

UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LEILANE ROBERTA MACARIO

**“PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS POLÍMERO/CERÂMICA
COM POTENCIAL APLICAÇÃO COMO SENSOR MULTIFUNCIONAL”**

Araraquara
2013

LEILANE ROBERTA MACARIO

**“PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS POLÍMERO/CERÂMICA
COM POTENCIAL APLICAÇÃO COMO SENSOR MULTIFUNCIONAL”**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista “*Júlio de Mesquita
Filho*”, como parte dos requisitos para a obtenção
do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo

Araraquara

2013

Formação Acadêmica

2010 – 2013

Doutorado em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP

Título: “Preparo e caracterização de compósitos polímero/cerâmica aplicados como sensor multifuncional”.

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo

Bolsista da Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo

2013 - 2013

Estágio Pesquisa no Exterior (França)

Université de Rennes I

Título: “Estagio Pesquisa no Exterior - Obtenção de filmes finos de $\text{LaNiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{KNbO}_3$ em substrato de Si para estudo de propriedades estruturais e ópticas”

Orientadores: Profa. Valerie Bouquet

Prof. Dr. Elson Longo

Bolsista da Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo

2008 - 2010

Mestrado em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP

Título: “Efeito das terras raras nas propriedades ópticas do BaMO_3 (M=Zr, Ti).”.

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo

Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

2004 - 2007

Graduação em Bacharelado em Química.

Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

Título: “Divulgação Científica”

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo

Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Trabalhos Publicados de 2010 a 2013.

1. MACARIO, L. R., MOREIRA, M. L., ANDRÉS, J., LONGO, E. An efficient microwave-assisted hydrothermal synthesis of BaZrO₃ microcrystals: growth mechanism and photoluminescence emissions. **CrystEngComm**, v. 12, p. 3612–3619, 2010.

Capítulos de livros publicados

1. LIMA, R. C.; ANDRES, J.; SAMBRANO, J. R.; LONGO, V. M.; MACARIO, L. R.; ESPINOSA, J. W. M.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. An Overview on the Photoluminescence Emission in ZnO Single Crystal: A Joint Experimental and Theoretical Analysis. In: Merle A. Case and Bradford C. Stout.. (Org.). Photoluminescence: Applications, Types and Efficacy. New York: Novascience Publishe, 2012.

Artigos aceitos para publicação

1. MAZZO, T. M.; PINATTI, I. M.; MACARIO, L. R.; AVANSI, W. ; MOREIRA, M. L.; ROSA, I. L. V.; MASTELARO, V. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Europium-doped calcium titanate: optical and structural evaluations. Journal of Alloys and Compounds, 2013.
2. MACARIO, L. R.; MAZZO, T. M.; AVANSI, W.; SIU-LI, M.; ROSA, I. L. V.; MASTELARO, V. R.; LONGO, E. Local site occupancy of Eu³⁺ ions in BaTiO₃ nanocrystalline powders. Journal of Luminescence, 2013.
3. MAZZO, T. M., OLIVEIRA, L. M. R., MACARIO, L. R., AVANSI, W., ANDRÉ, R. S., ROSA, I. L. V., VARELA, J. A., LONGO, E. Europium-doped Calcium Titanate Nanophosphor: Relationship between the Structural Organization and Photoluminescence Properties. Materials Chemistry and Physics, 2013.

Trabalhos publicados em anais de eventos (Resumo)

1. Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - XII Encontro SBPmat. Piezoelectric response of PVDF/BaZr_xTi_{1-x}O₃ (x = 0.00, 0.05, 0.08, 0.10) composites. 2013.
2. Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - XII Encontro SBPmat. Development BaZr_xTi_{1-x}O₃ lead-free piezoelectric materials. 2013.
3. Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - XII Encontro SBPmat. Effect of microwave hydrothermal treatment in the synthesis and photoluminescent properties of BT:Sm. 2013.
4. Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - XII Encontro SBPmat. Photoluminescence at room temperature in BaTiO₃:Sm³⁺ powders obtained by soft chemistry route. 2013.
5. International Conference on Defects in Insulating Materials. Photoluminescence behavior of BaZrO₃:Eu³⁺ powders prepared at low temperature and short reactional time. 2012.
6. XXXVIII Congresso de Químicos Teóricos de Expressão Latina - Quitel. One minute to obtain BaZrO₃ a photoluminescent material. 2012.
7. Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - XI Encontro SBPmat. Photoluminescence and Raman Behavior in BaZrO₃ via Experimental and Theoretical Study. 2012.
8. Reunião Anual de Usuários - 22º RAU. Study of optical and structural properties of Eu³⁺ doped in BaTiO₃ nanocrystals. 2012.
9. Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - X Encontro SBPMat. Optical and structural properties of Eu³⁺ doped in BaTiO₃ nanocrystals. 2011.
10. Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - IX Encontro SBPMat. Effect of microwave-hydrothermal treatment in the synthesis and photoluminescent properties of BT:Eu³⁺. 2010.
11. Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - IX Encontro SBPMat. Microwave-hydrothermal effect in the rapid treatment of BT powders. 2010.
12. Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - IX Encontro SBPMat. Photoluminescence properties of CaTiO₃ thin films prepared by the polymeric precursor method. 2010.
13. Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - IX Encontro SBPMat. Hydrothermal-microwave synthesis as catalyst of Eu³⁺ doped crystalline CaTiO₃ powders. 2010.

LEILANE ROBERTA MACARIO

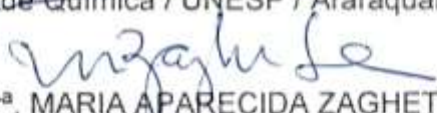
Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química.

Araraquara, 30 de outubro de 2013.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. ELSON LONGO DA SILVA
Instituto de Química / UNESP / Araraquara



Profª. Drª. MARIA APARECIDA ZAGHETE BERTOCHI
Instituto de Química / UNESP / Araraquara



Prof. Dr. MÁXIMO SIU LI
Instituto de Física / USP / São Carlos



Prof. Dr. GILBERTO DE CAMPOS FUZARI JUNIOR
Universidade Federal de Mato Grosso / UFMT / Barra do Garças



Profª. Drª. RENATA CRISTINA DE LIMA
Instituto de Química / UFU / Uberlândia

DEDICO

Aos meus pais, Marco e Selma...

A vocês que me deram a vida e me ensinaram a vivê-la com dignidade,

A vocês que iluminaram meus caminhos com afeto e dedicação para que eu os trilhasse sem medo e com muitas esperanças,

A vocês que se doaram inteiros e renunciaram aos seus sonhos para que, muitas vezes, eu pudesse realizar os meus,

Obrigada por tudo!

Ao meu marido, Diogo...

Ter você ao meu lado é caminhar pela vida confiante, sem medo de errar, sem medo de me entregar.

Ter você ao meu lado é querer ser melhor, é ver as coisas de uma melhor forma, é ter força para lutar, crer e vencer.

É poder te olhar nos olhos a cada chegada e ficar com saudades a cada partida.

É olhar no meu coração e ver que nele pulsa a minha vida, nele pulsa você!

Te amo!

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Elson Longo pela orientação neste trabalho e pelo incentivo científico desde a iniciação científica, me mostrando o melhor caminho a ser percorrido.

Ao Prof. Walter Katsumi Sakamoto pelos ensinamentos e por disponibilizar seu laboratório e sua atenção.

Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li, pelas medidas de luminescência e pelos apoios científicos.

À Profa. Dra. Maria Aparecida Zaghete Bertochi, Prof. Dr. Marcelo O. Orlandi, Cibele Oliveira, Guilhermina Ferreira e Ederson Carlos pelo apoio e pelas discussões científicas.

À Dra. Renata Cristina Lima que me acompanha desde a iniciação científica.

Aos amigos do LIEC, por todos os trabalhos, apoio, incentivo, festas, conversas e congressos que participamos juntos. Agradeço com um carinho mais especial à Tati, Rafa, Val, Cris, Bia, Amanda, Gra, Yuri, Mateus, Gorup, Ricas, Zampa, Rori, Ivo e Pablo.

À Dani, Luma, Madalena e Rose por toda a ajuda e amizade.

Aos amigos da Química 04/UFSCar pela amizade, pelas conversas e convivência.

Aos meus amigos de infância que acompanham todos os momentos de minha vida, sempre de braços abertos.

À minha família querida.

Ao meu companheiro Diogo.

Ao corpo docente, discente, técnico e administrativo do Instituto de Química da UNESP e também da UFSCar.

À FAPESP pelo apoio financeiro (projeto número 2010/08453-6).

RESUMO

Este trabalho teve como meta o preparo e o estudo de compósitos polímero/cerâmica com potencial para aplicação como sensor multifuncional, para ser utilizado, tanto para conversão de energia mecânica em energia elétrica bem como para emissão de luz. Para a preparação desse compósito, diferentes pós cerâmicos de estrutura *perovskita* puros e dopados, com a terra-rara európio (Eu), foram obtidos via Método dos Precursores Poliméricos. Estes pós foram preparados com o objetivo de estabelecer a otimização das propriedades piezoelétricas e luminescentes. Por outro lado os pós misturados ao polímero poli fluoreto de vinilideno (PVDF), formaram os filmes compósitos.

Os resultados obtidos neste trabalho foram divididos em 3 tópicos. No primeiro tópico os materiais cerâmicos de $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ com ($x = 0; 0,05; 0,08; 0,1; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) foram obtidos e caracterizados. No segundo tópico foram sintetizadas e analisadas as amostras cerâmicas dopadas com íons Eu; $\text{Ba}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Zr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$, $\text{Ba}_{1-y}\text{Eu}_y\text{TiO}_3$ e $\text{Ba}_{1-y}\text{Eu}_y\text{ZrO}_3$ com ($y = 0,005; 0,01; 0,02$ e $0,04$). No terceiro tópico as cerâmicas de melhores propriedades piezoelétricas formaram compósitos com o polímero PVDF em condições que foram otimizadas. Para a caracterização estrutural foram utilizadas as técnicas de Difractometria de Raios-X e a Espectroscopia Raman. A propriedade ótica foi analisada por Espectroscopia de Reflectância no Ultravioleta e Visível e Fotoluminescência. A morfologia das cerâmicas e a superfície e a distribuição da cerâmica no polímero foram observadas por Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo. A condutividade elétrica, o coeficiente piezelétrico longitudinal d_{33} e as curvas de histerese foram as ferramentas utilizadas para análise das propriedades elétricas. Todos os compósitos formados apresentaram as propriedades de piezoeletricidade e de fotoluminescência, portanto, possuem condições para serem aplicados como sensor multifuncional.

Palavras-chave: sensor compósito, estrutura *perovskita*, piezeletricidade e luminescência.

ABSTRACT

This research aimed the preparation and study of polymer/ceramic composites with potential applications as multifunctional sensors, to be used for converting mechanical into electrical energy as well as for light emissions. Different perovskite ceramics powders (pure and doped with europium) were obtained by the Polymeric Precursor Method in order to establish the optimization of piezoelectric and luminescent properties. The composite films were formed by the junction of ceramic powders with poly vinylidene fluoride polymer.

The results obtained in this study were divided into three topics. In the first topic ceramic materials $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.08, 0.1, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1) were obtained and characterized. In the second topic were collated and analyzed the ceramic samples doped with ions Eu^{3+} : $\text{Ba}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Zr}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_3$, $\text{Ba}_{1-y}\text{Eu}_y\text{TiO}_3$, and $\text{Ba}_{1-y}\text{Eu}_y\text{ZrO}_3$ with ($y = 0.005, 0.01, 0.02$, and 0.04). In the third topic several variables were tested in order to optimize the composites formation using the best conditions. The composites that were obtained in the optimized conditions were analyzed. For structural characterization were used the X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopy techniques. The optical property was analyzed by Reflectance Spectroscopy in the UV-Vis range and Photoluminescence measurements. The ceramic surface morphology and the ceramic distribution in the polymer were studied by Scanning Electron Microscopy Field Emission Gun. The electrical conductivity, the longitudinal piezoelectric coefficient d_{33} , and hysteresis curves of these materials were the tools used to analyze their electrical properties. All composites showed the piezoelectricity and the photoluminescence properties and therefore are able to be applied as a multifunctional sensor.

Keywords: composite sensor, perovskite structure, piezoelectricity, and luminescence

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura ideal de <i>perovskitas</i> como titanato e/ou zirconato de bário, cálcio e/ou estrôncio.....	21
Figura 2 - Diagrama esquemático das possíveis transições dentre níveis energéticos durante a excitação e decaimento fotoluminescente.....	23
Figura 3 - Representação do MBL: (a) antes da excitação, (b) excitação – formação dos elétrons auto-armadilhados, (c) decaimento não-radiativo e (d) após a excitação – recombinação elétron (•) e buraco (°).....	24
Figura 4 - Diagrama de níveis de energia do Eu^{3+}	25
Figura 5 - Domínios ferroelétricos (A) antes da polarização, (B) durante a polarização, (C) após a polarização e (D) sentido da polarização para <i>clusters</i> TiO_6 e ZrO_6 com simetria tetragonal e ortorrômbica.....	30
Figura 6 - Representação de um ciclo de histerese ferroelétrica para um dado cristal.	30
Figura 7 - Formação do quelato metálico.	35
Figura 8 - Formação do poliéster.....	36
Figura 9 - Fluxograma geral para obtenção dos pós cerâmicos dos sistemas de	39
Figura 10 - Materiais cerâmicos obtidos com as respectivas abreviações.	40
Figura 11 - (a) Imagem do polímero PVDF obtido via prensagem a quente. (b) Imagem do compósito obtido via prensagem a quente, contendo 50% de PVDF e 50% da cerâmica BZT08/92.....	41
Figura 12 – Compósitos obtidos.....	42
Figura 13 - (A) Padrões de DRX para os pós cerâmicos de (a) BT puro, (b) BZT05/95, (c) BZT08/92, (d) BZT10/90, (e) BZT25/75, (f) BZT50/50, (g) BZT75/25 e (h) BZ puro, obtidos por intermédio do MPP. (B) Ampliação do pico principal.	47
Figura 14 - Espectros Raman para os pós cerâmicos em (A) de (a) BZ puro, (b) BZT75/25, (c) BZT50/50, (d) BZT25/75, (e) BZT10/90, (f) BZT08/92, (g) BZT05/95 e (h) BT. Em (B) há o zoom na região entre 175 e 190 cm^{-1}	49
Figura 15 – Dependência da composição de Zr nas cerâmicas de $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ variando com a temperatura de transição obtidos usando Raman e medidas dielétricas.	51
Figura 16 - Refinamento estrutural Rietveld para o BZT08/92, (a) monofásico com simetria tetragonal, (b) monofásico e simetria ortorrômbica e (c) simetrias ortorrômbica e tetragonal (todos com a presença de uma fase adicional de BaCO_3).	52
Figura 17 - Representação dos <i>clusters</i> (a) TiO_5 e ZrO_5 , (b) TiO_6 e ZrO_6	53
Figura 18 - (a) antes da excitação, há presença de defeitos e distribuição não-homogênea de cargas, (b) presença de estados localizados no <i>gap</i> (O 2p e Ti 3d e/ou Zr 4d), (c) após a excitação temos a absorção de $h\nu$ e a formação dos éxcitons auto-armadilhados, (d) processo de recombinação do par elétron-buraco.	54
Figura 19 - Espectros de emissão para os pós cerâmicos de $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, com $x = 0,00, 0,05, 0,08, 0,10, 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,00$, (a) BZ, (b) BZT75/25, (c) BZT50/50,	55
Figura 20 - Representação de curva de absorção óptica em função da energia do fóton por intermédio da curva para o BZT 50/50 e valores de E_{gap} obtidos.....	57
Figura 21 - Imagem de FEG-MEV para os pós cerâmicos de $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, com $x = 0,0, 0,05, 0,08, 0,1, 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,0$, (a) BT puro, (b) BZT05/95, (c) BZT08/92, (d) BZT10/90, (e) BZT25/75, (f) BZT50/50, (g) BZT75/25 e (h) BZ puro obtidas por intermédio do MPP.....	58

