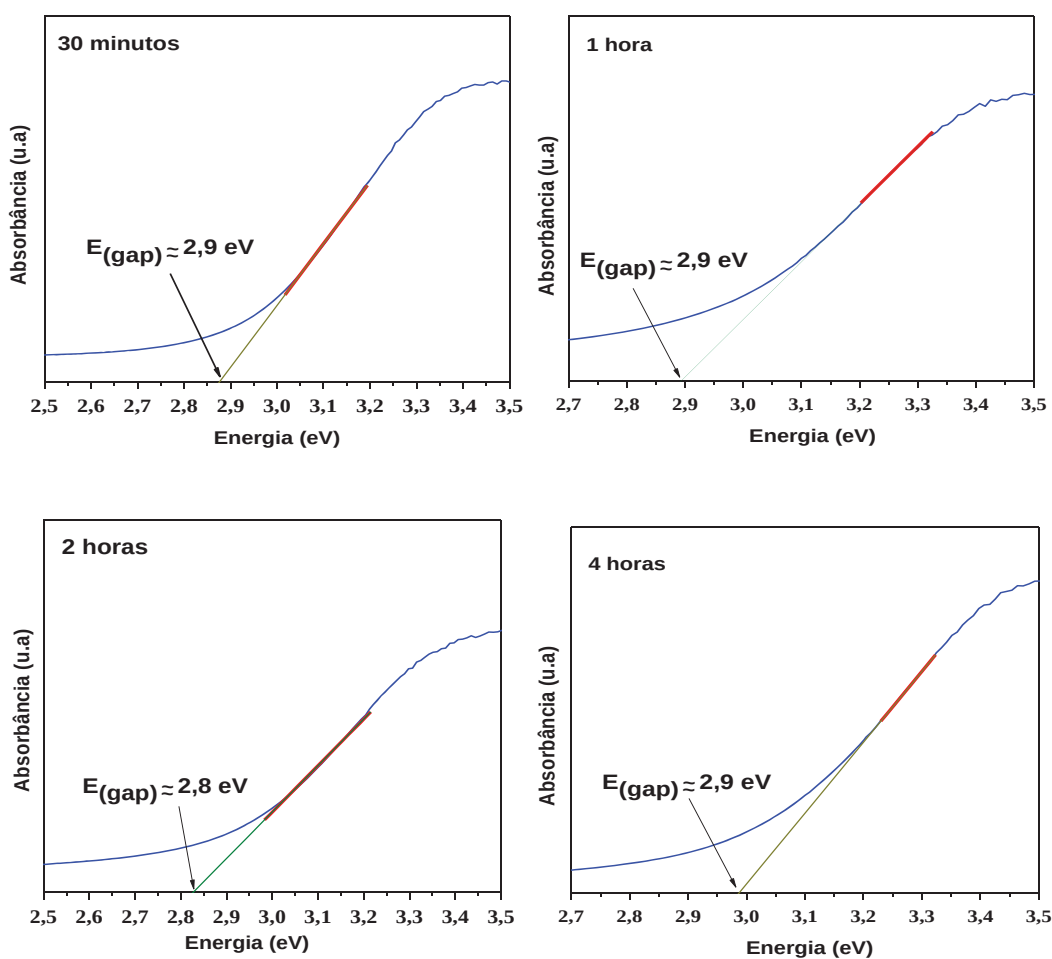


Figura 28: Espectros de absorção na região do UV-visível obtidos para os pós de PZT 0,31 mol L⁻¹ obtidos pelos tempos de 30 minutos até 4 horas de síntese.

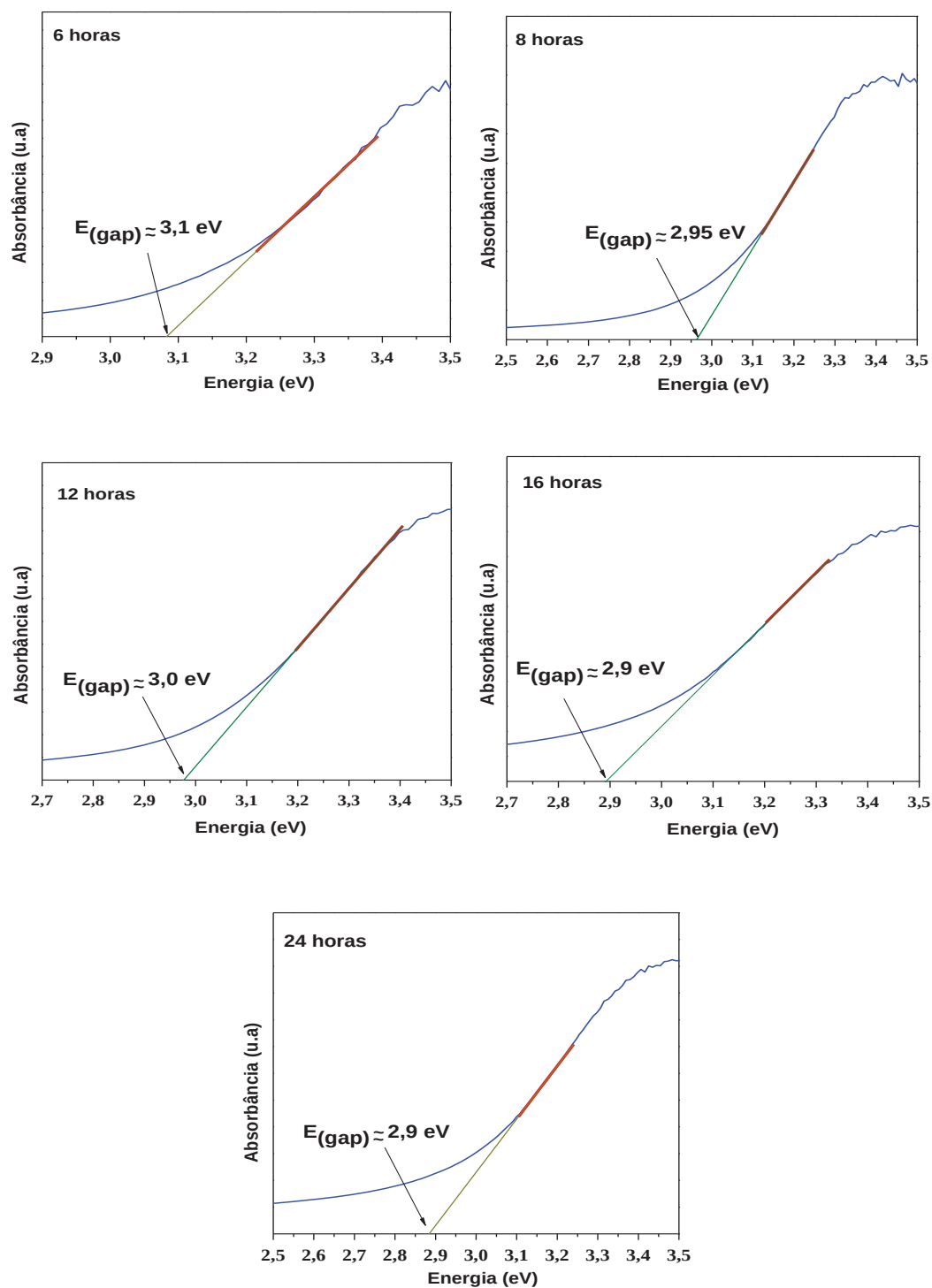


Figura 29: Espectros de absorção na região do UV-visível obtidos para os pós de PZT $0,31 \text{ molL}^{-1}$ obtidos pelos tempos de 6 horas até 24 horas de síntese.

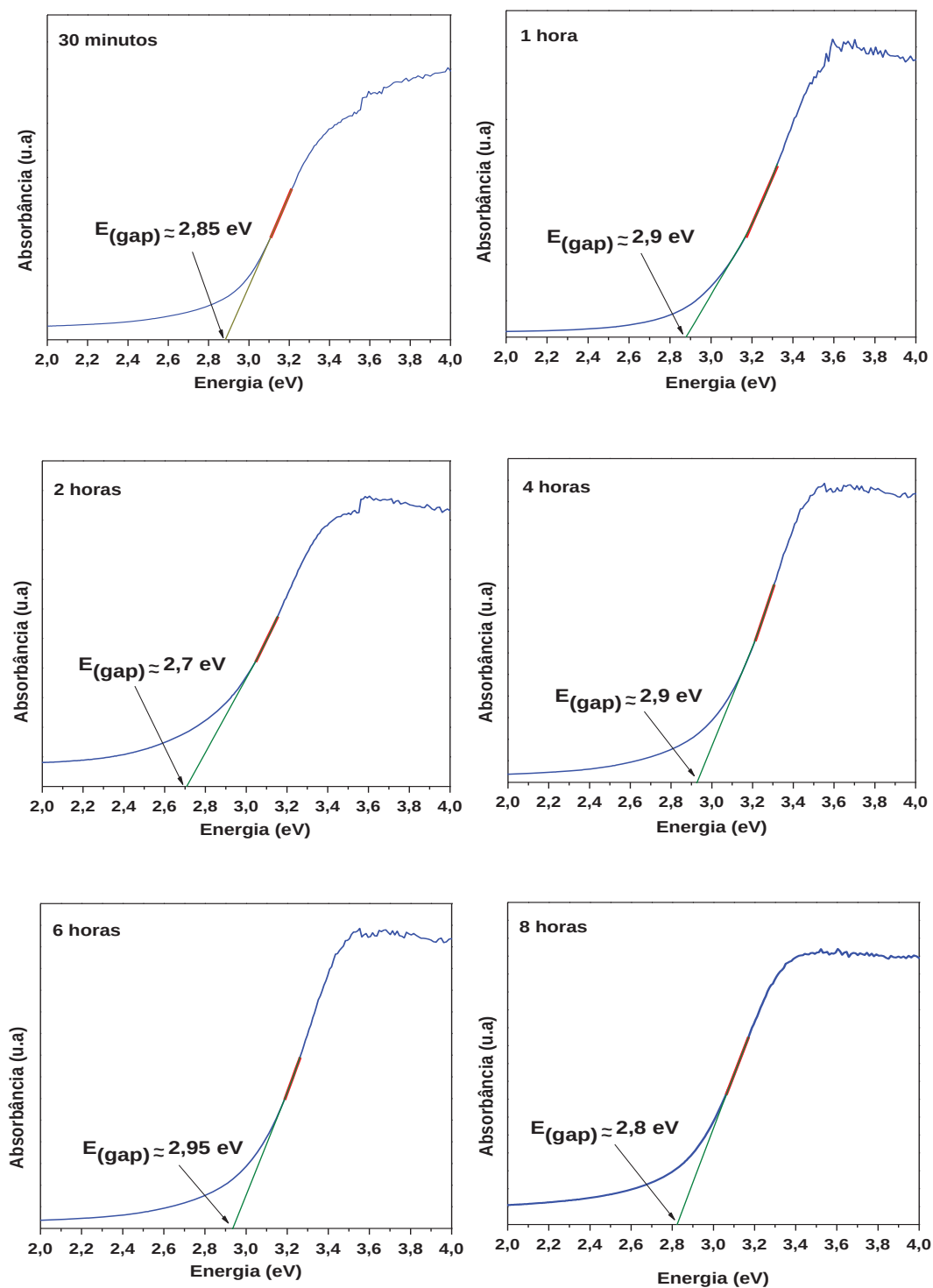


Figura 30: Espectros de absorção na região do UV-visível obtidos para os pós de PZT $0,16 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos pelos tempos de 30 minutos até 8 horas de síntese.

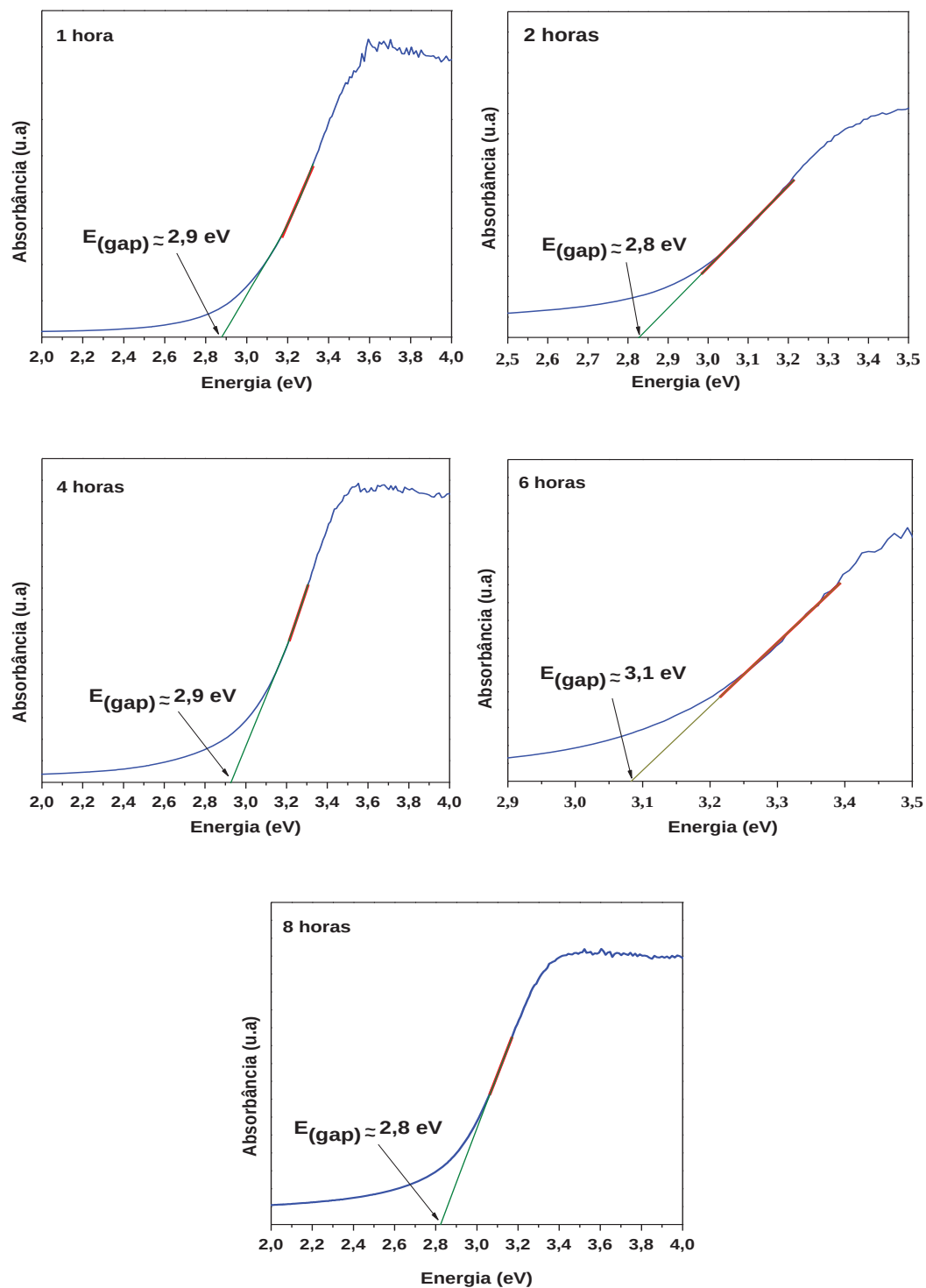


Figura 31: Espectros de absorção na região do UV-visível obtidos para os pós de PZT $0,08 \text{ molL}^{-1}$ obtidos pelos tempos de 1 hora até 8 horas de síntese.

A Figura 32 ilustra a relação entre o *band gap* do material e os tempos de síntese. Analisando as imagens nota-se que os valores de *band gap* variam de 2,7 a 3,0 eV. Os valores do *band gap* e as intensidades fotoluminescentes mostram que para os pós de concentração $0,31 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,16 \text{ mol L}^{-1}$ a maior intensidade fotoluminescente (2 horas de síntese) apresenta menor valor de *band gap* óptico.

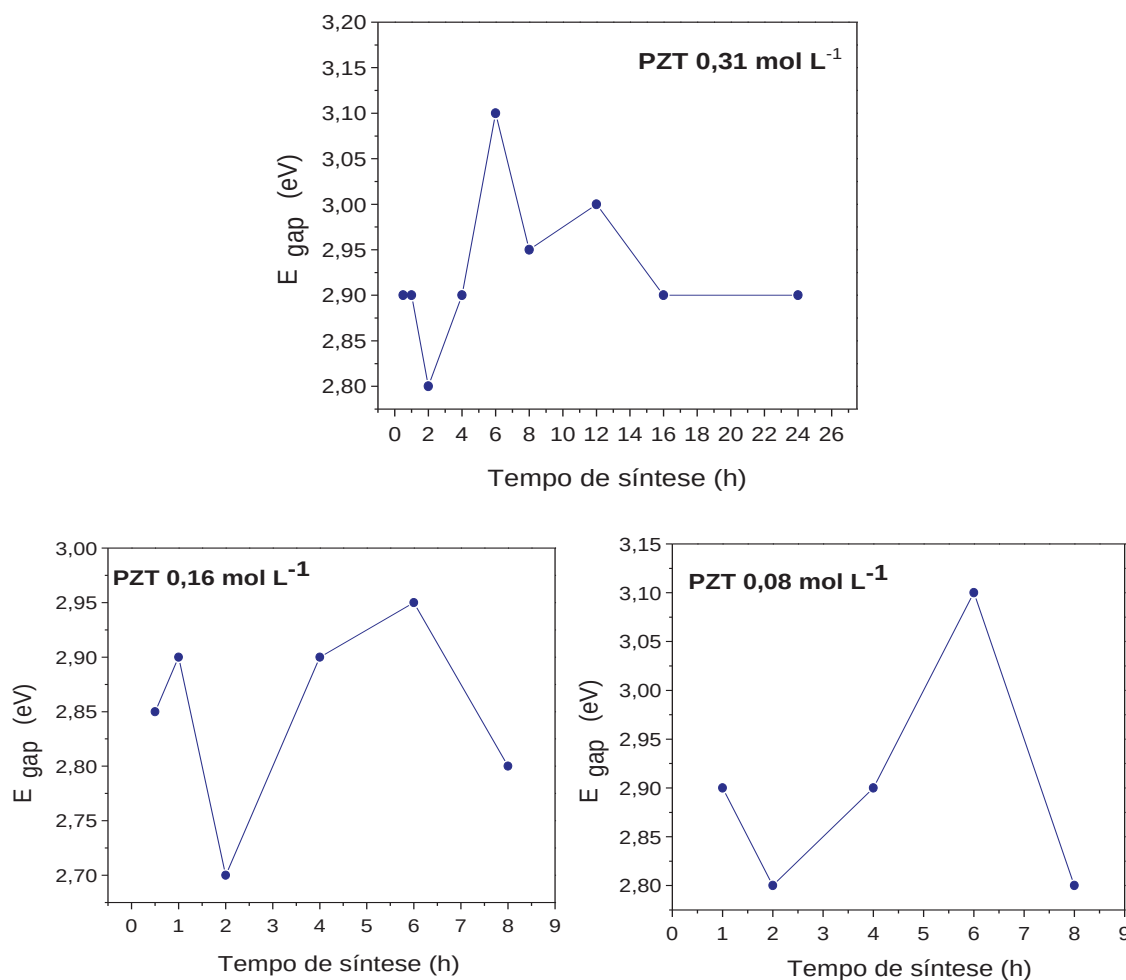


Figura 32: Relação entre o *band gap* e o tempo de síntese para os pós de PZT sintetizados partindo de diferentes concentrações de precursor.

Tiwari ⁽⁶⁸⁾, observou o *band gap* do PZT entre 3,2 e 3,7 eV. Por sua vez, Peng determinou *band gap* de 3,6 eV e Hanjie Huang⁽⁶⁹⁾ calculou Energia do *gap* igual a 2,4 eV. A diferença entre os valores de *band gap* para um mesmo material pode-se dar pelas diferenças entre o processamento dos materiais e os diferentes tipos de defeitos gerados por cada síntese. Valores diferentes de *band gap* podem indicar a existência de diferentes níveis de energia intermediários entre a banda de valência e a banda de condução originada pelo grau de ordem-desordem estrutural devido à quebra de simetria gerada pelas vacâncias de oxigênio nos

clusters [TiO₅]-[TiO₆] ou pela distorção da rede cristalina gerando defeitos estruturais a média ou a longa distância. Com o aumento do tempo de síntese, pode ocorrer reorganização estrutural com eliminação de certos tipos de defeitos e criação de novos tipos, gerando diferentes valores de *band gap*. Baseado nestas observações pode-se dizer que os valores de *band gap* são resultados de defeitos rasos e defeitos profundos. De acordo com Cavalcante ⁽⁷⁰⁾ os defeitos profundos apresentam menor valor E_{gap} , e são considerados centros emissores à temperatura ambiente, responsáveis pelas emissões verdes, amarelas, laranjas e vermelhas. Já, os defeitos rasos têm alto valor de E_{gap} relacionam-se com a emissão nas regiões violeta e azul.

3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução (MEV-FEG)

Realizou-se a microscopia eletrônica de varredura a fim de observar as variações morfológicas do material em função de seu processamento. A evolução da morfologia e do tamanho das partículas está ilustrada nas Figuras 33, 34, 35 e 36. Analisando as imagens nota-se que as partículas apresentam forma cúbica, sendo que para alguns tempos de síntese, observa-se que os cubos apresentam distorção de ângulos.