Figura 22 - Padrões de DRX para os pós de BaTiO ₃ (a) BT, (b) BT:Eu 0,5, (c) BT:Eu 1,0, (d) BT:Eu 2,0 e (e) BT:Eu 4,0 obtidos por intermédio do MPP.....	61
Figura 23 - Padrões de DRX para os pós de (a) BZT08/92, (b) BZT08/92:Eu0,5, (c) BZT08/92:Eu1,0, (d) BZT08/92:Eu2,0 e (e) BZT08/92:Eu4,0 obtidas por intermédio do MPP.	62
Figura 24 - Padrões de DRX para os pós de BZ (a) BZ puro, (b) BZ:Eu 0,5, (c) BZ:Eu 1,0, (d) BZ:Eu 2,0 e (e) BZ:Eu 4,0 obtidas por intermédio do MPP.....	63
Figura 25 - Espectros Raman para os pós cerâmicos de BT com diferentes concentrações de Eu, (a) BT puro, (b) BT:Eu0,5, (c) BT:Eu1,0, (d) BT:Eu2,0 e (e) BT:Eu4,0 obtidas por intermédio do MPP.	64
Figura 26 - Espectros Raman para os pós cerâmicos de BZT com diferentes concentrações de Eu, (a) BZT08/92, (b) BZT08/92:Eu0,5, (c) BZT08/92:Eu1,0, (d) BZT08/92:Eu2,0 e (e) BZT08/92:Eu4,0 obtidas por intermédio do MPP.....	65
Figura 27 - Espectros Raman para os pós cerâmicos de BZ com diferentes concentrações de Eu, (a) BZ puro, (b) BZ:Eu0,5, (c) BZ:Eu1,0, (d) BZ:Eu2,0 e (e) BZ:Eu4,0 obtidas por intermédio do MPP.	66
Figura 28 - Espectros de emissão para os pós cerâmicos de BT com diferentes concentrações de Eu, (a) BT puro, (b) BT:Eu0,5, (c) BT:Eu1,0, (d) BT:Eu2,0 e (e) BT:Eu4,0 excitados no comprimento de onda 350,7 nm de um laser de criptônio....	67
Figura 29 - Espectros de emissão para os pós cerâmicos de BZT08/92 com diferentes concentrações de íons Eu, (a) BZT08/92, (b) BZT08/92:Eu0,5, (c) BZT08/92:Eu1,0, (d) BZT08/92:Eu2,0 e (e) BZT08/92:Eu4,0 excitados no comprimento de onda 350,7 nm de um laser de criptônio.....	68
Figura 30 - Espectros de emissão para os pós cerâmicos de BZ com diferentes concentrações de Eu, (a) BZ, (b) BZ:Eu0,5 (c) BZ:Eu1,0, (d) BZ:Eu2,0 e (e) BZ:Eu4,0 excitados no comprimento de onda 350,7 nm de um laser de criptônio....	69
Figura 31 - Representação das curvas de absorção óptica em função da energia do fóton e cálculos dos “gaps” por intermédio da curva para o BT e valores de “gaps” ópticos calculados em eV para as amostras de Ba _{1-x} Eu _x TiO ₃ (x = 0,0, 0,005, 0,01, 0,02 e 0,04)	71
Figura 32 - Representação das curvas de absorção óptica em função da energia do fóton e cálculos dos “gaps” por intermédio da curva para o BZT 8/92 e valores de “gaps” ópticos calculados em eV para as amostras de Ba _{1-x} Eu _x Zr _{0,08} Ti _{0,92} O ₃ (x = 0,0, 0,005, 0,01, 0,02 e 0,04)	72
Figura 33 - Representação das curvas de absorção óptica em função da energia do fóton e cálculos dos “gaps” por intermédio da curva para o BZ e valores de “gaps” ópticos calculados em eV para as amostras de Ba _{1-x} Eu _x ZrO ₃ (x = 0,0, 0,005, 0,01, 0,02 e 0,04) dopadas com Eu e obtidas em 1 minuto.	73
Figura 34 - Imagem de MEV para os pós cerâmicos de (a) BT, (b) BT:Eu0,5, (c) BT:Eu1,0, (d) BT:Eu2,0 e (e) BT:Eu4,0.....	74
Figura 35 - Imagem de MEV para os pós de (a) BZT8/92, (b) BZT08/92:Eu0,5, (c) BZT08/92:Eu1,0, (d) BZT08/92:Eu2,0 e (e) BZT08/92:Eu4,0 obtidas por intermédio do MPP.	75
Figura 36 - Imagem de MEV para os pós de BZ com Eu (a) BZ:Eu0,5, (b) BZ:Eu1,0, (c) BZ:Eu2,0, e (d) BZ:Eu4,0.....	76
Figura 37 - Valores de coeficiente piezoelétrico longitudinal d ₃₃ x temperatura de polarização para a amostra BT (30/70) – polarizados sob campo de 5 MV/m por tempo de 60 minutos.....	79
Figura 38 – Valores de coeficiente piezoelétrico longitudinal d ₃₃ em relação ao tempo de polarização.	80

Figura 39 - Valores de coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} x conteúdo de cerâmica para a amostra BZT08/92 – polarizados sob 5 MV/m à 90 C por 60 minutos.....	81
Figura 40 - Valores de coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} x campo elétrico de polarização para a amostra BZT08/92 (50/50) – polarizados à 90 C por 60 minutos.	82
Figura 41 - Representação da curva de histerese ferroelétrica P-E para o compósito BT 30/70 (a) com variação de campo elétrico aplicado e (b) com variação da frequência aplicada.	87
Figura 42 - Representação dos valores obtidos da curva de histerese ferroelétrica $P - E$ para os compósitos (a) BZT 08/92 com diferentes frações de cerâmica no PVDF com variação de campo elétrico aplicado e (b) BT 30/70 e BT 50/50 com variação da concentração de íons Eu na rede da estrutura <i>perovskita</i> com um campo elétrico aplicado de 5MV/m.	88
Figura 43 - Representação da curva de histerese ferroelétrica $P - E$ para os compósitos BT:Eu 30/70 com maior e menor quantidade de $BaCO_3$	89
Figura 44 - Padrões de DRX para os pós de (a) BT:Eu4,0% e (b) BT:Eu4,0% lavada.....	90
Figura 45 - Espectros de emissão luminescente para os compósitos de (a) BT, BZT05/95, BZT08/92 e BZT10/90 nos compósitos contendo (a) 30 %vol. de cerâmica e (b) 50 %vol. de cerâmica.	91
Figura 46 - Espectros de emissão luminescente para os compósitos de BZT08/92 com diferentes concentrações de íons Eu. Em (a) compósitos contendo 30 %vol. de cerâmica e em (b) compósitos contendo 50 %vol. de cerâmica.....	92
Figura 47 - Imagem de FEG-MEV para os compósitos de BT (a) (30/70) e (b) (50/50), BZT05/95 (c) (30/70) e (d) (50/50). Imagens de elétrons secundários (a1, b1, c1 e d1) e imagens de elétrons retroespalhados (a2, b2, c2 e d2).....	94
Figura 48 - Imagem de FEG-MEV para os compósitos de BZT08/92 (e) (30/70) e (f) (50/50), BZT 10/90 (g) (30/70) e (h) (50/50). Imagens de elétrons secundários (e1, f1, g1 e h1) e imagens de elétrons retroespalhados (e2, f2, g2 e h2).	95
Figura 49 – Imagem de FEG-MEV para os compósitos de BZT08/92 puro, BZT08/92 (a) (30/70) e (b) (50/50), BZT08/92:Eu0,5. Imagens de elétrons secundários (a1 e b1) e imagens de elétrons retroespalhados (a2 e b2).	96
Figura 50 - Imagem de FEG-MEV para os compósitos de BZT08/92 dopados com íons Eu, BZT08/92:Eu0,5 (c) (30/70) e (d) (50/50) e BZT08/92:Eu1,0 (e) (30/70) e (f) (50/50). Imagens de elétrons secundários (c1, d1, e1 e f1) e imagens de elétrons retroespalhados (c2, d2, e2 e f2).....	97
Figura 51 – Imagem de FEG-MEV para os compósitos de BZT08/92 dopados com íons Eu, BZT08/92:Eu2,0 (g) (30/70) e (h) (50/50) e BZT08/92:Eu4,0 (i) (30/70) e (j) (50/50). Imagens de elétrons secundários (g1, h1, i1 e j1) e imagens de elétrons retroespalhados (g2, h2, i2 e j2).....	98

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Reagentes utilizados.....	40
Tabela 2 - Os modos vibracionais Raman ativos entre 20 e 800 cm ⁻¹ correspondentes aos modos ópticos dos pós cerâmicos de BT na fase tetragonal e tetragonal + ortorrômbica.	50
Tabela 3 - Relação dos resultados de coeficiente piezoelétrico d_{33} das pastilhas polarizadas em campo de 5MV/m, considerando suas espessuras para o cálculo da voltagem aplicada.	59
Tabela 4 - Relação dos resultados de coeficiente piezoelétrico d_{33} das pastilhas cerâmicas dopadas com Eu.	77
Tabela 5 - Relação dos resultados de coeficiente piezoelétrico d_{33} nos compósitos polarizados, considerando suas espessuras para o cálculo da voltagem.	83
Tabela 6 - Relação dos resultados de condutividade elétrica nos compósitos polarizados, considerando suas espessuras para o cálculo da voltagem.	85

SUMÁRIO

DEDICO.....	7
AGRADECIMENTOS	8
RESUMO.....	9
ABSTRACT	10
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELA.....	14
SUMÁRIO	15
1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 Materiais cerâmicos.....	18
2.2 Estrutura cristalina e estrutura <i>perovskita</i>	19
2.2.1 Titanato de bário (BT)	21
2.2.2 Zirconato de bário (BZ)	22
2.2.3 Titanato zirconato de bário (BZT)	22
2.3 Luminescência.....	23
2.3.1 Modelo de Bandas Largas	24
2.3.2 Európio	24
2.4 Polímero polifluoreto de vinilideno (PVDF).....	26
2.5 Compósitos	27
2.6 Materiais Ferroelétricos.....	29
2.7 Piezoeletricidade	31
2.8 Sensores.....	32
3 OBJETIVOS.....	34
4 METODOLOGIA	35
4.1 Método dos Precursores Poliméricos	35
4.2 Preparação do citrato de titânio	36
4.3 Preparação do citrato de zircônio	37
4.4 Preparação das resinas poliméricas	37
4.5 Reagentes utilizados	39
4.6 Preparação das pastilhas cerâmicas	40
4.7 Preparação dos compósitos	41
4.8 Compósitos obtidos	42
4.9 Polarização.....	42
5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO REALIZADAS	43
5.1 Difração de raios X	43

5.2	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução	43
5.3	Espectroscopia vibracional FT-Raman.....	43
5.4	Fotoluminescência	44
5.5	Polarização das pastilhas e compósitos	44
5.6	Coeficiente piezoelétrico d_{33}	44
5.7	Condutividade DC	45
5.8	Medidas de histerese ferroelétrica	45
6	ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS OBTIDOS	46
6.1	Análise das Difrações de Raios X	46
6.2	Espectroscopia Raman	47
6.3	Emissão Luminescente	52
6.4	Espectroscopia óptica na região do ultravioleta-visível	56
6.5	Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução	57
6.6	Polarização e coeficiente piezoelétrico d_{33} das pastilhas cerâmicas	58
6.7	Conclusões Parciais	59
7	ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS DOPADAS	61
7.1	Análise das Difrações de Raios X	61
7.2	Espectroscopia vibracional FT-Raman.....	63
7.3	Emissão Luminescente	66
7.4	Espectroscopia óptica na região do ultravioleta-visível	70
7.5	Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução	73
7.6	Polarização e coeficiente piezoelétrico d_{33} das pastilhas cerâmicas	76
7.7	Conclusões Parciais	77
8	ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS	79
8.1	Otimização das condições de obtenção de compósitos	79
8.2	Coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33}	83
8.3	Condutividade	84
8.4	Medidas de histerese ferroelétrica	86
8.5	Fotoluminescência	90
8.6	Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução	93
8.7	Conclusões Parciais	99
9	CONCLUSÕES	100
	PERSPECTIVAS FUTURAS	101
	REFERÊNCIAS	102

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de sensores tem despertado interesse na indústria de alta tecnologia, e, os materiais de alta eficiência são o objeto principal de diversas pesquisas nessa área. Dentro do conhecimento desses materiais as cerâmicas atendem as perspectivas de criação de materiais com alta eficiência e aplicabilidade (1,2). Devido a sua flexibilidade e maleabilidade os polímeros abriram possibilidades de aplicações até então limitadas às cerâmicas piezoelétricas convencionais. Por intermédio da junção do efeito piezelétrico da cerâmica com a maleabilidade dos polímeros pretende-se desenvolver sensores capazes de aproveitar a força mecânica gerada, por exemplo, pelo tráfego de veículos, trens, metrô e até de pessoas para obter eletricidade de forma limpa, renovável e sustentável. Essa possibilidade de gerar eletricidade a partir de uma cerâmica já foi comprovada por intermédio de experimentos (3,4). A partir daí, vários trabalhos foram desenvolvidos, principalmente, objetivando o uso do material como sensor (5,6). De acordo com pesquisadores, há outros possíveis usos para o material, como em implantes para detectar o crescimento ósseo e vazamentos de Raios X no ambiente (7).

A fim de se obter novos dispositivos que possam ter aplicações tecnológicas, foram desenvolvidos materiais que combinam as propriedades elétricas, como piezoelectricidade, com as propriedades ópticas como a fotoluminescência. A inserção da terra-rara európio nesse composto tornará possível a presença dessas duas propriedades, piezelétrica e luminescente, que dará condições ao desenvolvimento de um sensor multifuncional, ou seja, que engloba não só a geração de energia elétrica, mas também a emissão fotoluminescente. A origem das estruturas compósitas inteligentes data de há duas décadas. O conceito de estrutura compósita inteligente surge da necessidade de dotar uma determinada estrutura com funções adicionais. Assim, inicialmente temos uma estrutura, que de uma forma passiva, suporta e transmite esforços. No entanto, se a essa estrutura adicionarmos sensores, passaremos a ter uma estrutura que além das funções descritas, também passa a ser uma estrutura sensível. Dentre os materiais que relacionam propriedades elétricas e ópticas, temos a solução sólida conhecida de titanato zirconato de chumbo (PZT). Tal material possui propriedades que lhe permite ser muito bem aplicado tecnologicamente em várias áreas. Portanto, o chumbo, que compõem esse material, na sua forma íon Pb^{2+} , causa inúmeros problemas para a

saúde humana. A ligação de chumbo a biomoléculas e a fosfolipídios dispara diversos eventos bioquímicos importantes que comprometem a vida celular (8). Com isso, esse trabalho estuda o desenvolvimento de materiais com propriedades semelhantes às de aplicação do PZT, mas com substituição do íon chumbo pelo íon bário. Para a formação do titanato zirconato de bário (BZT), inicialmente foram realizados estudos de formação de titanato de bário de BZT com diversas concentrações de zircônio (Zr) e titânio (Ti). O material que apresentou melhor propriedade piezoelétrica (BZT 8/92), o titanato de bário (BT) e o zirconato de bário (BZ) puros foram dopados com íons európio (Eu) para um estudo da influência do Eu, em seu estado 3+, nas respectivas matrizes. Por fim, os materiais que apresentaram as melhores propriedades de interesse foram escolhidos para a formação dos compósitos polímero/cerâmica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais cerâmicos

Cerâmica é qualquer material inorgânico, não metálico, obtido geralmente após tratamento térmico em temperaturas elevadas. O termo cerâmica é proveniente da palavra grega *keramikos*, que significa “material queimado”, indicando que as propriedades destes materiais são obtidas por intermédio de um processo de tratamento térmico de alta temperatura denominado queima (9). A característica conferida a estes materiais é de serem constituídos de elementos metálicos e elementos não metálicos, ligados por ligações de caráter misto, iônico-covalente, e, podem ser divididos em metálicos, semicondutores e isolantes. Os materiais cerâmicos apresentam alto ponto de fusão, devido seu percentual de caráter iônico e são comumente estáveis sob condições ambientais severas.