Para PZT 0,31 molL⁻¹, Figura 33 e 34, observa-se que as amostras tratadas durante 30 minutos e 1 hora não estão bem definidas morfológicamente. A partir de 2 horas de síntese as partículas têm a forma de cubos com as arestas e superfícies melhor definidas. A partir de 6 horas as superfícies apresentam um grande número de defeitos, sendo que para 16 e 24 horas as arestas e superfícies perdem definição, apresentam-se “corroídas”. Uma possível explicação para este fato, é que a partir de 8 horas de síntese as partículas formadas começam a se dissolver gerando defeitos na superfície, especialmente nas arestas (regiões de maior energia). Com tempos mais longos de síntese, a solução volta a se concentrar em íons e reinicia-se a deposição do material na superfície de partículas que não se dissolveram, gerando assim um ciclo de dissolução-precipitação de material. Este fenômeno pode ocorrer pelo fato de um grande número de cristais serem formados simultaneamente, resultando na precipitação de cristais de PZT em cima de cristais já formados, devido a menor energia livre de cristalização das partículas que não se dissolveram.

O processo de dissolução-precipitação pode ser descrito da seguinte forma: no estágio inicial o reagente é aquecido e os precursores dissolvem-se na solução mineralizadora formando os núcleos de PZT. Em seguida a cinética de crescimento do cristal é favorecida. Por fim, a cristalização ocorre, e quando o tempo de reação é longo, após a concentração inicial de íons ficar muito baixa, a fim de reestabelecer o equilíbrio do meio, as partículas se ressolubilizam e posteriormente se cristalizam sobre a superfície das maiores ⁽⁷¹⁾. Tal mecanismo pode ser ilustrado pela Figura 37.

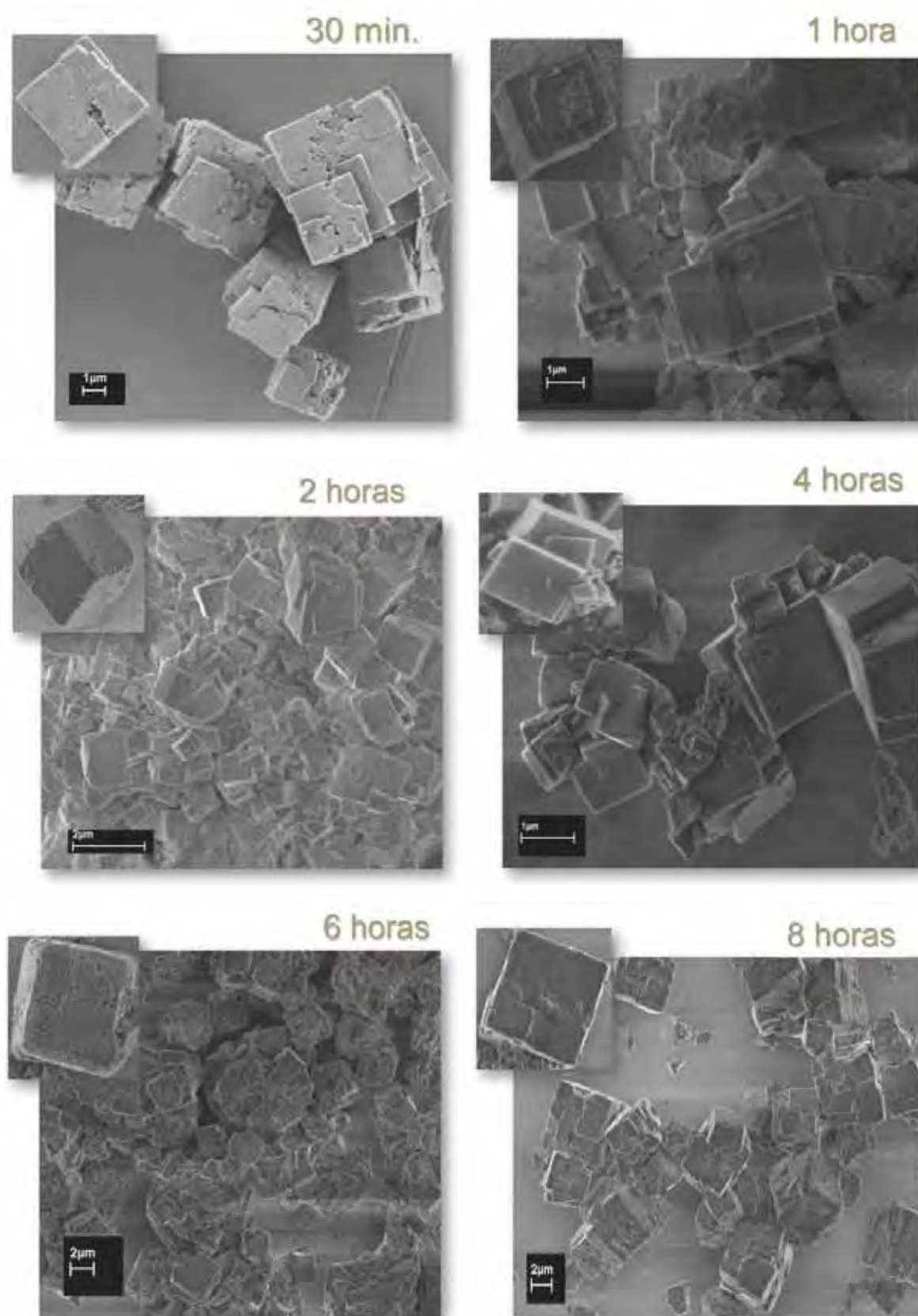


Figura 33: Fotomicrografias obtidas por meio de MEV-FEG dos pós de PZT de concentração $0,31 \text{ mol L}^{-1}$, pelos tempos de 30 minutos a 8 horas de síntese.

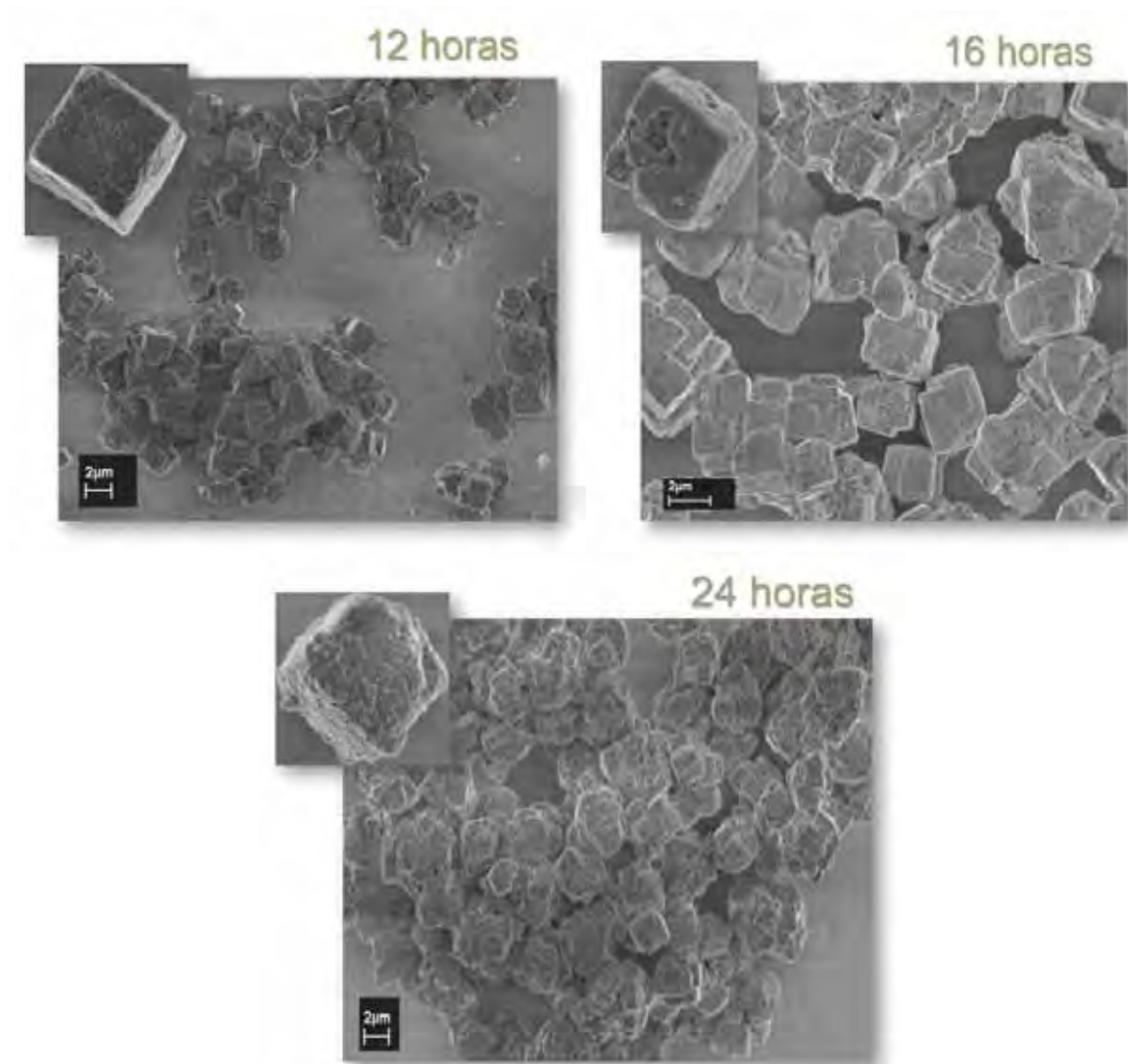


Figura 34: Fotomicrografias obtidas por meio de MEV-FEG dos pós de PZT de concentração $0,31 \text{ mol L}^{-1}$, pelos tempos de 12 horas a 24 horas de síntese.

Analisando as imagens obtidas para o PZT $0,16 \text{ mol L}^{-1}$, Figura 35, observa-se com maior clareza o desenvolvimento da morfologia das partículas com o passar do tempo de síntese. Para 30 minutos a morfologia ainda não se encontra bem definida, sendo que a partir de 1 hora, as arestas estão melhores definidas, e à partir de 2 horas de síntese percebe-se que novos cubos são formados pela agregação de cubos já formados. Isto pode ser observado pelas fotomicrografias que indicam o crescimento de um cubo menor na superfície de um maior já existente. Para 2 horas de síntese também se observa que a superfície é mais lisa quando comparada a 1 hora. Após 4 horas de síntese a superfície observada apresenta alguns buracos e crescimento de partículas de menor tamanho na superfície de uma já formada. A partir de 6 horas, novamente a superfície apresenta-se “corroída” e para 8 horas, tem-se cubos

crescendo usando cubos iniciais como *templates*, este comportamento pode ser observado para partículas obtidas a partir de 2 horas de síntese.

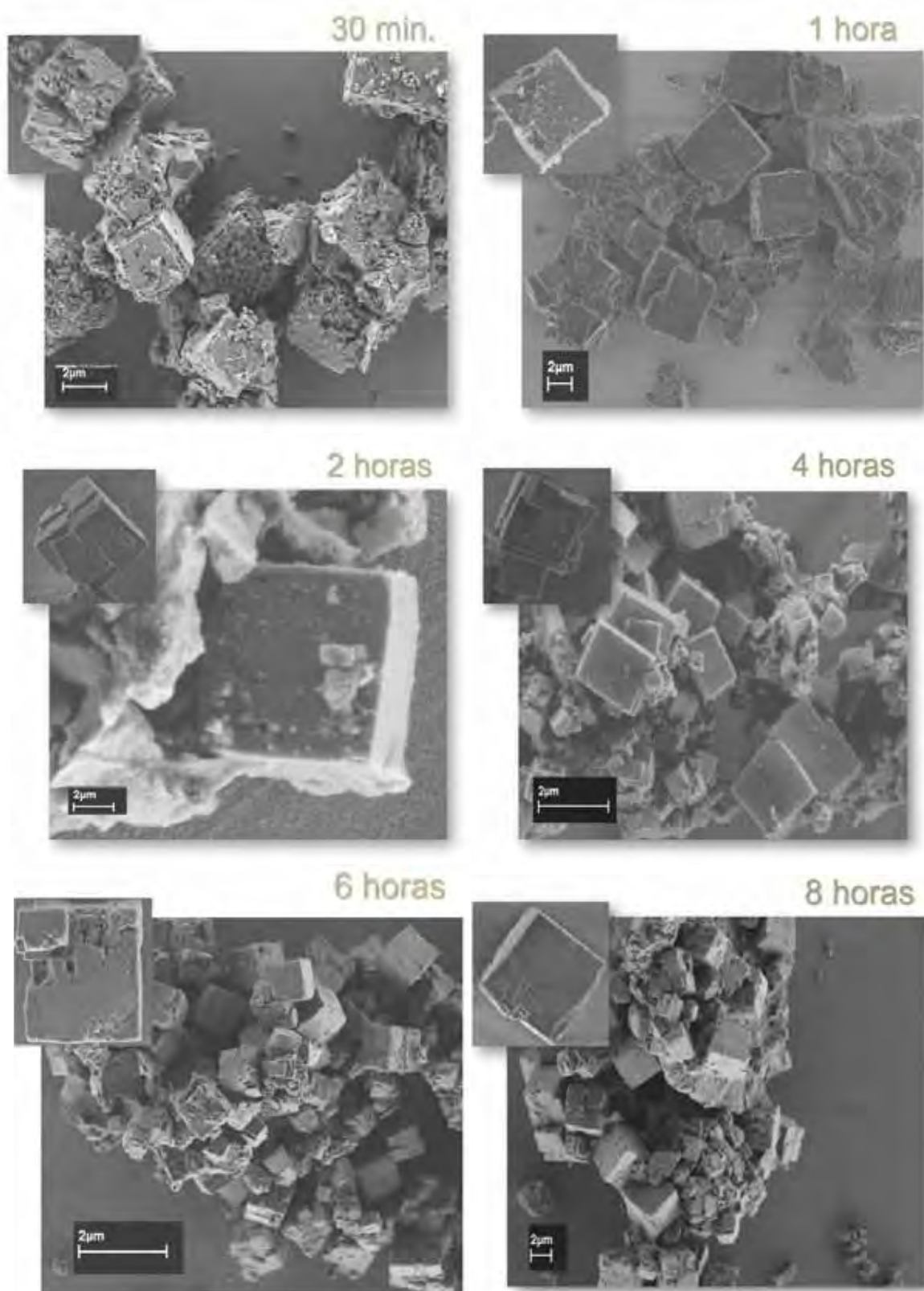


Figura 35: Fotomicrografias obtidas por meio de MEV-FEG dos pós de PZT de concentração $0,16 \text{ mol L}^{-1}$, pelos tempo de 30 minutos até 8 horas de síntese.

A evolução morfológica das partículas obtidas com menor concentração de precursor ($0,08 \text{ molL}^{-1}$) está representada pela Figura 36. Para 1 e 2 horas de síntese as partículas apresentam forma de placas, sendo a formação de cubos favorecida por tempos mais longos de síntese, através da junção das placas inicialmente formadas. Observando a imagem para a 8 horas de síntese, notam-se a existência de partículas não cúbicas cristalizadas em cima de cubos. Verificando os espectros fotoluminescentes para essas amostras (Figura 20), verifica-se que a banda fotoluminescente para o produto obtido com 8 horas de síntese, apresenta deslocamento para a região direita do espectro, e sua maior contribuição de emissão encontra-se na região da cor laranja. Esse deslocamento pode ser favorecido pelos defeitos de superfície gerados durante a cristalização das partículas.

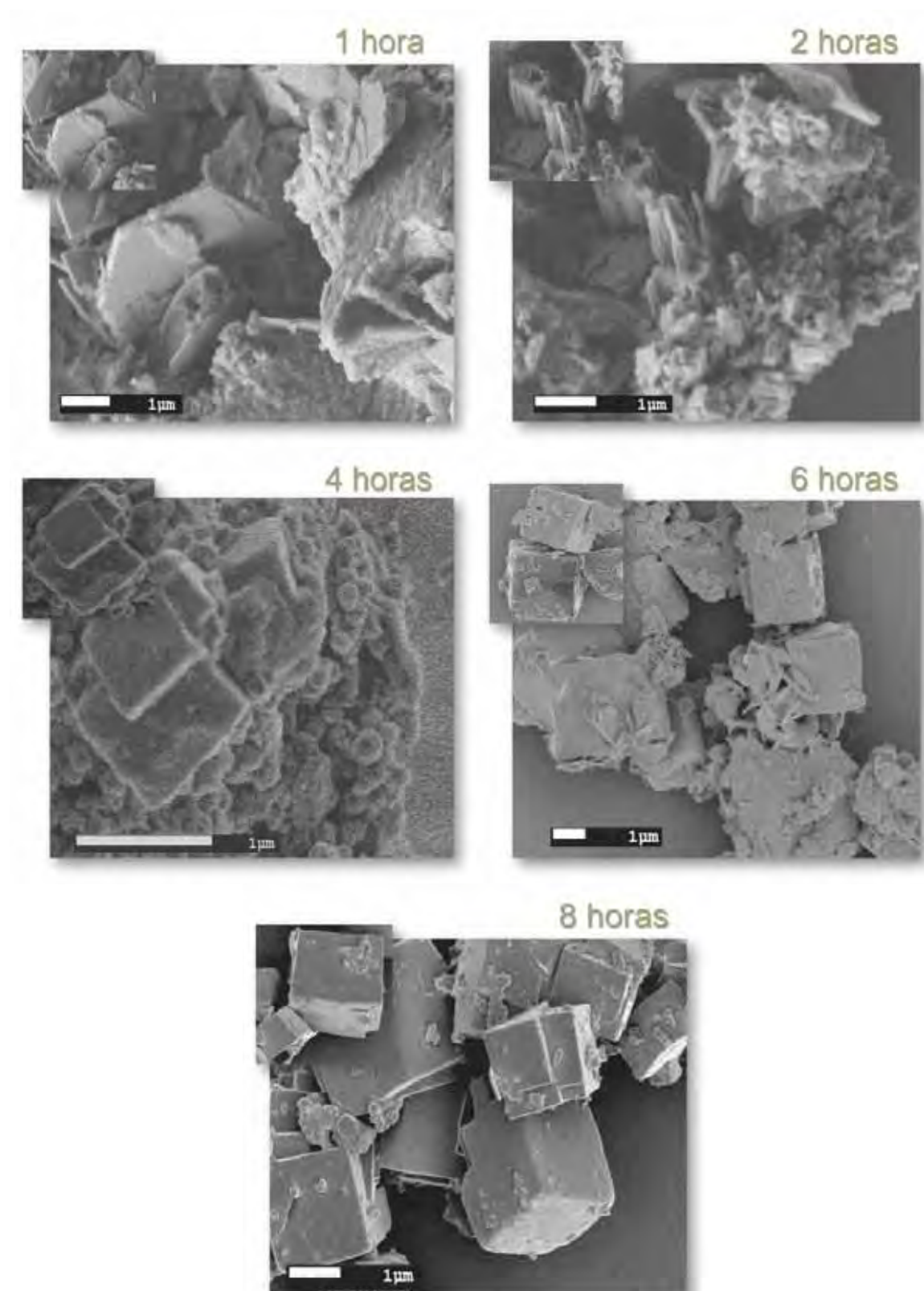


Figura 36: Fotomicrografias obtidas por meio de MEV-FEG dos pós de PZT de concentração $0,08 \text{ mol L}^{-1}$, pelos tempos de 1 hora até 8 horas de síntese.

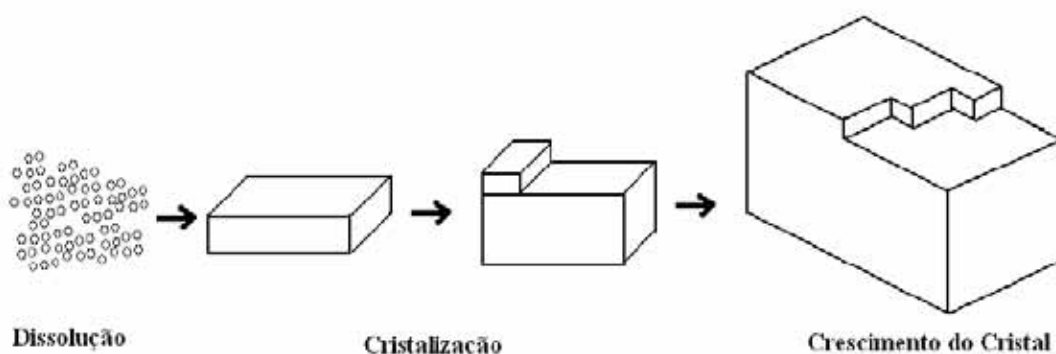


Figura 37: Mecanismo de crescimento das partículas de PZT, segundo o processo de dissolução-cristalização. ⁽⁷¹⁾

A literatura apresenta estudos de PZT com diferentes morfologias. Yang e colaboradores partiram do método hidrotérmico convencional, na presença de auxiliares de cristalização como ácido poliacrílico (PAA) e álcool polivinílico (PVA), obtendo partículas de PZT com forma de agulhas nanométricas, sendo que com excesso dos polímeros, as partículas apresentam-se amorfas, e na ausência dos polímeros as partículas apresentaram forma cúbica ⁽⁷²⁾.