O estudo de novos materiais cerâmicos conhecidos como “avançados” está em desenvolvimento e continuará a estabelecer uma grande importância nas tecnologias aplicáveis. Na ciência de nanopartículas cerâmicas, em particular, as propriedades elétricas, magnéticas e ópticas, bem como combinações de propriedades exclusivas dos materiais cerâmicos, tem sido exploradas em uma grande gama de produtos (10). Em geral, a estrutura cristalina dos materiais cerâmicos é mais complexa que a dos materiais metálicos, uma vez que eles são

constituídos por pelo menos dois elementos, em que cada tipo de átomo ocupa posições determinadas no reticulado cristalino.

2.2 Estrutura cristalina e estrutura *perovskita*

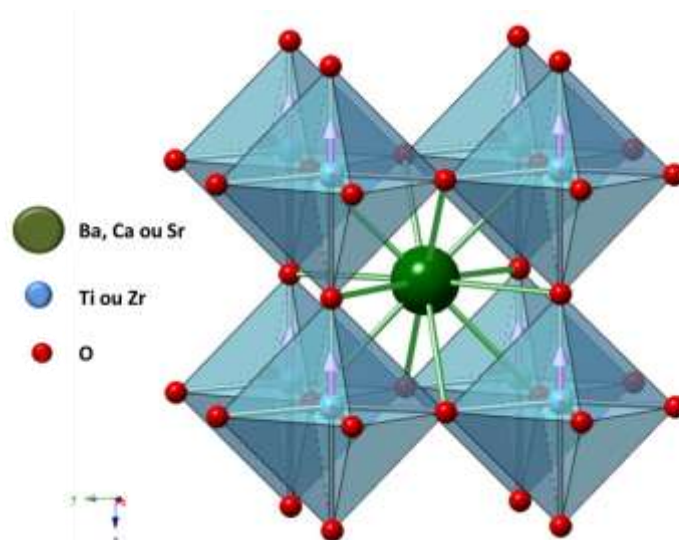
A estrutura cristalina de um sólido é a designação dada ao conjunto de propriedades que resultam da forma como estão espacialmente ordenados os átomos, moléculas ou íons que o constituem. Esse espaço é delimitado por arranjos de átomos, que definem a estrutura básica de um cristal. O cristal de um elemento ou de um composto é constituído de unidades regularmente repetidas em curta, média e longa distância. Sendo assim, a estrutura cristalina de um sólido é a designação dada ao conjunto de operações cristalográficas que resultam da forma como estão espacialmente ordenados os átomos ou moléculas que o constituem (11).

Materiais podem ser amorfos, cristalinos ou apresentarem diferentes graus de ordenação. Muitas das propriedades observadas para as *perovskitas*, e, portanto, para titanatos, zirconatos e titanatos zirconatos, relacionam-se com a estrutura do material, principalmente no que se refere à sua organização. Portanto, é possível prever as propriedades desses materiais e suas possíveis aplicações com o conhecimento de seus graus de organização estrutural. Sendo assim, para estudar o grau de organização estrutural de um material é necessário observar, utilizando um conjunto de técnicas, como o material está ordenado estruturalmente em curta, média e longa distâncias (12,13). Ordem estrutural a curta distância é usualmente utilizado para descrever a ordem de um material, que consiste em um átomo e seus vizinhos mais próximos, até poucos angstroms (Å) de distância, ordem estrutural à longa distância persiste por uma distância maior que algumas poucas ligações. A característica mais marcante de sólidos cristalinos é a presença de uma rede cristalina altamente organizada, isto é, os átomos ocupam sítios em um grupo tridimensional periódico e essa periodicidade caracteriza a ordem estrutural a longa distância. Alguns materiais podem possuir ordem a curta e a longa distância sem que, apresentem a estrutura completamente ordenada (14). O empacotamento atômico em regiões que apresentem desordem à média distância pode ser entendido como uma região em que existem pequenas distorções na estrutura cristalina (15). Ainda não há uma única técnica instrumental que permita caracterizar os materiais a respeito da organização estrutural nessas três escalas. Portanto, é

necessário avaliar o comportamento do material por intermédio de diversas técnicas para que, com a soma dos resultados, seja possível avaliar a ordem–desordem estrutural em um material. Há uma grande importância no conhecimento da ordenação da estrutura dos materiais, pois essa influi diretamente nas propriedades dos mesmos.

Os materiais estudados nesse trabalho, titanato de bário, zirconato de bário e titanato zirconato de bário são materiais sólidos pertencentes à família das *perovskitas*. As *perovskitas* são muito utilizadas em diversas aplicações e como exemplo desses sólidos temos os CaTiO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 , PbZrO_3 e uma série de outros compostos. A maioria dos compostos de fórmula molecular ABO_3 tem estrutura do tipo *perovskita*, nome derivado do mineral CaTiO_3 , que era comumente chamado de *perovskita*. Idealmente, a estrutura esperada para uma *perovskita* é a cúbica, mas poucas apresentam essa estrutura em temperatura ambiente, muitas assumem em altas temperaturas (16), distorções da célula unitária da estrutura cúbica para as estruturas com simetrias monoclínica, tetragonal, ortorrômbica, romboédrica e triclínica são conhecidas. Essas distorções da célula unitária ocorrem devido à tensão provocada por diferentes modificadores de rede na estrutura que é distorcida, resultando em um dipolo elétrico no cristal (17-19). A presença desse dipolo no cristal faz com que a estrutura *perovskita* esteja intimamente relacionada aos materiais que mostram propriedades elétricas e ópticas interessantes (20). Portanto, a estrutura *perovskita* é, em parte, responsável pela determinação de propriedades estruturais básicas e estabilidade de fase de alguns importantes óxidos (21). Na estrutura *perovskita* ideal, o átomo B (cátion) ocupa o centro do cubo, sendo coordenado por 6 átomos de oxigênio (O) e o átomo A (cátion) ocupa os vértices do cubo sendo coordenado por 12 átomos de O, tal como observado na Figura 1 (15).

Figura 1 - Estrutura ideal de *perovskitas* como titanato e/ou zirconato de bário, cálcio e/ou estrôncio.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

Nas diversas aplicações possíveis das *perovskitas*, e, portanto dos titanatos, zirconatos e titanatos zirconatos, pode-se citar detectores de infravermelho, *displays* sólidos, sensores piro e piezelétricos, memórias não voláteis, memórias de acesso dinâmico randômico, equipamentos para micro-ondas, equipamentos eletro-ópticos e ópticos integrados (17,22,23). Também podem ser empregados na obtenção de aparatos óptico-eletrônicos aplicáveis no desenvolvimento de diodos emissores de luz (LED) ou diodos lasers (15). Neste contexto, nota-se um interesse cada vez maior na busca de materiais com propriedades ópticas, elétricas e estruturais ativas.

2.2.1 Titanato de bário (BT)

O BaTiO_3 possui uma estrutura do tipo tetragonal à temperatura ambiente. Em torno de 120°C (temperatura de Curie, T_c) o material começa a perder suas propriedades elétricas decorrentes da polarização intrínseca do material, pois a sua estrutura passa a ser do tipo cúbica. É uma cerâmica eletrônica que apresenta interessantes propriedades e aplicações tais como: memórias dielétricas/ferroelétricas, capacitores de multicamadas, geração de pulsos de sinais, transdutores e detectores de infravermelho (24,25). Suas propriedades dielétricas ocorrem devido às excelentes propriedades ferroelétricas, piezelétricas e térmicas do BT que dependem fortemente do tamanho de grão e da densidade de partículas (25-27).

2.2.2 Zirconato de bário (BZ)

O BaZrO_3 é um material cerâmico que apresenta estrutura do tipo cúbica à temperatura ambiente, com alta estabilidade química e física (28). Este material puro ou dopado é bastante promissor para ser aplicado em refratários cerâmicos na indústria eletrocerâmica, devido ao seu alto ponto de fusão que é acima de 2000°C (29). Devido ao fato do BZ ser bom condutor de prótons em altas temperaturas, pode ser usado nas áreas de células de combustível, eletrólise e separação de hidrogênio (30). É um material promissor para aplicações em sensores de umidade (31) e por ser um bom material dielétrico é aplicado em comunicações sem fio (wireless) e em dispositivos na indústria de micro-onda (32,33). Por outro lado, possui estrutura cúbica, com isso, não apresenta propriedades ferroelétricas.

2.2.3 Titanato zirconato de bário (BZT)

O $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ têm sido um material alternativo para substituir o titanato de bário e estrôncio $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ na fabricação de cerâmicas e filmes finos capacitores e para substituir o $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ como material piezoelétrico e fotoluminescente (34). Os sistemas sólidos de $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ são formados entre a fusão ou solução sólida do BaTiO_3 e BaZrO_3 . A substituição dos íons Ti^{4+} por íons Zr^{4+} já foi realizada e os íons Zr^{4+} são quimicamente mais estáveis que os íons Ti^{4+} (35).

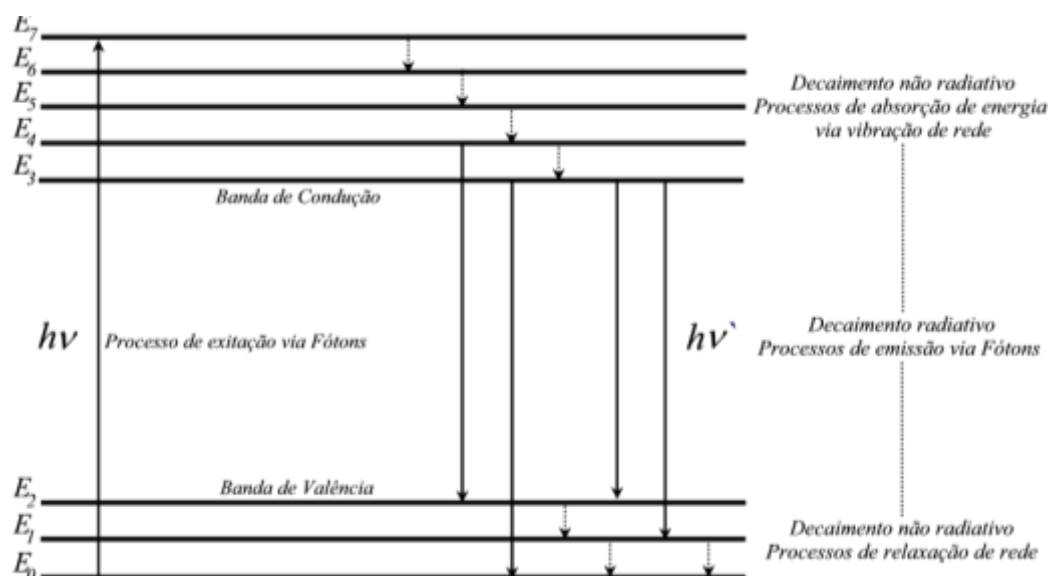
O $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ pode apresentar diferentes tipos de estruturas e respostas dielétricas e/ou ferroelétricas que são dependentes da concentração de Zr (x) na rede (36). Julphunthong et al. estudaram o efeito da concentração de Zr na rede de BT e, por intermédio de variações de constante dielétrica, perceberam que ocorrem transições de fases que dependem da concentração do Zr (37). Quando o material apresenta a composição $\text{BaZr}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_3$, esta pode apresentar estrutura do tipo ortorrômbica com propriedades ferroelétricas e piezoelétricas aplicáveis, pois apresentam altos valores de constante dielétrica e polarização remanescente (38). O efeito da adição de Zr na transição de fase e nas propriedades dielétricas da série de $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,12$) foi estudado por Kuang et al. (39). O aumento da concentração de Zr acarretou na transição de fase de tetragonal para ortorrômbica para uma composição de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$. A estrutura passa a ser do tipo pseudo-cúbica e o material apresenta aumento no tamanho de grãos, apresentando mudanças nas propriedades dielétricas e ferroelétricas. Quando a composição é $\text{BaZr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$, o material apresenta estrutura pseudo-cúbica ou cúbica e não

apresenta mais propriedades ferroelétricas, sendo então chamado de relaxor dielétrico (40-42).

2.3 Luminescência

A emissão luminescente em materiais, principalmente em temperatura ambiente, favorece sua utilização em tecnologias aplicáveis ao nosso cotidiano. Encontramos materiais com emissão luminescente nas telas de celulares, *tablets*, televisores e computadores, em aparelhos de raios X e em diversos outros dispositivos, como em relógio, componentes de fibras-ópticas e painéis eletrônicos. Um material luminescente é aquele que converte certos tipos de energia em radiação eletromagnética, além da radiação térmica. Esta radiação é emitida principalmente na região do visível, mas também pode ser observada em outras regiões espectrais como a do ultravioleta e do infravermelho. Esse processo de emissão de luz, ou radiação eletromagnética, por intermédio da conversão de energia, é conhecido como luminescência (11). Tal processo está ilustrado na Figura 2, no qual a radiação de excitação é absorvida pelo íon ativador, levando-o ao estado excitado. Os elétrons possuem a tendência de retornarem ao estado fundamental e, com isso, emitem radiação eletromagnética, que é o processo radiativo. O fenômeno luminescente é classificado de acordo com a fonte excitante de energia. Na fotoluminescência, a excitação é promovida por absorção de fótons.

Figura 2 - Diagrama esquemático das possíveis transições dentre níveis energéticos durante a excitação e decaimento fotoluminescente.

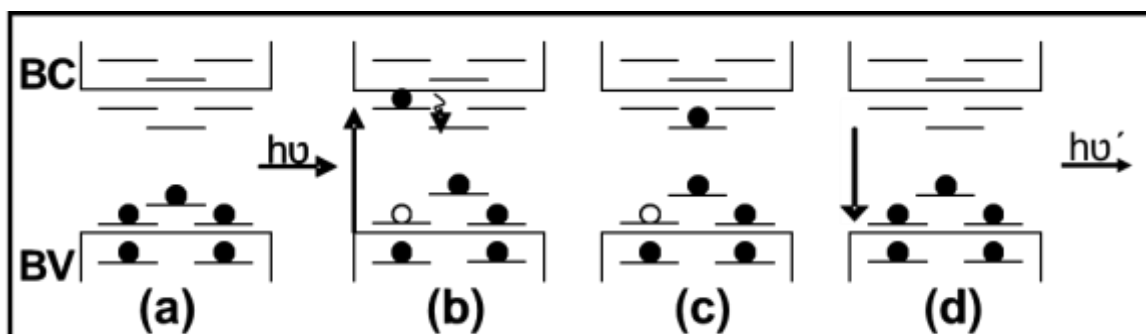


Fonte: Macario, L. R., 2010 (43)

2.3.1 Modelo de Bandas Largas

Nos óxidos, a fotoluminescência (FL) é um fenômeno intimamente associado às transições eletrônicas entre as bandas de valência e de condução. A estrutura de bandas é definida pelo acoplamento entre as funções de onda que definem as energias dos estados eletrônicos dos átomos de uma rede. Estes estados possuem energias muito próximas e são limitados pela banda de valência e pela banda de condução, que na teoria dos orbitais moleculares, correspondem ao estado fundamental e excitado, respectivamente. Em se tratando de nano materiais como óxidos, a FL pode ser mais bem explicada pelo Modelo de Bandas Largas (44) (Figura 3). Este modelo busca explicar a emissão fotoluminescente considerando a formação de vários níveis de energia localizados dentro do “gap” proibido.