Quingtao Pan e colaboradores também utilizaram a síntese hidrotérmica convencional e PVA como agente de cristalização, obtendo nanotubos de PZT ($0,08 \text{ mol L}^{-1}$). Na ausência dos agentes de cristalização, a morfologia foi cúbica, semelhante às partículas de PZT, sintetizadas neste trabalho, e para ambas as sínteses realizadas por Pan, a emissão fotoluminescente das partículas tiveram seu máximo na região azul do espectro. ^(8,33) Utilizando o método sol-gel Zak ⁽⁷³⁾ obteve partículas arredondadas, semelhantes às obtidas por Bortolani através da síntese de PZT por meio de sais fundidos. ⁽⁷⁴⁾ Variando a concentração de Zr/Ti, Cho ⁽⁷⁵⁾ obteve partículas com morfologia variando entre formas aciculares, cúbicas e fibras.

8. Síntese de pós de PZT utilizando agente de cristalização.

Com base nas diferentes morfologias apresentadas para os pós de PZT na literatura, a fim de avaliar a influência da forma na emissão fotoluminescente do material, foram realizadas sínteses utilizando PVA como agente de cristalização. Foram usados precursores com as mesmas concentrações das sínteses realizadas anteriormente ($0,31 \text{ mol L}^{-1}$; $0,16 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,08 \text{ mol L}^{-1}$) e tempo fixo de 2 horas, adicionando $0,36 \text{ g.L}^{-1}$ de PVA ao precursor.

Analisando os difratogramas de DRX notou-se que todos os pós apresentaram estruturas cristalinas tetragonal e romboédrica, coincidente a estrutura apresentada pelos pós de PZT sem agente de cristalização. No entanto, a análise da morfologia indicou que o pó obtido com o precursor de concentração $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ apresentava diferença de forma. Para as demais concentrações a forma apresentada assemelha-se aos cubos obtidos através da síntese do PZT puro.

Baseando-se nestes primeiros resultados, e considerando que o objetivo foi verificar a influência da forma das partículas nas propriedades fotoluminescentes, escolheu-se a concentração de $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ para serem realizadas novas sínteses, pois foi a concentração que originou diferente morfologia para as mesmas condições (2 horas/ 180°C). Realizaram-se novas sínteses por tempos mais longos e as amostras foram submetidas às caracterizações por meio de DRX, MEV-FEG, Espectroscopia de Fotoluminescência e Espectroscopia na Região do UV-Visível.

Na Figura 38, encontra-se ilustrado o fluxograma do procedimento experimental para a obtenção de pós de PZT utilizando PVA como agente de cristalização.

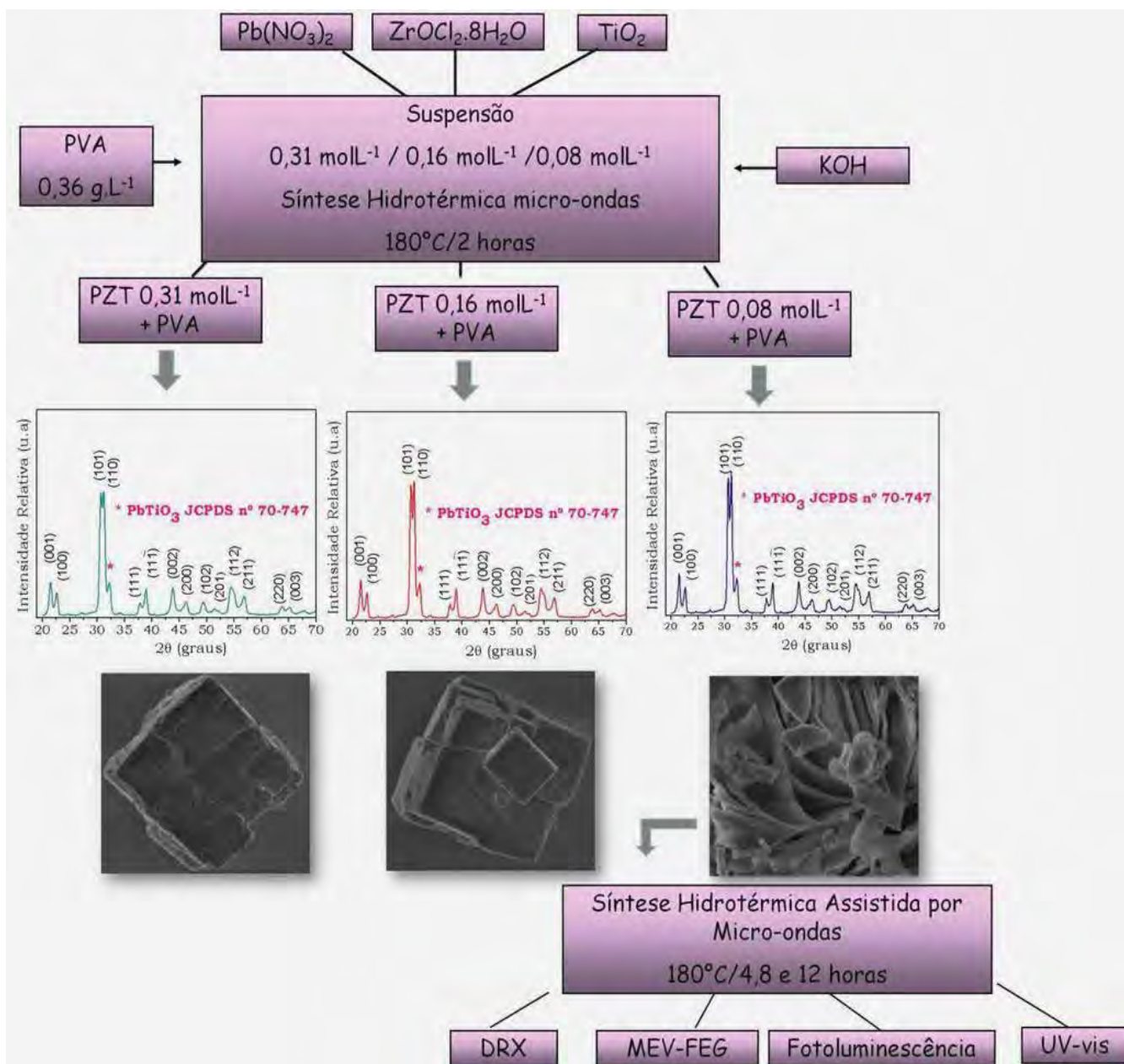


Figura 38: Fluxograma do Procedimento Experimental para a síntese de pós de PZT utilizando agente de cristalização (PVA)

Através das análises de DRX, Figura 39, observou-se que assim como para o PZT puro, houve a formação das fases cristalinas tetragonal e romboédrica, apresentando também, na região de $2\theta = 32^\circ$ pico característico ao PT.

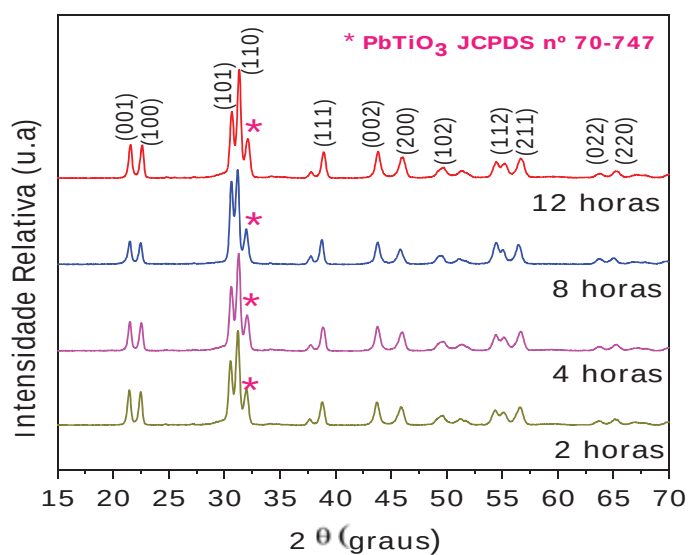


Figura 39: Difratoograma de raios X para os pós de PZT sintetizados com o auxílio de PVA como template.

As fotomicrografias, Figura 40, ilustram as diferentes morfologias das partículas, indicando que para 2 horas de reação, o material formado apresenta forma de placas que se unem formando mesoestrutura com forma de folhas. Para 4 horas de síntese, conserva-se o arranjo das partículas, porém com maior tamanho, no entanto, para 8 horas essas placas formam estruturas cilíndricas que se unem formando volume mais denso, adquirindo forma cúbica mal definida para tempo mais longo de síntese (12 horas).