Figura 3 - Representação do MBL: (a) antes da excitação, (b) excitação – formação dos elétrons auto-armadilhados, (c) decaimento não-radiativo e (d) após a excitação – recombinação elétron (•) e buraco (°).



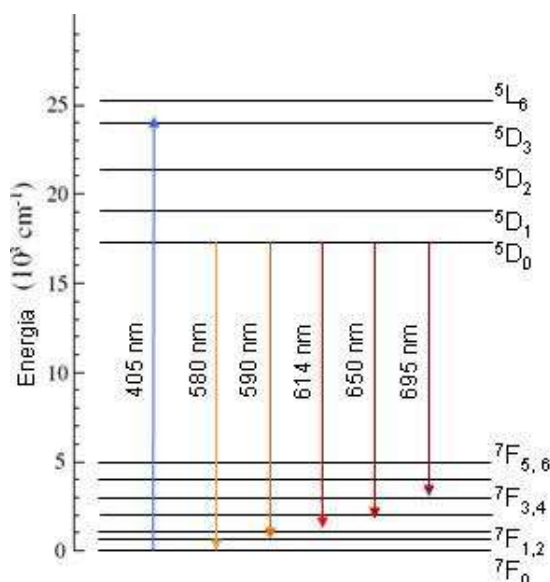
Fonte: Adaptado de Macario, L. R., 2010 (43)

2.3.2 Európio

O Európio, descoberto na Dinamarca por Eugène-Anatole, em 1901, possui número atômico 63 e peso atômico de 151,96g, é um metal de transição interna, sendo o mais reativo do grupo das terras-raras. Suas principais emissões, quando o európio possui estado de oxidação 3+, são observadas na região do visível e ocorrem a partir do estado excitado 5D_0 para os estados de menor energia $^7F_{0-6}$. Com $J = 0$ no estado excitado, pode-se observar as bandas de emissão por dipolo elétrico forçado com $\Delta J = 0, 2, 4$ e 6 . Dentre elas, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é geralmente a mais intensa nos complexos sólidos (região de 610 nm). Sua intensidade, porém, pode ser alterada em até 100 vezes devido a diferentes interações químicas ao redor do centro metálico. A transição com $\Delta J = 1$ ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$)

é permitida por dipolo magnético forçado e está presente no espectro na região de 580 nm, sendo praticamente independente do campo ligante formado (45). A Figura 4, apresenta uma peculiaridade que é a grande distância entre os níveis 5D_0 e 7F_J ($J = 0 \rightarrow 6$) quando comparamos com as distâncias entre os níveis superiores a 5D_0 e as distâncias entre os níveis 7F_J ($J = 0 \rightarrow 6$). Essa peculiaridade faz com que as excitações que ocorrem acima de 5D_0 decaiam de forma não radiativa até este nível, e as excitações em 7F_6 ou inferior decaiam também de forma não radiativa até 7F_0 para muitos dos materiais que contêm Eu^{3+} (46). Os níveis de energia envolvidos nas transições eletrônicas são não degenerados. Seu estado emissivo mais baixo, 5D_0 , é 17.250 cm^{-1} acima do estado fundamental 7F_0 .

Figura 4 - Diagrama de níveis de energia do Eu^{3+} .



Fonte: Macario, L. R., 2010 (43)

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é formalmente proibida, mas aparece em sistemas de baixa simetria devido à mistura de níveis energéticos. Esta transição adquire intensidade, via um mecanismo dipolo-elétrico, sendo também sensível ao ambiente ao redor do íon Eu^{3+} (45). As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e 7F_2 são as mais importantes dos materiais contendo o íon Eu^{3+} . Além de serem as transições mais intensas, seus padrões de desdobramento permanecem relativamente simples mesmo em sistemas de baixa simetria. Devido suas características específicas e a grande quantidade de estudos publicados na literatura a respeito da terra-rara Eu a mesma será utilizada

nesse projeto para o estudo de suas influências nas propriedades de interesse nos compósitos obtidos.

2.4 Polímero polifluoreto de vinilideno (PVDF)

Os polímeros vêm substituindo os materiais tradicionais em suas diversas atividades. Com a síntese de novos compostos poliméricos, os polímeros começaram a ser utilizados como elementos ativos na construção dos mais diversos dispositivos. Um polímero que tem recebido grande atenção é o poli fluoreto de vinilideno, também conhecido como PVDF. Esse polímero, formado por unidades repetidas de $(-\text{H}_2\text{C}-\text{CF}_2-)_n$, é um termoplástico com excelentes propriedades mecânicas e apresenta peso molecular em torno de 10^5 g/mol. Além de se mostrar resistente a ataques de diversos produtos químicos. O PVDF possui uma excelente combinação de processabilidade, resistência mecânica, leveza, maleabilidade, baixo custo de produção, baixa densidade ($\approx 1,9$ g/cm³) e é facilmente produzido na forma de filmes finos e espessos. O PVDF possui temperatura de fusão na faixa de 165 a 180°C e a temperatura de transição vítrea em torno de -34°C, além de se mostrar resistente a ataques de diversos produtos químicos. A faixa de temperatura de fusão relativamente baixa e algumas das propriedades já descritas garantem ao polímero fácil processamento por fusão e mistura mecânica, o que significa grande vantagem em termos de produção em grande escala.

O PVDF é um polímero semi-cristalino, que cristaliza-se em pelo menos quatro formas distintas, denominadas de fases α , β , γ e δ (47). As fases cristalinas apresentam diferentes conformações moleculares que predizem o comportamento do material quanto a polarização espontânea. As quatro fases estruturais distintas α , β , γ e δ podem ser interconvertidas pela aplicação de energia mecânica, térmica ou elétrica (47). Quanto à estrutura molecular, o PVDF é um polímero linear que apresenta dipolos elétricos permanentes, aproximadamente perpendiculares à direção de suas cadeias (4751). Esses dipolos são formados pela diferença de eletronegatividade entre os átomos de hidrogênio e flúor.

Das quatro fases do PVDF, a fase α (não polar), a mais comum, é obtida por cristalização do polímero no estado fundido. A fase α é a fase de interesse nesse projeto, pois sua não polarização espontânea, não produzirá interferência nas propriedades da cerâmica que será adicionada para a formação do compósito polímero/cerâmica.

2.5 Compósitos

Materiais compósitos são constituídos de uma fase predominante denominada matriz, que pode ser um polímero, metal ou vidro e uma fase secundária distinta. A motivação para o desenvolvimento de materiais piezoelétricos compósitos resultou da necessidade de alcançar propriedades específicas num material, que não podem ser encontradas em materiais com uma única fase. Por exemplo, para aumentar a sensibilidade piezoelétrica de transdutores eletromecânicos para obter um melhor casamento acústico com a água, se necessita diminuir a densidade do elemento piezoelétrico ou, por outro lado, para obter elementos mecanicamente flexíveis, para poder acoplá-los a superfícies curvas. Essas propriedades podem ser muito difíceis de obter em materiais monofásicos.

Compósitos de cerâmica dispersos em matriz polimérica vêm sendo empregados em utilizações como transdutores e atuadores (6,52-56). Os transdutores têm como fim a conversão de alguma forma de energia em outra e mais especificamente os atuadores, os quais transformam um sinal mecânico em elétrico e em casos vice-versa. Um atuador pode ser, por exemplo, um sensor de vibração com extrema precisão (53). Já que os compósitos podem converter energia mecânica em elétrica, e possuem propriedades mecânicas otimizadas, atualmente há muita pesquisa baseadas nesses materiais (56). Essas propriedades podem ser encontradas nas cerâmicas ferroelétricas, que são vastamente empregadas como capacitores e dispositivos de memórias, essas aplicações são garantidas por estes materiais, pois possuem alta constante dielétrica e polarização remanescente. Entretanto, tais materiais possuem baixa resistência mecânica, o que pode restringir seu uso em diversas aplicações. Uma alternativa a ser consideradas é o emprego de polímeros juntamente com os materiais ferroelétricos. Banerjee et al (57), fabricaram compósitos de três fases formadas por um epóxi, um piezoelétrico e um condutor. As amostras analisadas apresentaram melhores valores de perda dielétrica e de coeficiente piezoelétrico d_{33} para os compósitos que continham mais que 30% em concentração de PZT. Estevam (58) preparou um novo compósito piezo e piroelétrico na forma de filme, utilizando-se como matriz o polímero poli(éter-éter-cetona). O compósito, com conectividade 0-3, apresentou resistência, flexibilidade e atividade piezoelétrica e piroelétrica, propriedades que permitem sua utilização como

sensor. Fuzari Jr. (59) obteve compósitos de grãos de PZT recobertos com poli anilina (PAni) em matriz de PVDF com condutividade alterada pelo grau de protonação da PAni. O estudo demonstrou que o controle da condutividade no material cerâmico interfere nos coeficientes piezo e piroelétricos dos compósitos devido às diferenças na eficiência no processo de polarização. Sakamoto et al. obtiveram filmes compósitos formados de PZT e poli(éter-éter-cetona) com composição de 60/40 em vol.%. O compósito formado é apto a ser utilizado como sensor de radiação de raios-X (54). Trabalhos envolvendo a cerâmica de BT também estão sendo desenvolvidos. Joseph et al. (7) desenvolveram compósitos de PVDF com BT de tamanhos de micrometros e nanômetros. O material foi desenvolvido para aplicação em interferência eletromagnética (EMI), utilizado para blindar raios X. Valiyaneerilakkal et al. (60) estudaram o efeito do tamanho de partícula do compósito de BT com o copolímero P(VDF-TrFE) analisando as propriedades ferroelétricas. Diferentes concentrações de nanopartículas foram adicionadas ao copolímero e observou-se que os nanocompósitos podem ser utilizados para a fabricação de dispositivos de memória ferroelétrica.

A vantagem da obtenção do compósito é que pode ser formada pela simples dispersão dos particulados durante a polimerização, fusão ou dissolução do polímero, podendo ajustar com o controle da composição, dependendo da finalidade para a qual o compósito for criado. Entretanto, o desempenho dos compósitos é limitado pela desigualdade dielétrica entre a alta permissividade dielétrica das partículas de cerâmica ferroelétrica e a baixa permissividade da matriz polimérica, o que dificulta sua polarização. O processo de polarização de compósitos se dá por meio de cargas espaciais na fase polimérica que se deslocam e acumulam-se nas interfaces partículas-matriz (razão essa para um longo tempo de polarização). As cargas de interface estabilizam a orientação dipolar na fase cerâmica e aumentam o campo local na fase cerâmica e a eficiência de polarização (6,59,61). Assim o impasse encontrado na utilização de compósitos reside principalmente na dificuldade de sua polarização.

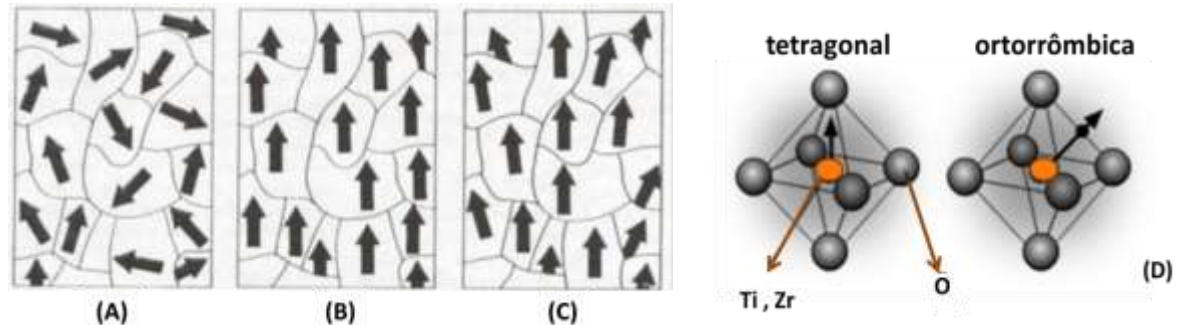
A conectividade do compósito influencia diretamente na polarização e nas propriedades elétricas do compósito (52). A conectividade é utilizada para descrever a relação interfacial entre as fases que desempenha papel central para o controle do padrão de fluxo elétrico. Para obter tal sistema de duas fases, com conectividade $X-3$ ($X = 1, 2$ ou 3) o polímero é conectado em todas as três dimensões, enquanto que

para as partículas piezoelétricas cada fase seria contínua em zero, uma, duas ou três dimensões. Num compósito com conectividade 0-3, as partículas são dispersas aleatoriamente no polímero. Compósitos piezoelétricos cerâmico/polimérico com conectividade 0-3 são constituídos de um material cerâmico imerso em uma matriz polimérica auto conectada nas três dimensões. O compósito 0-3 pode ser preparado através do agrupamento do material cerâmico a um polímero termoplástico aquecido até sua temperatura de fusão (52). Durante o processo de mistura podem ocorrer alguns problemas relacionados com a distribuição do pó cerâmico na matriz polimérica e a geração de bolhas de ar aprisionadas.

2.6 Materiais Ferroelétricos

Os ferroelétricos são materiais da classe dos dielétricos polares e não lineares que apresentam polarização espontânea em um intervalo de temperatura até T_c , denominada temperatura de Curie. Abaixo da temperatura de Curie o material ferroelétrico tem sua estrutura cristalina do tipo *perovskita* distorcida, originando momentos de dipolos permanentes no material como apresentado na Figura 5 (62). Os dipolos de um material ferroelétrico estão dispostos em regiões de mesma orientação, conhecidas como domínios ferroelétricos. A orientação dipolar líquida desses domínios é de tal forma, que a polarização total líquida do material seja igual à zero, o que decorre de um fator de minimização da energia eletrostática do sistema (62). Para que uma cerâmica ferroelétrica forneça uma resposta piezoelétrica, é necessário que esta passe por um processo de polarização de forma a se promover o alinhamento dos dipolos presentes no material cerâmico na direção do campo elétrico externo que deve ser aplicado na amostra (Figura 5b). Uma vez obtido o alinhamento dos dipolos, estes se manterão alinhados mesmo após a retirada do campo elétrico, sendo este um efeito de memória do material chamado de polarização remanescente (Figura 5c).

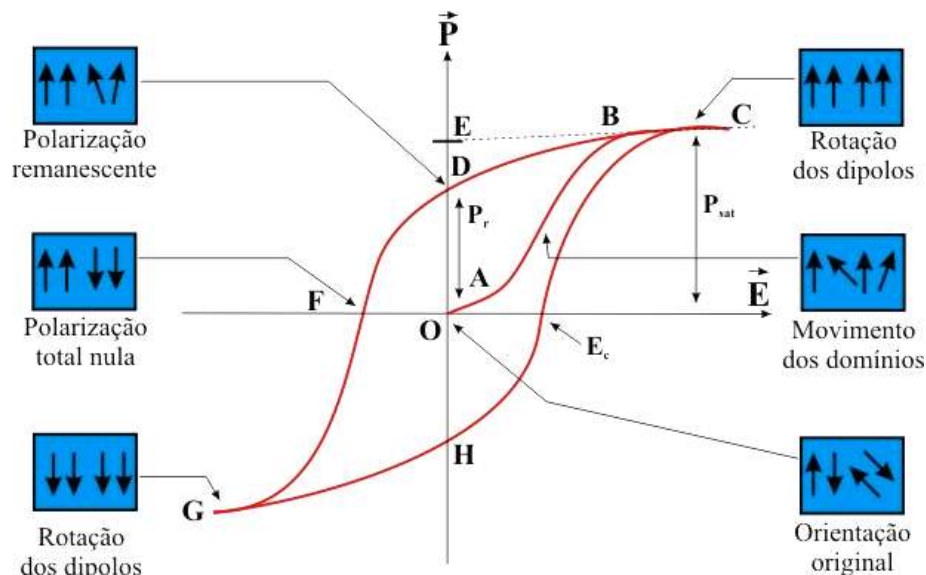
Figura 5 - Domínios ferroelétricos (A) antes da polarização, (B) durante a polarização, (C) após a polarização e (D) sentido da polarização para *clusters* TiO_6 e ZrO_6 com simetria tetragonal e ortorrômbica.



Fonte (A, B e C): Paes, C., 2006 (63). Fonte (D): Próprio autor

A resposta dos domínios ferroelétricos frente a um campo elétrico externo aplicado pode ser mais bem estudada por intermédio da Figura 6 que ilustra o ciclo de histerese de um material ferroelétrico e constitui uma impressão digital do material. O gráfico apresenta os valores da polarização $\vec{P}$ sofrida pelo material em função do campo elétrico aplicado $\vec{E}$.

Figura 6 - Representação de um ciclo de histerese ferroelétrica para um dado cristal.



Fonte: Guarany, C., 2008

Quando um campo elétrico inicialmente de intensidade reduzida é empregado, há a ocorrência de polarizações induzidas representadas pelo trecho OA, em que se observa uma relação linear entre $\vec{P}$ e $\vec{E}$ (uma vez que não há ainda a

orientação dos domínios ferroelétricos na direção do campo externo devido a sua baixa intensidade). Desta forma, o material comporta-se como um dielétrico comum. Ao se elevar gradativamente a intensidade do campo elétrico, os domínios ferroelétricos passam a sofrer polarização na direção deste (trajeto AB). A resposta da polarização frente ao campo elétrico deixa então de ser linear e tende a uma saturação, na qual todos os dipolos estão orientados na direção do campo elétrico (trajeto BC). A medida que o campo elétrico é reduzido até $E = 0$, a polarização irá decrescer, seguindo o trajeto CBD. Pela extrapolação da porção linear CB obtém-se a polarização de saturação do material. Enquanto que OD representa a polarização remanescente.

2.7 Piezoeletricidade

O termo “piezo” deriva da palavra grega “piezin” que significa tensão, assim a piezoeletricidade ou eletricidade por pressão pode ser definida como a capacidade de alguns materiais de gerar energia elétrica quando submetidos a tensões ou trações mecânicas externas (efeito direto), ou de sofrerem deformação mecânica quando submetidos a um campo elétrico (efeito inverso) (62). Segundo Tandon (64), o conceito da piezoeletricidade deve ser baseado na estrutura cristalina do material, a ausência de um centro de simetria no retículo cristalino é a condição mais importante para que se tenha a presença da piezoeletricidade, o que é característico, em sua maioria, de materiais que apresentam estrutura cristalina do tipo *perovskita*, entre esses, materiais de grande importância tecnológica, conhecidos como ferroelétricos, pode-se citar o BT e o PZT. Na atualidade materiais piezoelétricos são utilizados como elementos sensores e/ou atuadores em aplicações tecnológicas desde baixas (na faixa de Hz) até frequências da ordem de GHz. As baixas frequências são cobertas principalmente pelos materiais policristalinos (cerâmicos, polímeros ou compósitos). Cristais e filmes finos, por sua vez, são os mais utilizados em aplicações de altas frequências. Os materiais piezocerâmicos pertencem à classe dos materiais ferroelétricos e, quando recém produzidos, são isotrópicos, não apresentando uma orientação macroscópica da polarização espontânea. Por isso requerem que, para que seja possível utilizá-los como elementos piezoelétricos, sejam polarizados sob a aplicação de altos campos elétricos. Assim, durante o processo de polarização, é possível escolher a direção da polarização macroscópica. O estado polarizado é, por isso, metaestável e pode

variar com o tempo, com o aumento da temperatura ou sob a aplicação de altos campos elétricos (da ordem do campo de polarização), com sentidos diferentes ao do campo de polarização.

Em geral, as piezocerâmicas comerciais possuem mais de um elemento dopante em suas composições básicas, que são incorporados para controlar ou intensificar determinadas propriedades físicas (7,65). As cerâmicas mais utilizadas como elementos piezoelétricos possuem estrutura do tipo *perovskita*, por essa razão será a única estrutura apresentada. Tian et al. (66) estudaram as propriedades dielétrica e piezoelétricas da cerâmica $\text{BaHf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ com $x = 0 - 0,15$. Eles observaram três transições de fase devidas à substituição de titânio por háfnio, e, os maiores valores de coeficiente piezoelétrico ($d_{33} \sim 305 \text{ pC/N}$) foram encontrados para as cerâmicas obtidas com as fases ortorrômbica e romboédrica. Moura et al. (67) utilizaram íons vanádio para modificar a cerâmica de BZT $\text{BaZr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3:2\text{V}$. A alta permissividade elétrica encontrada para tal material torna o mesmo promissor para aplicações como memória *dynamic random access memories* (DRAM)¹.

2.8 Sensores

Sensores são definidos como dispositivos capazes de responder a um estímulo físico/químico de maneira específica e mensurável analogicamente. Como o sinal é uma forma de energia, os sensores podem ser classificados de acordo com o tipo de energia que detectam. O sucesso de um dispositivo sensor dependerá, basicamente, do seu custo de produção e de sua confiabilidade. Existem diversos tipos de sensores utilizados em equipamentos eletrônicos e alguns deles, são:

- Sensores Mecânicos, que sensoriam movimentos, posições ou presença usando recursos mecânicos.
- Sensores Fotoelétricos, que trabalham com a luz (por isso são muito mais rápidos) e não apresentam praticamente inércia e não têm peças móveis que quebram ou desgastam. Os sensores fotoelétricos podem ser de diversos tipos, o tipo mais simples de sensor consiste em um elemento foto-sensível que tem a luz incidente interceptada quando a parte móvel de um dispositivo passa diante dele.
- Sensores de Imagem, é outra categoria de sensores que opera com luz e semicondutores sensíveis a ela. Podemos dizer que se trata de um sensor que, na

¹ DRAM é um tipo de memória RAM de acesso direto que armazena cada bit de dados num condensador ou Capacitor.

realidade, é formado por uma matriz de uma boa quantidade de sensores fotoelétricos individuais.

- Sensores Ópticos de Medida, é uma categoria de sensores ópticos importante e que faz uso em alguns dos mesmos dispositivos semicondutores. É empregada na medida de grandezas ópticas como luminância, contraste e cor. Sensores ópticos baseiam-se na transmissão e recepção de luz, que pode ser refletida ou interrompida por um objeto a ser detectado.

- Sensor Piezoelétrico é um dispositivo que usa o efeito piezoelétrico para medir pressão, aceleração, tensão ou força, convertendo-os num sinal elétrico. Este tipo de sensores passivos não interfere com a carga medida.

A meta desse estudo é obter sensores ópticos e/ou piezoelétricos. Os sensores ópticos têm se beneficiado as técnicas de eletrônica e da física do estado sólido permitindo o desenvolvimento de dispositivos de óptica integrada, os quais são sensores sofisticados, como por exemplo, os utilizados em giroscópios ópticos, sensores de posição e etc. Além dos sensores ópticos, houve também um grande avanço das fontes luminosas de estado sólido que teve como precursor o LED e atualmente está na fase do diodo laser.

As cerâmicas piezoelétricas surgiram na década de cinquenta visando aplicações em sonares e atualmente ocupam um grande espaço na fabricação de sensores. Um dos grandes avanços na aplicação de cerâmicas piezoelétricas está na área de diagnóstico médico por ultrassom. Além disso, os sensores piezoelétricos também são muito aplicados a ensaios de falhas em estruturas, medição de densidade e viscosidade de líquidos, medição de vazão de fluidos etc.

3 OBJETIVOS

O objetivo geral desse trabalho é a preparação e caracterização de um compósito polímero/cerâmica, na forma de filme espesso, com potencial aplicação como sensor.

Os objetivos específicos são:

- Sintetizar e caracterizar diferentes cerâmicas com estruturas do tipo *perovskita* sem dopante;
- Incorporar íons európio, na forma de Eu^{3+} (Eu), nas matrizes cerâmicas que apresentarem as melhores propriedades piezoelétricas. Analisar a influência desses íons nos materiais obtidos;
- Formar filmes compósitos com os pós cerâmicos e o polímero PVDF em função da concentração dos pós cerâmicos para estabelecer a melhor razão entre a cerâmica e o polímero;
- Caracterizar os pós cerâmicos e os filmes compósitos pelos métodos propostos visando o estudo das propriedades de fotoluminescência e de piezoelectricidade para que os compósitos obtidos tenham potencial aplicação como sensor multifuncional.

4 METODOLOGIA

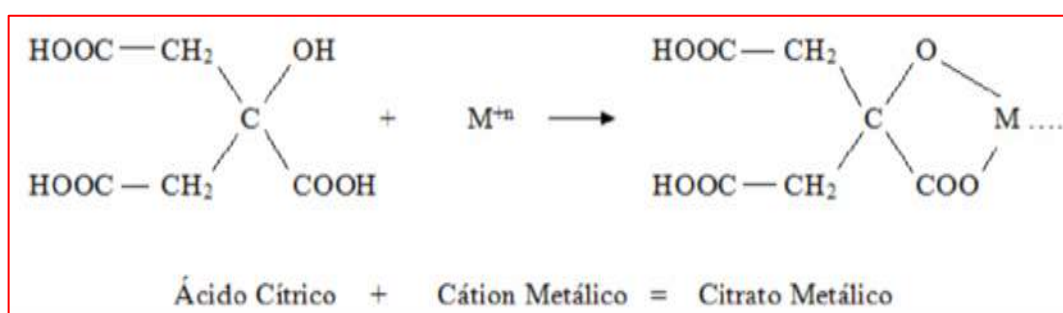
Para a síntese do BT, BT dopado com Eu (BT:Eu), BZT, BZT dopado com Eu (BZT:Eu), BZ e BZ dopado com Eu (BZ:Eu) foi utilizado o método dos Precursores Poliméricos (MPP), baseado na patente de Pechini (68). A versatilidade e relativa simplicidade de sintetizar óxidos de considerável complexidade, a boa homogeneidade química proporcionada no controle da estequiometria (69) das amostras e, sobretudo, na possibilidade de obter materiais nanoestruturados na forma de pó (70), foram fatores que também influenciaram na escolha do método.

4.1 Método dos Precursores Poliméricos

O MPP foi idealizado por Pechini em 1967 (68) e tem sido até hoje bastante investigado para a síntese de nanopartículas. Diversos óxidos policatiônicos podem ser obtidos por intermédio deste processo (71,72). Pechini, em sua patente, descreve a preparação de titanatos e niobatos por meio da formação de uma resina polimérica intermediária produzida pela poliesterificação entre um ácido policarboxílico, como o ácido cítrico e um álcool polihidróxido, como o etilenoglicol. O material orgânico é então removido quando a resina polimerizada é calcinada, possibilitando a combinação dos elementos químicos restantes na forma dos óxidos mistos desejados.

A formação do quelato metálico (citrato metálico) baseia-se na habilidade do ácido hidrocarboxílico em quelar íons metálicos. Este processo ocorre quando um H^+ é dissociado do grupo carboxílico ($COOH$) e em seu lugar o íon metálico é quelado, (ver Figura 7). O ácido cítrico é um dos ácidos hidrocarboxílicos mais usados, pois possui uma grande quantidade de grupos carboxílicos (73).

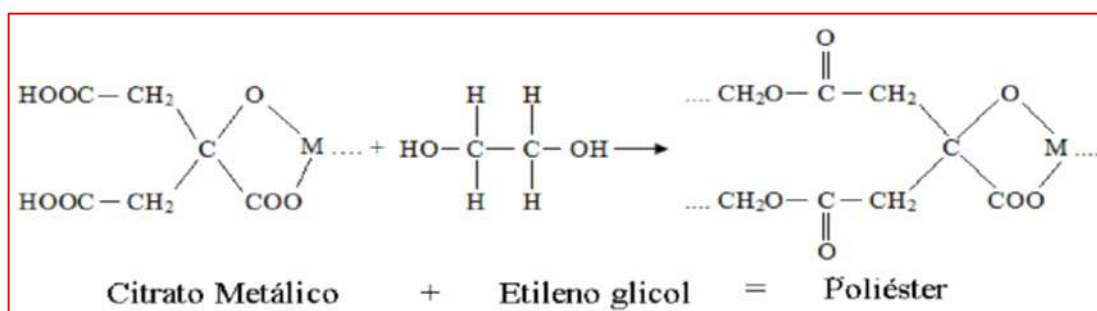
Figura 7 - Formação do quelato metálico.



Fonte: Adaptado de SILVA, R. S. 2006 (71).

O próximo passo após a quelação dos cátions é a reação de esterificação desses quelatos com um álcool poli hidróxi. Essa reação resulta em água e um poliéster. Alguns dos agentes polimerizantes comumente utilizados para essa reação são: etileno glicol, etil glicol, polietileno glicol 400, polietileno glicol-4000 e Sorbitol, entre outros. Nessa reação, o álcool perde hidrogênio e o citrato perde oxigênio. Assim, o grupo CH_2 do álcool efetua uma ligação com o éster (COO^-) do citrato formando um poliéster, como mostra a Figura 8. O processo é chamado de poliesterificação, de acordo com a literatura (74,75), e é favorecido após o aquecimento da solução (73).

Figura 8 - Formação do poliéster



Fonte: Adaptado de SILVA, R. S. 2006 (71)

Embora o MPP seja um método que carrega consigo algumas desvantagens tais como problemas de aglomeração e agregação e a significativa perda de massa durante o tratamento térmico (76), o MPP se destaca em relação aos outros métodos de síntese química, pois garante uma composição química reprodutível, com granulometria controlada, estrutura cristalina estável e alta pureza. Outra vantagem do método de preparação por via úmida é a dispersão quase atômica dos íons metálicos em um líquido precursor com tratamento térmico a baixa temperatura, facilitando a síntese do pó nanométrico (77,78). Esse método é muito flexível, sendo usado para obter diferentes sistemas, com diferentes estruturas (79), e tem sido bem-sucedido na preparação de filmes finos de óxidos e pós cerâmicos (73).

4.2 Preparação do citrato de titânio

Uma massa conhecida de ácido cítrico foi dissolvida em água destilada, sob agitação, a uma temperatura constante de 80°C . Após a obtenção da solução aquosa de ácido cítrico, que atua nesta reação como um agente complexante ou quelante para o metal (Ti), adicionou-se lentamente a esta solução, 100 mL de

isopropóxido de titânio (IV), com agitação contínua do sistema em alta rotação e com aquecimento constante de 90°C, havendo uma complexação do titânio (IV) pelo ácido cítrico. Para manter a homogeneidade do sistema houve uma constante adição de água destilada, evitando assim as perdas por evaporação. Após 12 h de agitação e aquecimento pode-se garantir uma complexação confiável do cátion metálico. Depois de formado o complexo metálico citrato de titânio, efetuou-se três filtrações sucessivas por gravidade em papel de filtro, obtendo assim uma solução homogênea e límpida.

O citrato de titânio obtido foi armazenado em frasco escuro, por ser fotossensível. Para cada três moléculas de ácido cítrico presentes na solução inicial, uma permanece sem combinar com nenhum elemento e pode ser removida da mistura por evaporação ou decomposição (80). Assim a proporção de moles de ácido cítrico e isopropóxido de titânio (IV) foi fixada em 3:1. Com o citrato de titânio obtido, realizou-se o procedimento de gravimetria para a determinação da relação entre a quantidade de mols do metal e a massa de citrato, determinando desta maneira uma precisa concentração do cátion metálico na forma de dióxido de titânio (TiO_2). Para a gravimetria, foram utilizados cadinhos de alumina. O citrato passou por tratamento térmico em forno tipo Mufla a uma temperatura de 900°C por 4 horas, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.3 Preparação do citrato de zircônio

Para a preparação do citrato de zircônio, o mesmo procedimento foi efetuado, obedecendo a mesma proporção em moles de ácido cítrico, portanto, a proporção do número de moles de ácido cítrico e n-propóxido de zircônio (IV) foi de 3:1. Para determinação da massa de óxido zircônio (ZrO_2) na solução de citrato foi efetuada, também, a análise gravimétrica.