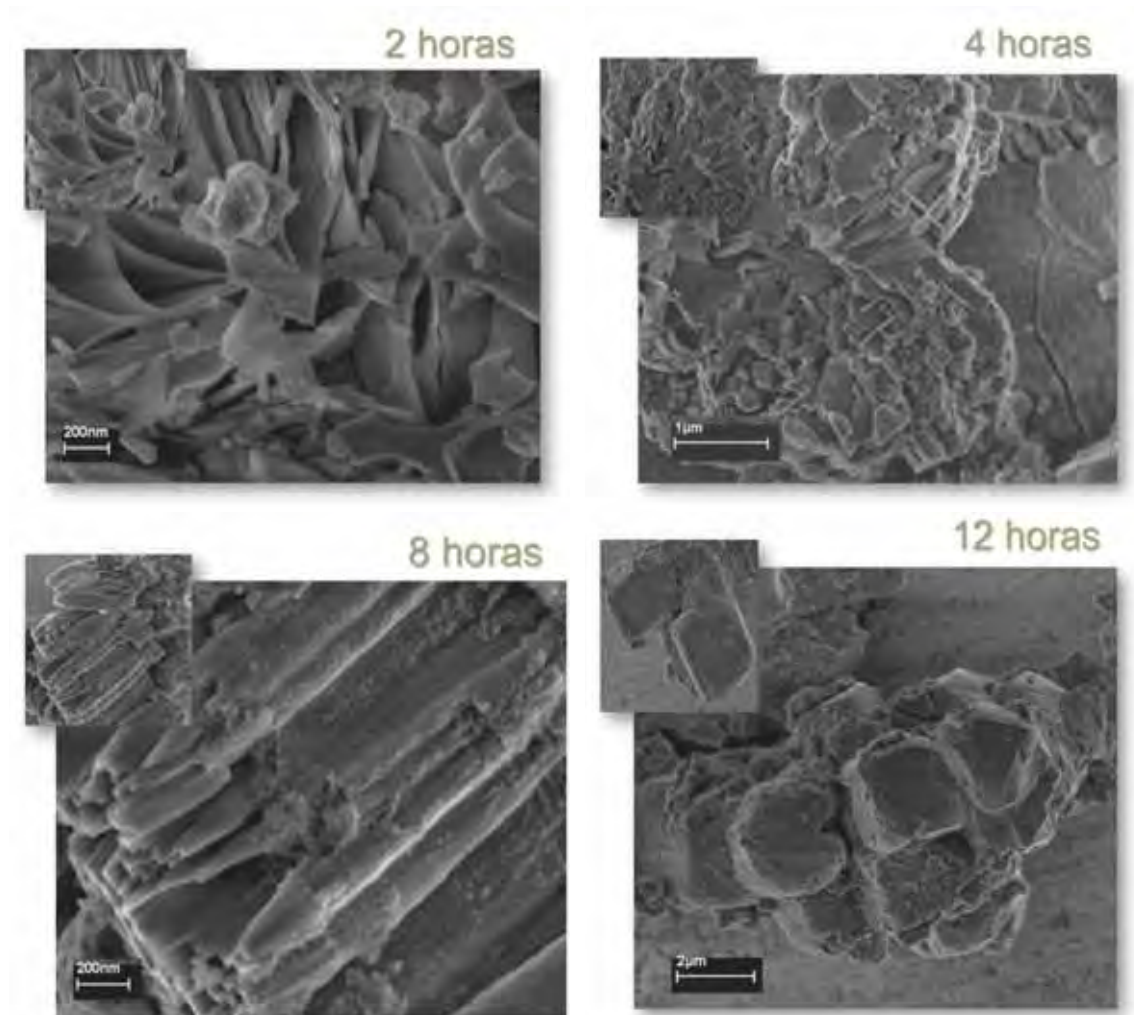


Figura 40: Fotomicrografias obtidas por meio de MEV-FEG dos pós de PZT com PVA.

O espectro de absorção na região do UV-visível, Figura 41, mostra que os valores de *band gap* apresentam-se em torno de 2,7 eV e 3,1 eV, valores obtidos com base na teoria de Kubelka-Munk ⁽⁵³⁾. Observando a Figura 42, nota-se que o valor de *band gap* aumenta de 2 horas para 4 horas de síntese, permanecendo estável para a síntese de 8 horas, aumentando novamente em 12 horas de síntese, e para a menor intensidade fotoluminescente (12 horas), Figura 43, o valor do *gap* apresenta menor valor.

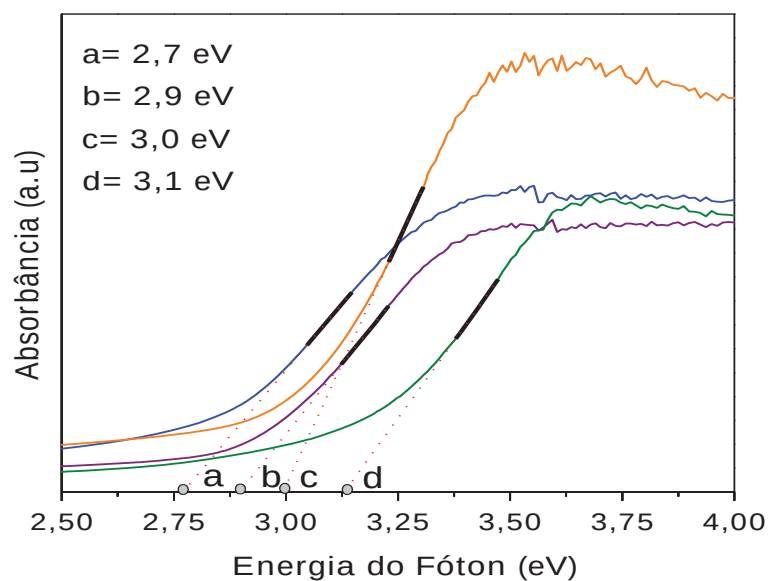


Figura 41: Espectros de absorção na região do UV-visível obtidos para os pós de PZT sintetizados com o auxílio de PVA.

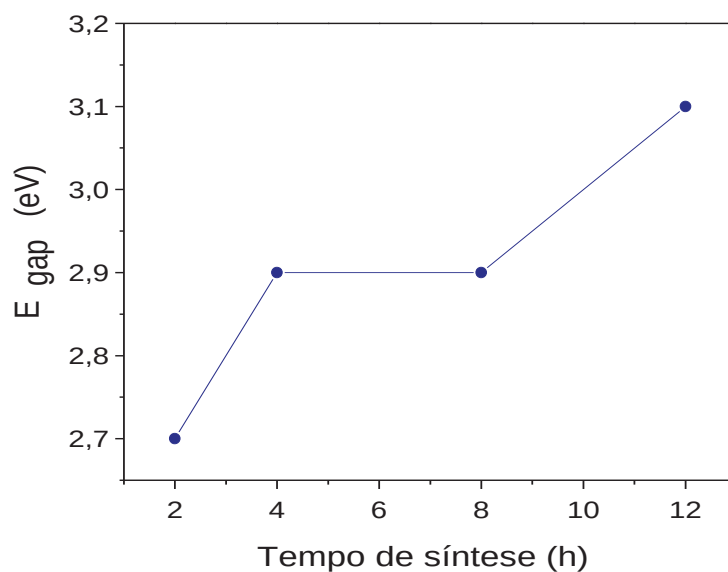


Figura 42: Relação entre o *band gap* e o tempo de síntese para os pós de PZT com PVA.

A análise dos resultados de fotoluminescência, Figura 43, também indica que a emissão do material pode ocorrer devido à ordem e desordem estrutural, sendo que responsáveis pela emissão podem ser as irregularidades nas ligações Zr-O, Ti-O e Pb-O, devido aos orbitais 2p do oxigênio não formarem ligações com os átomos de Zr-O, Ti-O e Pb-O, formando os *clusters* na rede cristalina das amostras de PZT, assim como defeitos de superfície do material, como já explanado para o PZT puro. Através dos espectros, nota-se

que para as amostras obtidas com 2,4 e 8 horas de síntese, a emissão fotoluminescente tem máximo em 550 nm, e a amostra de 12 horas apresenta máximo em 480 nm. Com base nos resultados, é possível considerar que a emissão fotoluminescente é decorrente dos defeitos geram diferentes níveis de energia dentro do *band gap*.

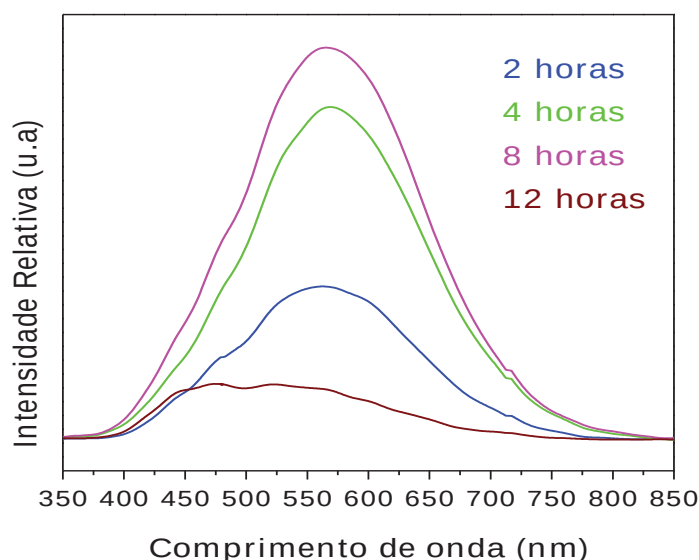


Figura 43: Espectro de fotoluminescência para os pós de PZT sintetizados com o auxílio de PVA.

Observando o espectro, é possível notar que a intensidade fotoluminescente aumenta de acordo com o tempo de síntese, tendo seu máximo de emissão para 8 horas, sendo que 12 horas apresenta a menor emissão.

A Figura 44 representa a decomposição das bandas de fotoluminescência, utilizando a função Gaussiana, mostrando que a maior contribuição de emissão localiza-se na região correspondente a cor verde do espectro eletromagnético, assim como a maioria das amostras obtidas sem o agente de cristalização, tendo máximo de emissão localizado em torno de 500 a 565 nm.

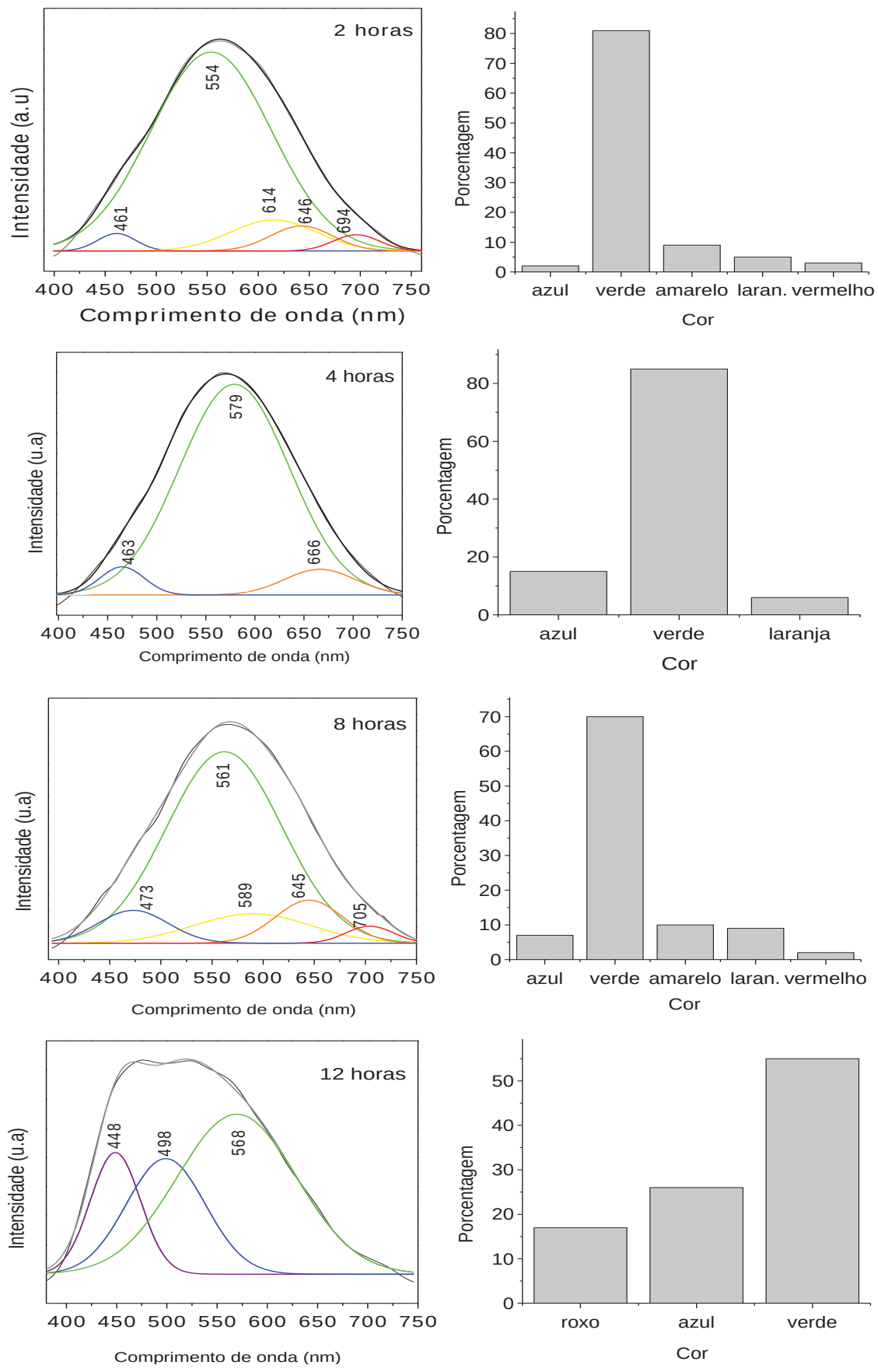


Figure 44: Decomposição das bandas de fotoluminescência obtidas para os pós de PZT com PVA.

As fotomicrografias das amostras de PZT puras (Figura 33 a 36) e das amostras de PZT obtidas com o uso de PVA (Figura 39) indicam que houve influência do agente de nucleação. A morfologia dos pós com PVA apresenta-se na forma de placas aglomeradas, totalmente distinta daquela observada para o PZT puro, que tem forma de cubos. No entanto, os resultados observados para difração de raios X, UV-Vis e fotoluminescência são coincidentes, o que corrobora a proposta de que a emissão a temperatura ambiente, observada para materiais cerâmicos semicondutores da classe perovisktas com estrutura baseada em *clusters* de $[\text{TiO}_5] \rightarrow [\text{TiO}_6]$, $[\text{ZrO}_6] \rightarrow [\text{ZrO}_6]$ e outros, tem a emissão fundamentada em defeitos de curta, media e longa distância, conforme discutido ao longo deste trabalho.

9. Conclusões

Utilizando a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas foi possível obter partículas cristalinas de PZT com razão Zr/Ti igual 52/48 e diferentes concentrações de PZT ($0,31 \text{ mol L}^{-1}$, $0,16 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,08 \text{ mol L}^{-1}$) à partir de 1 hora de síntese a temperatura de 180°C . Através das análises de Difração de raios X e Espectroscopia Raman, observou-se que o material encontra-se ordenado a longa e a curta distância, e que há coexistência das fases cristalina tetragonal e romboédrica.

As fotomicrografias obtidas através da microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) mostraram partículas com diferentes morfologias, variando entre tubos, folhas e cubos, sendo que a forma cúbica é predominante no material. As morfologias não cúbicas foram obtidas para tempos de 1 hora e 2 horas partindo do precursor de menor concentração ($0,08 \text{ mol L}^{-1}$) puro e utilizando PVA como agente de cristalização.

A Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível, mostrou valores de *gap* em torno de 2,7 eV a 3,1 eV; indicando a presença de níveis intermediários de energia dentro do *band gap* do material.

Os resultados de UV-Visível e Fotoluminescência associados a morfologia, indicam que a energia de emissão fotoluminescente do material não está diretamente associada à morfologia das partículas, mas ao processamento que gera os defeitos de superfície, distorções da estrutura cristalina e possíveis *clusters* com vacâncias de oxigênio.

10. Pesquisas Futuras.

Sintetizar PZT com outros auxiliares de cristalização buscando novas nano ou meso estruturas que possam ter propriedades diferenciadas

Associar essas partículas a polímeros formando compósitos que possam ter propriedades fotoluminescentes, piezoelétricas ou ambas.

REFERÊNCIAS

- 1 HAERTLING, G. H. Ferroelectric ceramics: history and technology. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 4, p. 797-818, Apr. 1999.

- 2 PIPREK, J. **Optoelectronic devices advanced simulation and analyses**. New York: Springer, 2005. 459 p.

- 3 WANG, Z. L. Piezopotential gated nanowire devices: piezotronics and piezo-phototronics. **Nano Today**, v. 5, n. 6, p. 540-552, Dec. 2010.

- 4 RIZZOLO, A. M. **Color therapy using piezophotonics**. Disponível em:
< http://ladyavalonsrealm.com/color_therapy_using_piezophotonics.htm >.
Acesso em: 14 jan. 2011.

- 5 SETTER, N.; WASER, R. Electroceramic materials. **Acta Materialia**, v. 48, n. 1, p. 151-178, Jan. 2000.

- 6 NEWALKARA, B. L.; KOMARNENI, S.; KATSUKIB, H. Microwave-hydrothermal synthesis and characterization of barium titanate powders. **Materials Research Bulletin**, v. 36, n. 13-14, p. 2347- 2355, Nov. 2001.

- 7 SILVA, M. S.; CILENSE, M.; ORHAN, E.; GÓES, M. S.; MACHADO, M. A. C.; SANTOS, L. P. S.; PAIVA-SANTOS, C. O.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; ZAGHETE, M. A.; PIZANI, P. S. The nature of the photoluminescence in amorphized PZT. **Journal of Luminescence**, v. 111, n. 3, p. 205-2131, Feb. 2005.

- 8 PAN, Q.; JIA, J.; HUANG, K.; HE, D. Intense blue-light emission from hydrothermally synthesized lead zirconate titanate platelets. **Materials Letters**, v. 61, n. 4-5, p. 1210–1213, Feb. 2007

- 9 LUCENA, P. R. de; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; LÁZARO, S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. dos. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**, v. 50, n. 314, p. 138-144, jun. 2004.

- 10 SILVA, I. F. **Espectroscopia de fotoluminescência**. Disponível em:
< <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/PI.pdf> >. Acesso em: 04 jan. 2011.

11 LABORATÓRIO INTERDISCIPLINAR DE ELETROQUÍMICA E CERÂMICA.

Luminescência. Disponível em:

< <http://www.liec.ufscar.br/cerâmica/pesquisa/luminescencia/page2.php> >.

Acesso em: 05 jan. 2011.

12 O'CONNER, J. J.; ROBERTSON, E. F. **George Gabriel Stokes.** Disponível em:

< <http://www-gApr.dcs.st-and.ac.uk/~history/Mathematicians/Stokes.html> >.

Acesso em: 20 dez. 2010.

13 NASSAU, K. **The physics and chemistry of color:** the fifteen causes of color. New York: John Wiley & Sons, 2001. 481 p.

14 PICON, F. C. **Preparação de pós cerâmicos com propriedades luminescentes.**

2005. 57 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

15 LÂMPADAS incandescentes como funcionam? Disponível em:

< http://www.ced.ufsc.br/men5185/trabalhos/63_lampadas/incand/img/visivel.jpg&imgrefurl >. Acesso em: 13 nov. 2010.

16 BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials.** Berlin: Springer-Verlag, 1994. 242 p.

17 KITAI, A. **Solid state luminescence.** London: Chapman & Hall, 1993. 386 p.

18 SUN, X.; YADONG, L. Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes. **Chemistry: A European Journal**, v. 9, n. 10, p. 2229-2238, May 2003.

19 MOREIRA, M. L.; GURGEL, M. F.; MAMBRINI, G. P.; LEITE, E. R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Photoluminescence of barium titanate and barium zirconate in multilayer disordered thin films at room temperature. **The Journal of Physical Chemistry A**, v.112, n. 38, p. 8938-8942, July 2008.

20 TRANQUILIN, R. L. **Estudo das propriedades micro estruturais e ópticas do BaMoO₄ processado em hidrotermal assistido por microondas.** 2009. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências de Bauru, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2008.

21 CULLIS, A. G.; CANHAM, L. T.; CALCOTT, P. D. J. The structural and luminescence properties of porous silicon. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 3, p. 909- 965, Aug. 1997.

22 CAVALCANTE, L. S.; GURGEL, M. F. C.; SIMÕES, A. Z.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; JOYA, M. R.; PIZANI, P. S. Intense visible photoluminescence in $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})$ tin films. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 1, p. 0119011- 0119013, Jan. 2007.

23 LONGO, V. M.; SILVA, M. S.; FIGUEIREDO, A. T. de; FRANCO, R. W. A.; VILA, C.; CILENSE, M.; VARELA J. A.; LONGO, E.; ANDRÉS, J. Photoluminescence in quasi-amorphous $\text{Pb}_{0,8}\text{X}_{0,2}\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$ (X = Ca, Sr and Ba) powders: an optical and structural study. **Chemical Physics Letters**, v. 475, n. 1-3, p. 96-100, June 2009.

24 ROUT, S. K.; CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; BADAPANDA, T.; PANIGRAHI, S.; SIU LI, M.; LONGO, E. Photoluminescent property of $\text{Ba Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$ powders prepared by solid state reaction and polymeric precursors method. **Physica B: Condensed Matter**, v. 404, n. 20, p. 3341-3347, Nov. 2009.

25 LIU, L.; NING, T.; REN, Y.; SUN, Z.; WANG, F.; ZHOU, W.; XIE, S.; SONG, L.; LUO, S.; LIU, D.; SHEN, J.; MA, W.; ZHOU, Y. Synthesis, characterization, photoluminescence and ferroelectric properties of PbTiO_3 nanotube arrays. **Materials Science and Engineering B**, v. 149, n. 1, p. 41-46, Mar. 2008.

26 MURAKAMI, S.; HERREN, M.; RAU, D.; MORITA, M. Photoluminescence and decay profiles of undoped and Fe^{3+} , Eu^{3+} - doped PLZT ceramics at low temperatures down to 10 K. **Inorganica Chimica Acta**, v. 300-302, p. 1014- 1021, Apr. 2000.

27 XU, C. N.; AKIYAMA, M.; NONAKA, K.; WATANABE, T. Electrical power generation characteristics of PZT piezoelectric ceramics. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control**, v. 45, n. 4, p. 1065- 1070, July 1998.

28 SETTER, N.; WASER, R. Electroceramic materials. **Acta Materialia**, v. 48, n. 1, p. 151-178, Jan. 2000.

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

30 GLAZER, A. M. Simple ways of determining perovskite structures. **Acta Crystallographica Section A**, v. 31, n. 6, p. 756-762, Nov. 1975.

31 LONGO, E.; FIGUEIREDO, A. T. de; SILVA, M. S.; LONGO, V. M.; MASTELARO, V. R.; VIEIRA, N. D.; CILENSE, M.; FRANCO, R. W. A.; VARELA, J. A. Influence of structural disorder on the photoluminescence emission of PZT powders. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 38, p. 8953-8957, Sept. 2008.