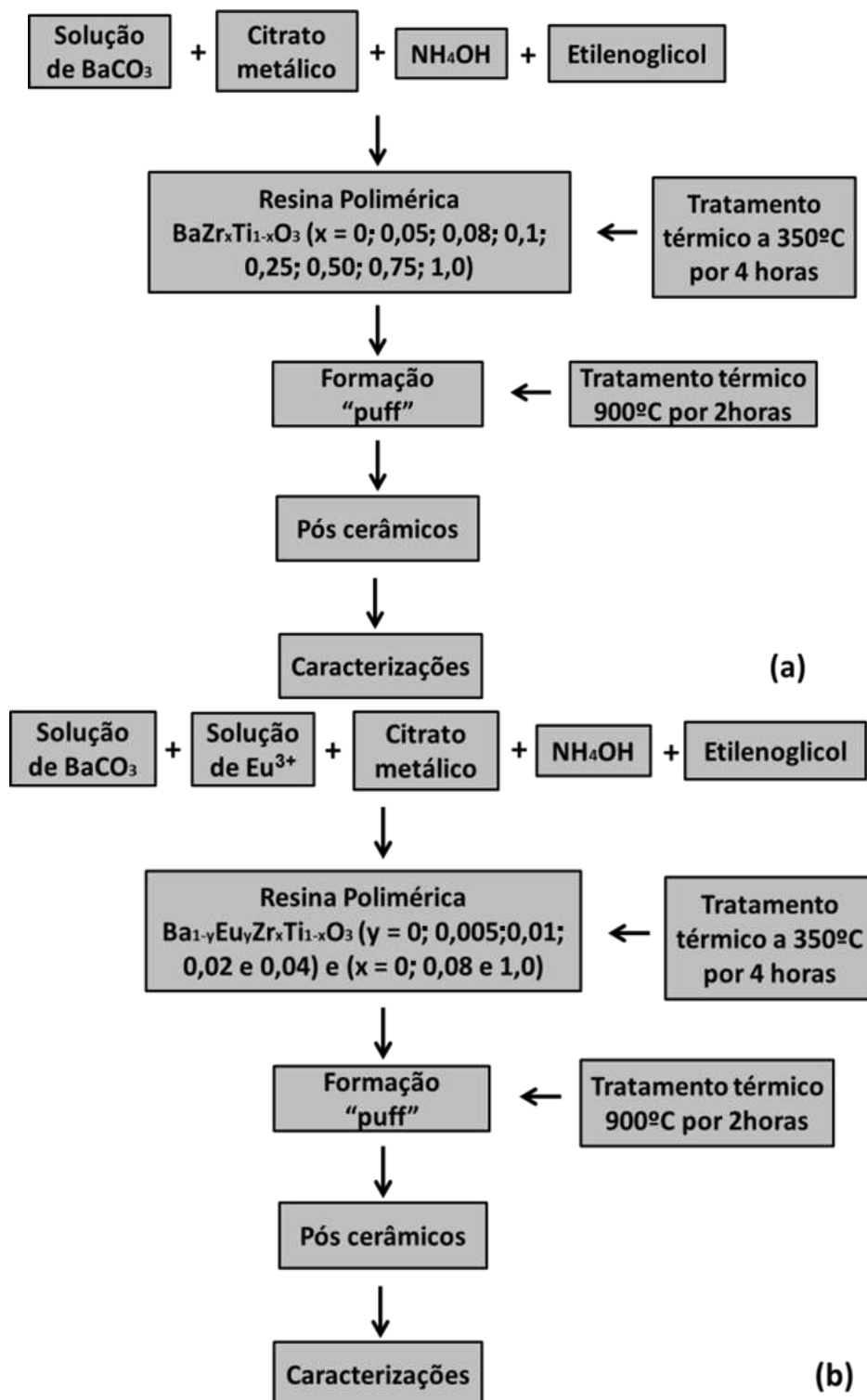
4.4 Preparação das resinas poliméricas

Para a síntese do BT, BT:Eu, BZT, BZT:Eu, BZ e BZ:Eu, a solução precursora foi mantida a 90°C. Para o caso da formação do BT e BT:Eu a solução precursora foi a de citrato de titânio. Para o caso da formação do BZT as soluções precursoras foram citrato de titânio e citrato de zircônio com suas devidas proporções estequiométricas. Para o caso da formação do BZ e BZ:Eu a solução precursora foi a de citrato de zircônio. Quando a solução precursora atinge 90°C

adiciona-se lentamente o BaCO_3 . Quando o material desejado contém íons Eu^{3+} , adiciona-se após a adição de BaCO_3 , uma solução de nitrato de európio obtida por intermédio da solubilização de Eu_2O_3 em ácido nítrico. O ácido nítrico é utilizado para solubilizar o Eu_2O_3 em água, uma vez que este óxido é insolúvel em água.

Em seguida, cerca 20 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH) foi adicionado ao sistema para evitar a precipitação do citrato de bário. Com isso, o pH da resina foi ajustado entre 7-9. Após a completa solubilização do sal adicionou-se o etileno glicol para promover a poliesterificação do sistema elevando a temperatura do sistema a 120°C para promover a completa polimerização do sistema através de reações de poliesterificação entre o poliálcool e as carboxilas livres dos sais complexos. As soluções de citratos metálicos foram utilizadas em quantidades estequiométricas com etileno glicol. A razão em massa entre ácido cítrico e etileno glicol foi estabelecida em 60/40, a fim de se obter uma boa distribuição dos cátions na resina. O contínuo aquecimento e agitação fizeram com que ocorra a eliminação total do excesso de água e NH_3 , obtendo-se uma resina polimérica de aspecto viscoso. Essa resina foi submetida a uma pré-calcinação a 350°C por 4 horas para início da pirólise do poliéster. Após a pré-calcinação foram obtidas amostras constituídas de um material agregado rico em carbono proveniente do método de síntese, que recebe o nome de “puff”. O “puff” foi desaglomerado com um almofariz e pistilo. Após essa etapa obtém-se o BT, BT:Eu, BZT, BZT:Eu, BZ:Eu ou BZ na forma de pó e rico em carbono. Em seguida, o material foi tratado termicamente por 2 horas com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ na temperatura de 900°C a fim de se obter pós de BT, BT:Eu, BZT, BZT:Eu, BZ:Eu ou BZ desejados em sua fase cristalina. Depois da etapa de sínteses os produtos foram caracterizados. Os fluxogramas dos procedimentos experimentais utilizados encontram-se na Figura 9.

Figura 9 - Fluxograma geral para obtenção dos pós cerâmicos dos sistemas de (a) $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ e de (b) BZ, BZT e BT dopados com Eu^{3+} pelo MPP.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2013.

4.5 Reagentes utilizados

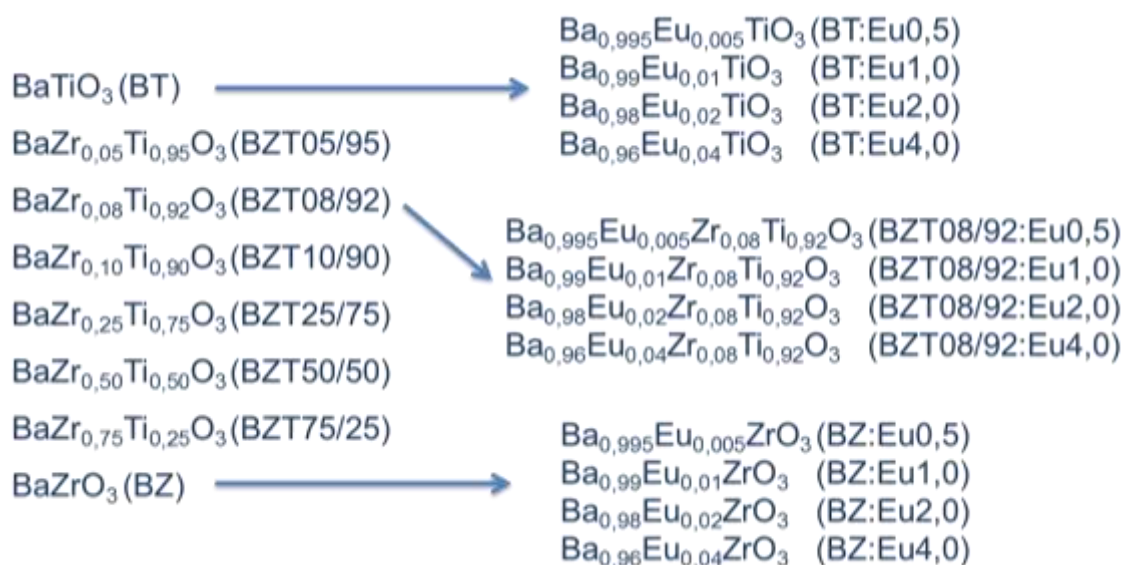
Os reagentes utilizados nesse trabalho para a obtenção dos pós cerâmicos estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
N-propóxido de zircônio (IV)	$C_{12}H_{28}O_4Zr$	Aldrich	99,00
Isopropóxido de titânio (IV)	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	Aldrich	97,00
Óxido de európio	Eu_2O_3	Aldrich	99,99
Carbonato de bário	$BaCO_3$	Aldrich	99,90
Ácido cítrico anidro	$C_6H_8O_7$	Synth	99,50
Ácido nítrico	HNO_3	Synth	65,00
Etilenoglicol	$C_2O_2H_6$	Merck	99,50
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Mallinckrodt	30,00

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2013.

Figura 10 - Materiais cerâmicos obtidos com as respectivas abreviações.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

4.6 Preparação das pastilhas cerâmicas

Pastilhas de todos os pós cerâmicos obtidos foram prensadas em prensa axial sob pressão de 15 MPa pelo tempo de 2 minutos. Para a polarização e posterior medida de d_{33} foram adicionas às pastilhas eletrodos de prata provenientes de uma camada de tinta condutora de prata.

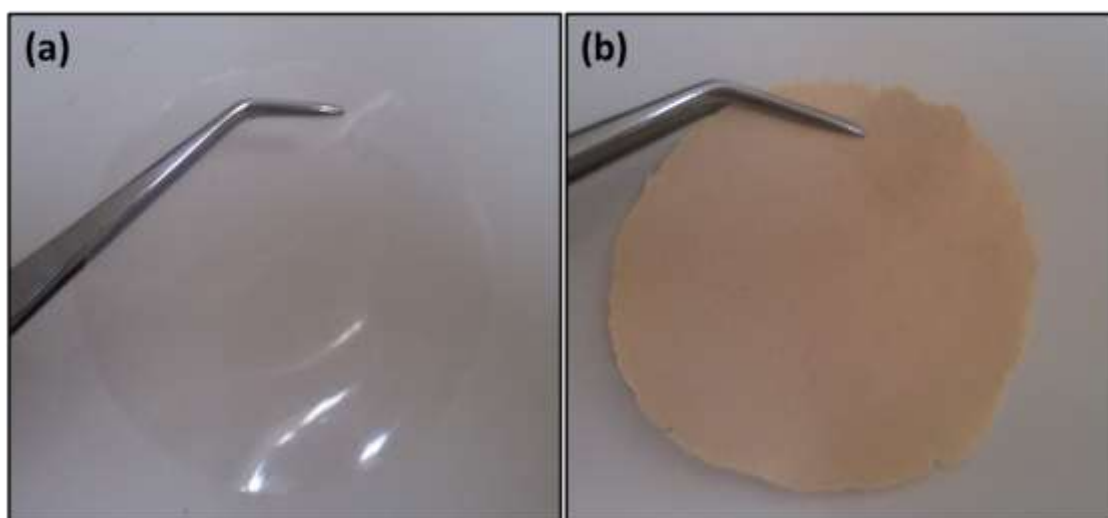
4.7 Preparação dos compósitos

O PVDF na forma de pó foi misturado às cerâmicas de interesse. As misturas foram então colocadas entre folhas de kápton (poliamida) e prensadas próximas à temperatura de fusão do PVDF. Os compósitos foram obtidos em diferentes frações volumétricas. Para tal, foram medidas as massas e encontradas as respectivas proporções em volume utilizando a seguinte relação:

$$m_c = \frac{\rho_c}{\rho_p} \frac{\phi_c}{1 - \phi_c} m_p \quad \text{Eq. 1}$$

Onde m_p e ρ_p são respectivamente a massa e a densidade do polímero (matriz), m_c , ρ_c e ϕ_c são a massa, densidade e fração volumétrica da cerâmica. Foram utilizadas a temperatura de prensagem, o tempo e a pressão a qual se submeteu as misturas baseados no trabalho de Fuzari (59). A condição ideal encontrada para esse estudo foi a temperatura de 190°C por cerca de 5 minutos e a pressão de 8,0 MPa. A espessura dos filmes obtidos ficou na faixa de 200 a 400 µm dependendo da razão cerâmica/polímero. O filme obtido pode ser observado na Figura 11.

Figura 11 - (a) Imagem do polímero PVDF obtido via prensagem a quente. (b) Imagem do compósito obtido via prensagem a quente, contendo 50% de PVDF e 50% da cerâmica BZT08/92.



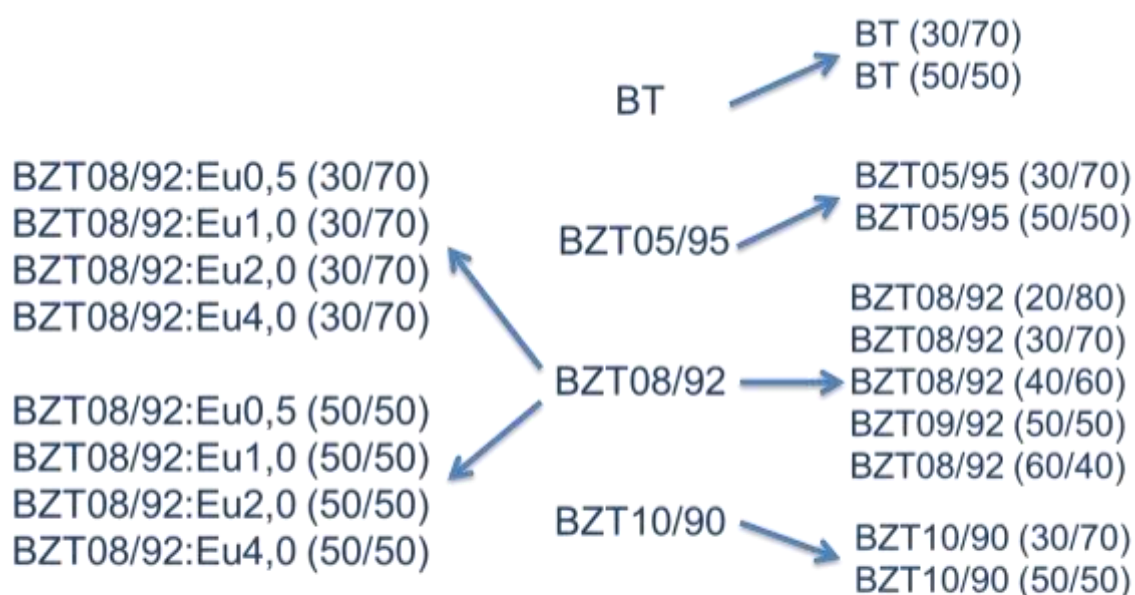
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2013.

Pode ser observado que o PVDF na forma de filme é praticamente transparente ao visível (Figura 11a), sendo que o compósito (Figura 11b) assume a cor das partículas, e as cerâmicas ficaram dispersas de forma aleatória.

4.8 Compósitos obtidos

Os materiais compósitos obtidos com suas respectivas nomenclaturas abreviadas estão listados na Figura 12.

Figura 12 – Compósitos obtidos.



Notação: X% em volume de cerâmica para Y% de PVDF (X/Y)
Exemplo: 30% em volume de cerâmica para 70% de PVDF (30/70)

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

4.9 Polarização

As pastilhas e os compósitos foram previamente polarizados por meio de uma fonte de tensão Trek Model 610C nas devidas temperaturas até a temperatura ambiente para evitar a despolarização do material após a retirada do campo por flutuação térmica, já que durante o resfriamento o campo elétrico foi mantido.

5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO REALIZADAS

5.1 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento SIEMENS, D500 com monocromador de LiF100. A velocidade de varredura foi de $2\theta = 2^\circ/\text{min}$. usando radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e variando-se 2θ de 15° a 75° . Os resultados obtidos foram comparados com os padrões de arquivos JCPDS (Joint Committee on Power Diffraction Standards) pelo método computacional, sendo que todas estas medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

5.2 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução

Os pós cerâmicos obtidos foram dispersos em álcool isopropílico com ajuda de um banho ultrassônico. Em seguida, as dispersões foram depositadas em placas de silício monocristalino para análises de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-MEV). Na análise dos compósitos, as amostras foram recobertas com carbono antes da observação no FEG-MEV. O equipamento *sputter coater*, aparelho da marca ARGON, Bal-TEC modelo SCD050, foi empregado para a aplicação do revestimento de carbono sobre a superfície da amostra. FEG-MEV é uma técnica que permite a obtenção de informações acerca da morfologia e tamanho dos grãos das amostras analisadas. Fornece informações acerca da textura, topografia e de superfície de pós ou de filmes. É baseada na interação de um feixe de elétrons de alta energia com a superfície da amostra, gerando novos elétrons que de maneira semelhante a um tubo de raios catódicos, resulta em uma imagem que pode ser tratada de diferentes maneiras. Os pós cerâmicos e os compósitos foram analisados no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) de Araraquara com microscópio da marca JEOL JSM 7500F.

5.3 Espectroscopia vibracional FT-Raman

Os espectros Raman por transformada de Fourier (FT-Raman) foram obtidos utilizando um equipamento Bruker-RFS 100, com laser de Nd-YAG e linha de 1064 nm como fonte de excitação, com potência de saída de 100 mW. As amostras foram colocadas em um porta amostra apropriado (inox) e colocadas no equipamento fazendo varreduras de 20 a 800 cm^{-1} . Todas as amostras foram analisadas em temperatura ambiente. A espectroscopia Raman foi utilizada para estudo das

diferentes estruturas observadas para os pós de $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$. Desta forma, os espectros de espalhamento Raman apresentam modos vibracionais ativos com intensidade relativa considerável para estes materiais. Medidas de espectroscopia Raman têm mostrado resultados interessantes com relação aos processos de transição de fase em uma grande variedade de sistemas baseados no composto BT(81).

5.4 Fotoluminescência

Por intermédio da medida fotoluminescência (FL), analisou-se a distribuição espectral da radiação emitida por uma amostra após excitá-la com um feixe de luz monocromático, obtido de um laser. A FL é uma técnica amplamente usada na caracterização de propriedades ópticas dos materiais, já que não é destrutiva. O espectro de FL pode fornecer informações sobre níveis eletrônicos da amostra. O comprimento de onda de excitação de 350,7 nm foi obtido de um laser com íons de kriptônio (Coherent Innova), com uma potência de saída do laser de 500 mW. As larguras das fendas utilizadas no monocromador foram de 200 μm . Foi utilizada uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um “lock-in” SR-530 controlado por um microcomputador. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo - campus de São Carlos. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

5.5 Polarização das pastilhas e compósitos

As pastilhas de cerâmica e os compósitos formados foram polarizados aplicando-se um campo elétrico de 5.0 MV/m com uma fonte de tensão Trek Model 610C. A polarização foi realizada a temperatura de 90°C durante 1 hora. As medidas foram executadas na Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, FEIS-UNESP.

5.6 Coeficiente piezoelétrico d_{33}

A atividade piezoelétrica foi avaliada por meio da medida do coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} , realizada com um equipamento *Pennebaker Model 8000 Piezo d_{33} Tester*, da American Piezo Ceramics Inc. Para evitar problemas relacionados a não uniformidade dos compósitos, a medida foi realizada em pelo menos 5 pontos distintos para cada amostra e a média desses pontos foi tomada

como o coeficiente d_{33} . As medidas foram realizadas em temperatura ambiente na Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, FEIS-UNESP.

5.7 Condutividade DC

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas em um equipamento KEITHLEY modelo 237. Os compósitos obtidos foram metalizados com prata em ambas as faces e tiveram suas resistências medidas. Esta medida foi realizada no LIEC do Instituto de Química da UNESP de Araraquara/SP em temperatura ambiente.

5.8 Medidas de histerese ferroelétrica

A característica ferroelétrica do material foi avaliada pela resposta da amostra quando sujeita a um campo elétrico alternado, configurando o que é chamado laço de histerese. A histerese ferroelétrica dos compósitos foi medida em temperatura ambiente, utilizando um equipamento Radiant Technology RT6000 HVA com amplificador de máxima diferença de potencial de 4000 Volts. Foram feitas medidas de histerese variando o campo elétrico e a frequência aplicada e as medidas foram realizadas no LIEC do Instituto de Química da UNESP de Araraquara/SP.

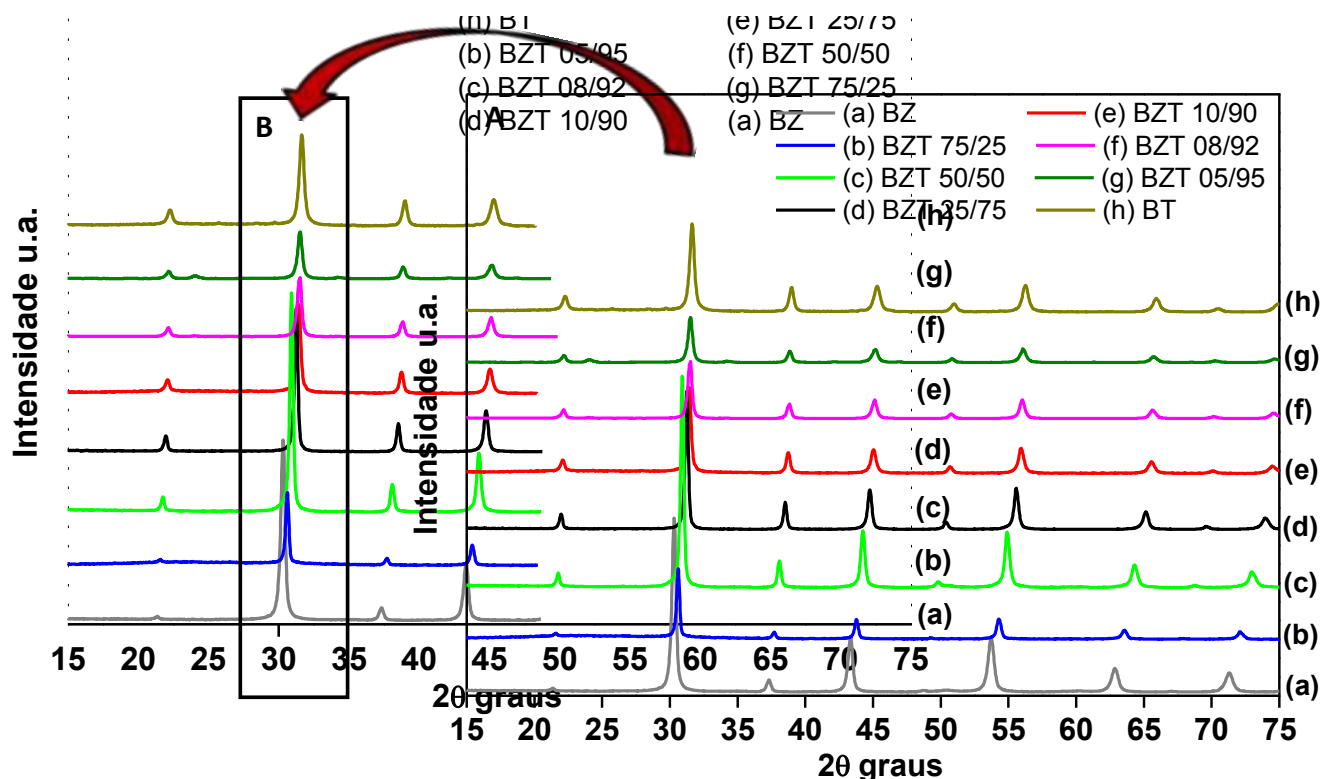
6 ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS OBTIDOS

Os pós cerâmicos de estrutura *perovskita* $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, com $x = 0, 0,05, 0,08, 0,1, 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,0$ foram caracterizados por intermédio dos métodos de caracterização propostos.

6.1 Análise das Difrações de Raios X

A Figura 13 ilustra os padrões de difração de Raios X (DRX) dos pós cerâmicos de BT, BZT05/95, BZT08/92, BZT10/90, BZT25/75, BZT50/50, BZT75/25 e BZ tratados termicamente à 900°C , por 2h em ar ambiente, no qual foi possível observar a formação das fases de $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, com $x = 0, 0,05, 0,08, 0,1, 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,0$. Com as fases de BaTiO_3 tetragonal e BaZrO_3 cúbico puros como referência, observou-se o deslocamento dos picos dos padrões de difração entre eles (ver ampliação dos picos principais na Figura 13B). Resultado este do efeito da substituição dos íons Ti^{4+} por íons Zr^{4+} no sítio formador de rede. A substituição dos íons Ti^{4+} por íons Zr^{4+} é facilmente realizada neste sistema, devido aos íons Zr^{4+} serem quimicamente mais estáveis que os íons Ti^{4+} . O deslocamento para a esquerda no sentido da amostra BT para a amostra BZ ocorreu devido ao aumento nos valores dos parâmetros de rede decorrente da inserção de Zr, que possui uma densidade eletrônica maior que o Ti. Todas as fases obtidas apresentaram-se em picos finos, sendo, portanto, fases cristalinas. Com isso, tem-se que todas as fases possuem ordem estrutural em longa distância.

Figura 13 - (A) Padrões de DRX para os pós cerâmicos de (a) BT puro, (b) BZT05/95, (c) BZT08/92, (d) BZT10/90, (e) BZT25/75, (f) BZT50/50, (g) BZT75/25 e (h) BZ puro, obtidos por intermédio do MPP. (B) Ampliação do pico principal.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

Alguns dos pós cerâmicos da Figura 13 também apresentaram picos de difração de carbonato de bário (BaCO_3). O BaCO_3 ortorrômbico formou devido à presença de material orgânico residual, utilizado neste processo de síntese, que levou a formação de uma atmosfera redutora dentro do forno durante as etapas de tratamento térmico.

6.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman (FT Raman) foi utilizada para analisar as mudanças estruturais em curta distância. Estruturas com diferentes simetrias foram observadas para os pós de $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$. Dependendo da composição estequiométrica dos materiais, há dois tipos de modos vibracionais: ópticos longitudinais (LO) e ópticos transversais (TO). Os cristais simples bem como os pós cerâmicos apresentam estes modos vibracionais, que foram utilizados na determinação das frequências destes modos (82). Os pós de BT apresentaram uma estrutura tetragonal à temperatura ambiente com grupo espacial $P4mm$ e simetria C_{4v} . Os modos

vibracionais Raman ativos entre 20 e 800 cm^{-1} corresponderam aos modos ópticos longitudinais $A_1(\text{LO})$ e $E(\text{LO})$, os transversais $E(\text{TO})$ e $A_1(\text{TO})$ e os mistos de $3[A_1(\text{TO}) + A_1(\text{LO})]$, B_1 e $4[E(\text{TO}) + E(\text{LO})]$. Houve somente algumas mudanças nas intensidades dos mesmos. Desta forma, os espectros de espalhamento Raman apresentaram modos vibracionais ativos com intensidade relativa considerável para este material. Quando ocorreu a substituição total de titânio por zircônio na rede a estrutura passou a ser cúbica à temperatura ambiente com grupo espacial $Pm3m$ e simetria O_h (83).

A presença de polarização das fases cristalinas, tanto para os sistemas de BZ quanto para os de BT, pode ser observada pelo modo Raman ativo $E(\text{TO}_1)$ em torno de 88 cm^{-1} . Este modo apresentou baixa intensidade e é um modo transversal dos *clusters* polares na rede de tais sistemas (84). Na amostra de BZ foi observado este modo vibracional de primeira ordem ativo. Já foi bem estabelecido que em amostras de estrutura cúbica não deveria ser observado modos de espalhamento Raman de primeira ordem e que a observação desse modo Raman está relacionada à existência de uma estrutura cúbica apresentando uma desordem a nível local (43,85).

Foi observado que as amostras (f) e (g) da Figura 14 não apresentaram esse modo vibracional $E(\text{TO}_1)$. Com isso, surge um indício (não perceptível pela análise de DRX) de que esses materiais possam apresentar outras fases, que não a tetragonal. Também, para essas duas amostras, foi possível observar o aparecimento de um modo vibracional pouco intenso em cerca de 183 cm^{-1} . Hao et al. (86) obtiveram pós cerâmicos de BT ultrafinos e nanométricos obtidos via método sol-gel. E, por intermédio da espectroscopia Raman, observaram a presença de um modo vibracional longitudinal $A_1(\text{LO})$ (em 186 cm^{-1}), referente à presença da estrutura ortorrômbica. Esse modo localiza-se próximo a um modo torcional referente à estrutura tetraédrica (em 183 cm^{-1}). O mesmo ocorreu para as amostras desse trabalho. As amostras BZT05/95 e BZT08/92 apresentaram um pico centralizado em 186 cm^{-1} (referente à presença da fase ortorrômbica) e a amostra de BT um pico próximo, não centralizado (referente à fase tetragonal). A Figura 14 ilustra os espectros Raman para os pós cerâmicos de $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, com $x = 0,00, 0,05, 0,08, 0,10, 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,00$ tratados termicamente em 900 °C por 2h. A Figura 14 possui um zoom da região na qual retrata que as amostras (g) e (f) estão centralizadas em 186 cm^{-1} e que a amostra (h) está levemente deslocada. Essa

Tabela 2 - Os modos vibracionais Raman ativos entre 20 e 800 cm^{-1} correspondentes aos modos ópticos dos pós cerâmicos de BT na fase tetragonal e tetragonal + ortorrômbica.

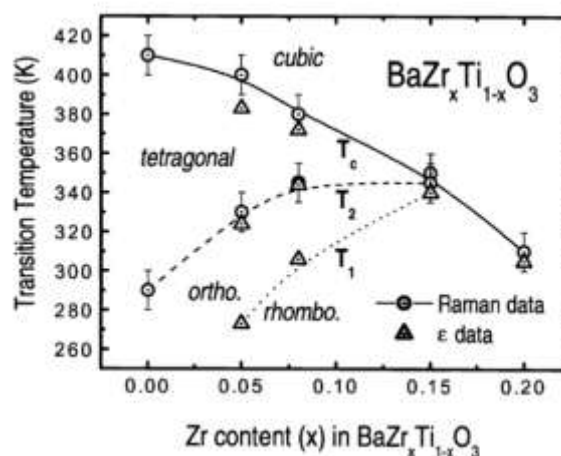
E(TO)	A ₁ (TO ₁), A ₁ (LO) E(TO), E(LO)	A ₁ (TO)	E(TO+LO) B ₁	A ₁ (LO), E(TO), E(LO)	A ₁ (TO) E(TO)	A ₁ (LO) E(LO)	Ref.
118	184	265	307	486	521	714	(44)
	180	270	305	471	516	719	(88)
	186		304		524	715	(86)
	173	266	306	470	516	712	(81)
	180-195	261	304		517	715	(87)
88	183-186	250	306	488	519	715	Próprio autor

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

Favarim (81) estudou as propriedades elétricas e estruturais das amostras cerâmicas pertencentes ao sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{Ca}, \text{Sr}$). No trabalho foram determinados os processos de transição de fase em função da substituição dos átomos de Ti por Zr além de identificar um processo de transição de fase espontânea na amostra contendo cálcio e 18 mol % de zircônia.