32 SUN, C. Q.; JIN, D.; ZHOU, J.; LI, S.; TAY, B. K.; LAU, S. P.; SUN, X. W.; HUANG, H. T.; HING, P. Intense and stable blue-light emission of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 8, p. 1082-1084, June 2009.

33 PAN, Q.; JIA, J.; HUANG, K.; HE, D. Polymer-assistant hydrothermal synthesis of lead zirconate titanate nanorolls and their strong blue-light emission. **Materials Science and Engineering B**, v. 133, n. 1-3, p. 1210-1213, Aug. 2006.

34 CEM CORPORATION. **Basic microwave theory**. Disponível em:
< <http://www.cem.com/page9.html> > .Acesso em: 17 Jan. 2011.

35 NOGUEIRA, A. R.; FLORES, E. M. M. de; KRUG, F. J.; KNAAP, G.; NÓBREGA, J. A. de; BARIN, J. S. **Digestão de amostra em microondas**. Disponível em:
< <http://web.cena.usp.br/apostilas/krug/Microondas%20para%20FANII.pdf> > .
Acesso em: 06 Jan. 2011.

36 KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Materials Research Bulletin**, v. 27, n. 12, p. 1393-1405, Dec.1992.

37 ABOTHU, I. R.; SHI-FANG, L.; KOMARNENI, S.; LI, Q. H. Processing of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (PZT) ceramics from microwave and conventional hydrothermal powders. **Materials Research Bulletin**, v. 34, n. 9, p. 1411-1419, July 1999.

38 XU, H.; GAO, L. Hydrothermal synthesis of high-purity BaTiO_3 powders: control of powder phase and size, sintering density, and dielectric properties. **Materials Letters**, v. 58, n. 10, p. 1582-1586, Apr. 2004.

39 TAN, C. K.; GOH, G. K. L.; LAU, G. K. Growth and dielectric properties of BaTiO_3 thin films prepared by the microwave-hydrothermal method. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 16, p. 5545-5550, June 2008.

40 LI, B.; YKUTA, U.; HAYASHI, H. Hydrothermal synthesis of KNbO_3 powders in supercritical water and its nonlinear optical properties. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 35, n. 3, p. 254-259, Oct. 2005.

41 PAULA, A. J.; CAVALHEIRO, A. A.; BRUNO, J. C.; ZAGHETE, M. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Synthesis of KNbO_3 nanostructures by a microwave assisted hydrothermal method. **Materials Letters**, v. 62, n. 17-18, p. 2581-2584, June 2008.

42 CHO, S-B.; NOH, J-S.; LENCKA, M. M.; RIMAN, R. E. Low temperature hydrothermal synthesis and formation mechanisms of lead titanate (PbTiO_3) particles using tetramethylammonium hydroxide: thermodynamic modelling and experimental verification . **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 13, p. 2323-2335, Dec. 2003.

43 LIU, Y-F.; LU, Y-N.; DAI, S-H.; SHI, S-Z. Synthesis and growth mechanism of donut-like lead titanate particles by hydrothermal method. **Powder Technology**, v. 198, n. 1, p. 1-52, Feb. 2010.

44 ZHU, X.; XING, Z.; ZHANG, Z.; ZHU, J.; SONG, Y.; ZHOU, S.; LIU, Z. Microwave-hydrothermal synthesis and structural characterization of PX-phase single-crystalline PbTiO_3 nanowires by electron microscopy. **Materials Letters**, v. 64, n. 3, p. 479-482, Feb. 2010.

45 TAPALA, S.; THAMMAJAK, N.; LAORATTANAKUL, P.; RUJIWATRA, A. Effects of microwave heating on sonocatalyzed hydrothermal preparation of lead titanate nanopowders. **Materials Letters**, v. 62, n. 21-22, p. 3685-3687, Aug. 2008.

46 TIAN, H.; MA, J.; LI, K.; LI, J. Hydrothermal synthesis of S-doped TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic ability for degradation of methyl orange. **Ceramics International**, v. 35, n. 3, p. 1289-1292, Apr. 2009.

47 ZHANG, P.; YIN, S.; SATO, T. Synthesis of high-activity TiO_2 photocatalyst via environmentally friendly and novel microwave assisted hydrothermal process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 1-2, p. 118-122, July 2009.

48 AKHTAR, M. S.; KHAN, M. A.; JEON, M. S.; YANG, O-B. Controlled synthesis of various ZnO nanostructured materials by capping agents-assisted hydrothermal method for dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 27, p. 7869-7874, Nov. 2008.

49 MOURA, A. P. de; LIMA, R. C.; MOREIRA, M. L.; VOLANTI, D. P.; ESPINOSA, J. W. M.; ORLANDI, M. O.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. ZnO architectures synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method and their photoluminescence properties. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 15-16, p. 775-780, June 2010.

50 HAMMOND, C. **The basics of crystallography and diffraction**. New York: Oxford University Press, 1997. 249 p.

51 SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2. ed. São Paulo: Ed. UNESP, 1996. 223 p.

52 MOREIRA, M. L.; PARIS, E. C.; NASCIMENTO, G. S.; LONGO, V. M.; SAMBRANO, J. R.; MASTELARO, V. R.; BERNARDI, M. I. B.; ANDRE, J. Structural and optical properties of CaTiO_3 perovskite-based materials. **Acta Materialia**, v. 57, n. 18, p. 5174-5185, Oct. 2009.

53 TAUC, J.; WOD, D. L. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 5, p. 3144-3151, May 1972.

54 KUBELKA, P.; MUNK, F. F. An article on optics of paint layers. **Fur Technik Physik**, v. 12, n. 2, p. 593-609, Aug. 1973.

55 BERNARDI, M. I. B. **Desenvolvimento de filmes de SnO_2** . 2001.115 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.

56 SINGH, A. P.; MISHRA, S. K.; PANDEY, D.; PRASAD, CH. D.; LAL, R. Low-temperature synthesis of chemically homogeneous lead zirconate titanate (PZT) powders by a semi-wet method. **Journal of Materials Science**, vol. 28, n. 18, p. 5050-5055, Jan. 1993.

57 MENG, J. F.; KATIYAR, R. S.; ZOU, G. T.; WANG, X. H. Raman phonon modes and ferroelectric phase transitions in nanocrystalline lead zirconate titanate. **Physica Status Solid A**, v. 164, p. 851-862, Oct. 1997.

58 RODRIGUES, S. A. S.; ROLO, A. G.; KHODOROV, A.; PEREIRA, M.; GOMES, M. J. M. Determination of residual stress in PZT films produced by laser ablation with X ray diffraction and Raman spectroscopy. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 2, p. 521-524, Jan. 2010

59 DURAN, P.; GUTIERREZ, D.; TARTAJ, J.; BANARES, M. A.; MOURE, C. On the formation of an oxycarbonate intermediate phase in the synthesis of BaTiO_3 from (Ba,Ti)-polymeric organic precursors. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 6, p. 797-807, June 2002.

60 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. **Advanced Materials for Optics and Electronics**, v. 10, n. 6, p. 235-240, Dec. 2000.

61 LIU, Y.; XU, C. H.; NONAKA, K.; TATEYAMA, H. Photoluminescence and triboluminescence of PZT materials at room temperature. **Ferroelectrics**, v. 264, n. 1, p. 331-336, 2001.

62 PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; LAZARO, S. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, F. The role network modifiers in the creation of photoluminescence in CaTiO_3 . **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 3, p. 227-233, Sept. 2002.

63 LEITE, E. R.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; LAZARO, S. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, F. The origin of photoluminescence in amorphous lead titanate. **Journal of Materials Science**, v. 38, n. 6, p. 1175-1178, Mar. 2003.

64 ZHAO, W.; MA, W.; CHEN, C.; ZHAO, J.; SHUAI, Z. Efficient degradation of toxic organic pollutants with $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{TiO}_{2-x}\text{B}_x$ under visible irradiation. **Journal of American Ceramic Society**, v. 126, n. 15, p. 1782-1783, Mar. 2004.

65 KIMA, H. W.; KIMA, H. S.; NAA, H. G.; YANGA, J. C.; KIMB, D. Y. Growth, structural, Raman, and photoluminescence properties of rutile TiO_2 nanowires synthesized by the simple thermal treatment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 504, n.1, p. 217-223, Aug. 2010.

66 MOREIRA, M. L.; PARIS, E. C.; NASCIMENTO, G. S.; LONGO, V. M.; SAMBRANO, J. R.; MASTELARO, V. R.; BERNARDI, M. I. B.; ANDRE, J. Structural and optical properties of CaTiO_3 perovskite-based materials. **Acta Materialia**, v. 57, n. 18, p. 5174-5185, Oct. 2009.

67 LONGO, V. M.; FIGUEIREDO, A. T. de; LÁZARO, S. de; GURGEL, M. F.; COSTA, M. G. S.; PAIVA-SANTOS, C. O.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; MASTELARO, V. R.; VICENTE, F. S. de ;HERNANDES, A. C.; FRANCO, R. W. A. Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO_3 : An experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, v.104, n. 2, p. 023515-023515-11, July 2008.

68 TIWARI, D.; DUNNA, S.; ZHANGA, Q. Impact of Zr/Ti ratio in the PZT on the photoreduction of silver nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, v. 44, n. 6, p. 1219-1224, June 2009.

69 HUANG, H.; LI, D.; LIN, Q.; SHAO, Y.; CHEN, W.; HU, Y.; CHEN, Y.; FU, X. Efficient photocatalytic activity of PZT/ TiO_2 heterojunction under visible light irradiation. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 32, p. 14264-14269, July 2009.

70 CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; VICENTE, F. S. de; FABBRO, M. T.; LI, M. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Microstructure, dielectric properties and optical band gap control on the photoluminescence behavior of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ thin films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 49, n. 1, p. 35- 46, Jan. 2009.

71 BARRADO, C. M. **Desenvolvimento de célula hidrotérmica para obtenção nanocristalinos de alta pureza**. 2008. 106 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

72 YANG, X.; ZHAO, Y.; YANG, Y.; DONG Z. Facile hydrothermal preparation of furcated PZT nanowhiskers. **Materials Letters**, v. 61, n. 16, p. 3462-3465, Nov. 2006.

73 ZAK , A. K.; ABDMAJID, W. H. Characterization and X-ray peak broadening analysis in PZT nanoparticles prepared by modified sol–gel method. **Ceramics International**, v. 36, n. 6, p. 1905- 1910, Aug. 2010.

74 BORTOLANI, F.; DOREY, R. A. Molten salt synthesis of PZT powder for direct write inks. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 10, p. 2073-2079, Aug. 2010.

75 CHO, S-B.; OLEDZKA, M.; RIMAN, R. E. Hydrothermal synthesis of acicular lead zirconate titanate (PZT). **Journal of Crystal Growth**, v. 226, n. 2-3, p. 313-326, June 2001.