Cavalcante et al. (44) obtiveram o material BT tetragonal via MPP para estudo de ordem-desordem estrutural em materiais cerâmicos do tipo *perovskita*. Os modos vibracionais Raman ativos de primeira ordem de seu estudo assemelham-se aos modos encontrados nesse trabalho. Dobal et al. (88) estudaram as transições em cerâmicas de BT com baixas concentrações de Zr obtidos por intermédio de reações em estado sólido. Foi observado o acoplamento $\text{A}_1(\text{TO}_1)$ e $\text{A}_1(\text{TO}_2)$ e este acoplamento foi atribuído à presença da fase ortorrômbica, o mesmo foi o responsável pelo deslocamento do pico na região de 183-186 cm^{-1} desse trabalho. Na figura 15, as temperaturas de transição obtidas a partir de análises dielétricas e de Raman no trabalho de Dobal et al. foram representadas em função do teor de Zr. Houve uma excelente concordância entre as temperaturas de transição obtidas por intermédio dessas duas técnicas diferentes de medição. O desaparecimento do modo $\text{A}_1(\text{TO}_2)$ também foi relacionado com as composições de $x=0,05$ e $0,08$, que concordou com a medida dielétrica para a presença da transição de fase tetragonal para a ortorrômbica, mas este modo vibracional (em 270 cm^{-1}) não está com intensidade suficiente para ser analisado nesse trabalho.

Figura 15 – Dependência da composição de Zr nas cerâmicas de $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ variando com a temperatura de transição obtidos usando Raman e medidas dielétricas.



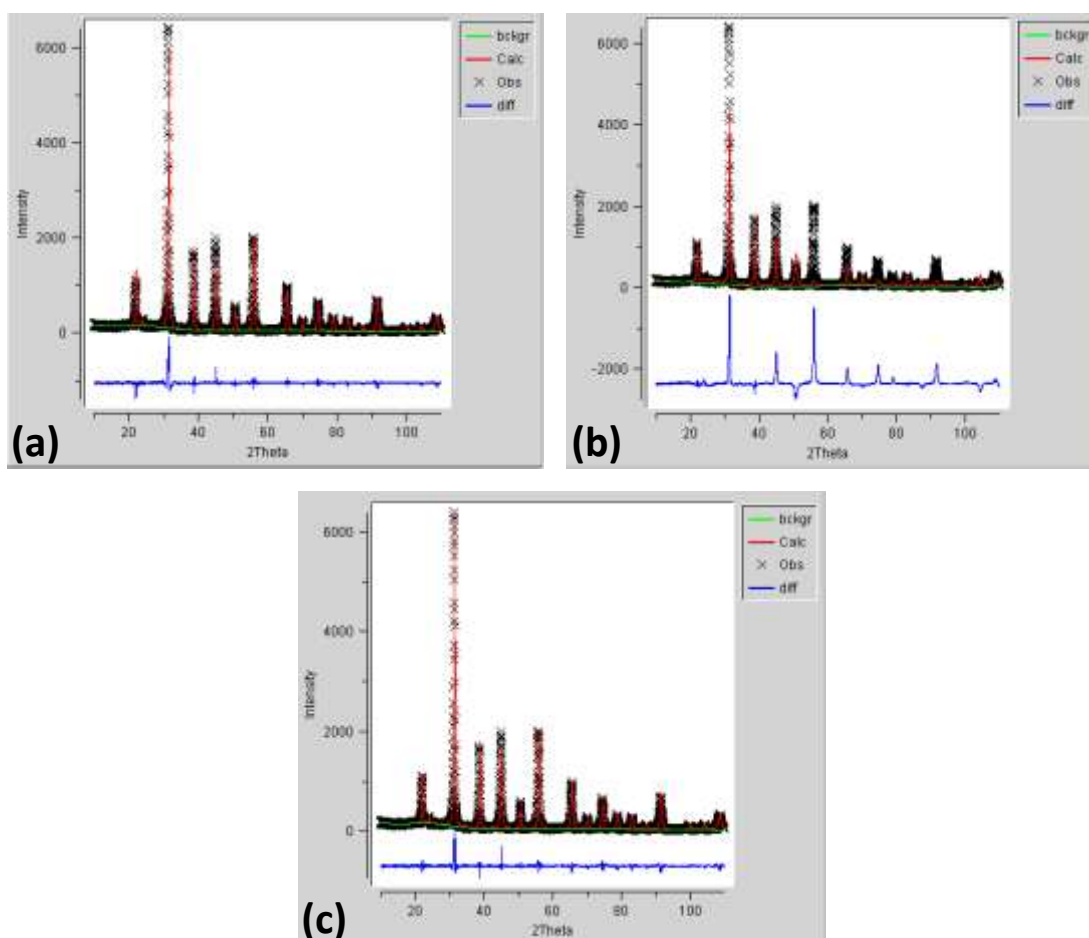
Fonte: Dobal, P. S. 2001 (88)

Frey et al. (87) estudaram a presença da fase ortorrômbica, juntamente com a fase tetragonal de BT, preparado pelo método sol-gel. Por intermédio de um estudo utilizando a FT-Raman como ferramenta, eles observaram a formação de uma fase ortorrômbica, devido ao deslocamento do pico de 180 cm^{-1} até 195 cm^{-1} , que ocorreu por intermédio do aumento da temperatura de sinterização do BT. Eles comprovaram o aparecimento da estrutura ortorrômbica por análise térmica e notaram que o comportamento de “bulk” da estrutura de fase ortorrômbica possuía uma polarização espontânea de magnitude próxima ao “bulk” da fase tetragonal.

A coexistência de diferentes simetrias também já foi estudada em outros materiais do tipo *perovskita*. Em 2009, S. Xie e pesquisadores (89) publicaram um trabalho em que afirmaram que o composto $\text{BaNaTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ apresentava simetria ortorrômbica e que para $x < 0.90$ a simetria era tetragonal. Esses autores afirmaram também que, para $0.90 \leq x < 0.92$, há coexistência das simetrias ortorrômbica e tetragonal, o que configura a presença de um contorno de fases morfotrópico nesse sistema. Portanto, com base nas informações apresentadas, procedeu-se um refinamento estrutural Rietveld do composto BZT08/92. Para o refinamento Rietveld, foram considerados três modelos para o BZT08/92; como um composto monofásico com simetria tetragonal, como monofásico de simetria ortorrômbica e, por fim, com a presença dessas duas fases, uma ortorrômbica e outra tetragonal, todos com a presença de uma fase adicional de BaCO_3 . Os valores de χ^2 observados foram, respectivamente, 2,53, 12,44 e 2,14. Após analisar os

resultados obtidos, observou-se que o sistema BZT08/92, produzido neste trabalho, possui as fases BaTiO_3 tetragonal ($P4mn$), ortorrômbica ($Amm2$) e a fase BaCO_3 , devido ao melhor ajuste encontrado para o modelo que contém ambas as fases tetragonal e ortorrômbica do BT.

Figura 16 - Refinamento estrutural Rietveld para o BZT08/92, (a) monofásico com simetria tetragonal, (b) monofásico e simetria ortorrômbica e (c) simetrias ortorrômbica e tetragonal (todos com a presença de uma fase adicional de BaCO_3).



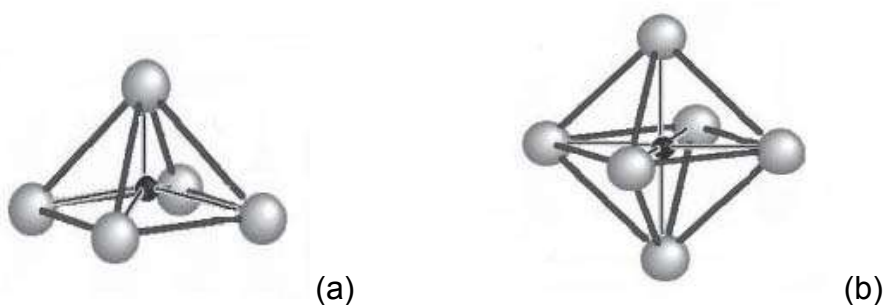
Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

6.3 Emissão Luminescente

A emissão luminescente observada nos materiais obtidos (Figura 19) foi relacionada à estrutura do tipo *perovskita* que apresentou bandas largas de emissão fotoluminescente devido à presença de defeitos estruturais. Esses defeitos podem ser defeitos superficiais ou à perda de ligação e defeitos intrínsecos que poderiam formar vários níveis de energia localizados dentro do “*gap*” proibido, atuando como centros de absorção ótica, que resulta em modificações nas propriedades do

material (90). Esses níveis de energia intermediários que se localizam entre a banda de valência (BV) e a de condução (BC) são resultados da presença de dois modos de coordenação diferentes para o BT, o BZT e o BZ (90). Para o titanato e o zirconato seriam o modo de coordenação penta-coordenado, TiO_5 e ZrO_5 ambos com estrutura piramidal de base quadrada e o hexa-coordenado, TiO_6 e ZrO_6 ambos com estrutura octaédrica, como pode ser observado na Figura 17 (43). Esses dois tipos de modos de coordenação ocorrem devido à desordem estrutural no material em média distância que geram dois tipos de *clusters* diferentes, e estes, quando juntos, são responsáveis pela transferência de carga no material e geram a emissão FL em diversos materiais do tipo *perovskita* incluindo titanatos e zirconatos.

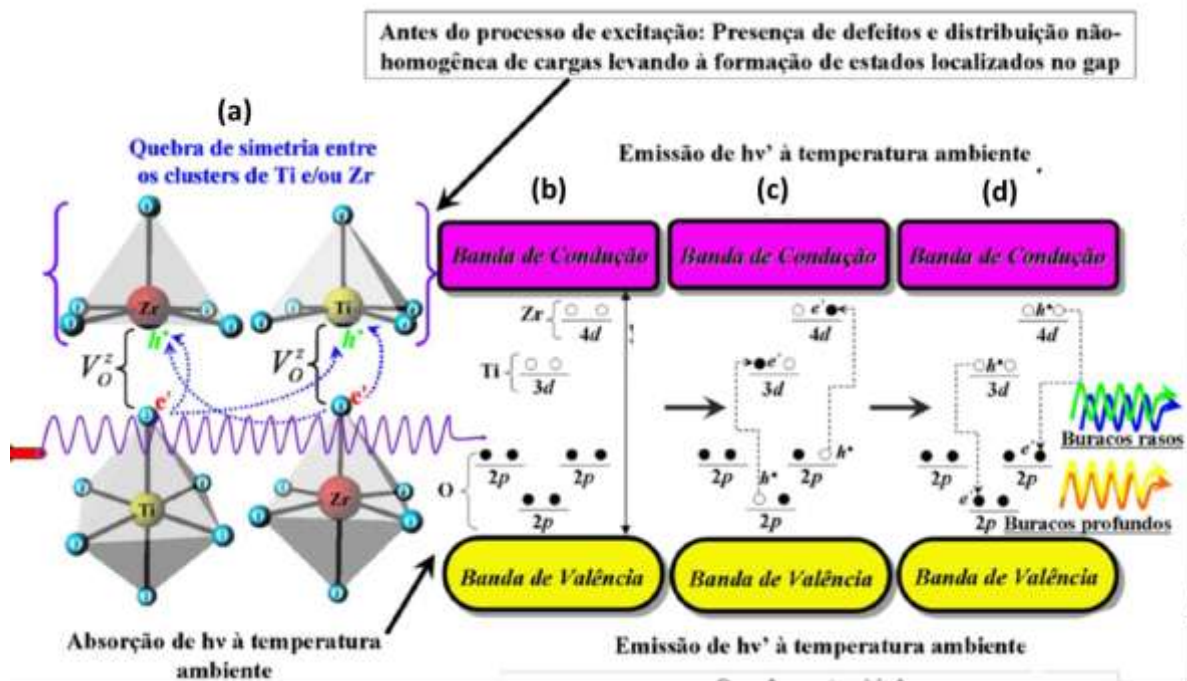
Figura 17 - Representação dos *clusters* (a) TiO_5 e ZrO_5 , (b) TiO_6 e ZrO_6 .



Fonte: Macario, L. R., 2010 (43)

Antes da excitação dos pós cerâmicos pode-se ter os possíveis processos de transferência de carga entre os *clusters*. Estes defeitos promovem o aparecimento de níveis intermediários na banda de *gap* do material, como ilustrado na Figura 18. Estes níveis intermediários próximos à BV são relacionados aos orbitais 2p dos átomos de oxigênio (O) e os níveis próximos à BC são ligados aos orbitais 3d do Ti e/ou 4d do Zr (44). Nestes níveis intermediários podem ocorrer a absorção de fótons $h\nu$ e a formação de éxcitons auto-armadilhados. Depois, ocorre o processo de recombinação do par elétron - buraco, seguido por um decaimento radiativo no retorno dos elétrons para o estado fundamental.

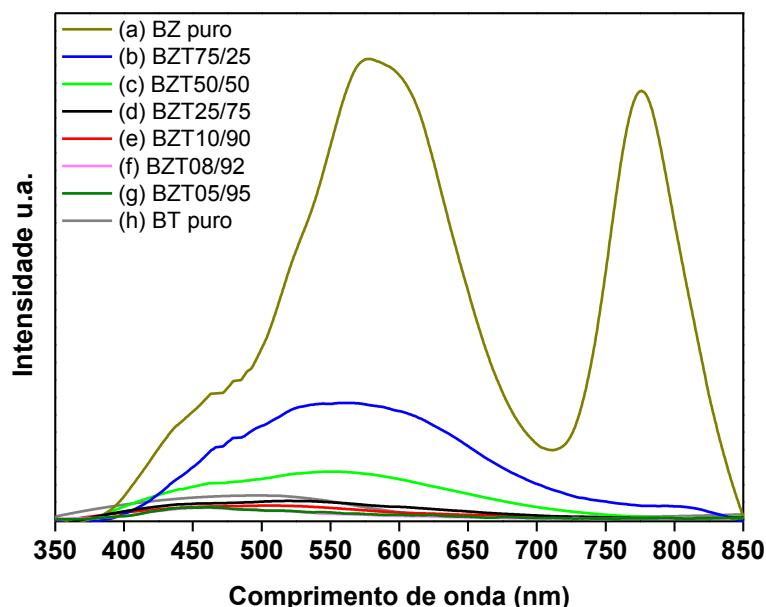
Figura 18 - (a) antes da excitação, há presença de defeitos e distribuição não-homogênea de cargas, (b) presença de estados localizados no *gap* (O 2p e Ti 3d e/ou Zr 4d), (c) após a excitação temos a absorção de $h\nu$ e a formação dos éxcitons auto-armadilhados, (d) processo de recombinação do par elétron-buraco.



Fonte: Adaptado de Cavalcante, L. S., 2009 (44)

A Figura 19 ilustra os espectros de FL à temperatura ambiente para os pós de $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ obtidos via MPP com diferentes composições, sem presença do íon terra rara Eu, excitados no comprimentos de onda 350,7 nm de um laser de criptônio.

Figura 19 - Espectros de emissão para os pós cerâmicos de $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, com $x = 0,00$, $0,05$, $0,08$, $0,10$, $0,25$, $0,50$, $0,75$ e $1,00$, (a) BZ, (b) BZT75/25, (c) BZT50/50, (d) BZT25/75, (e) BZT10/90, (f) BZT08/92, (g) BZT05/95 e (h) BT excitados no comprimento de onda $350,7 \text{ nm}$ de um laser de criptônio.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

Por intermédio da Figura 19 foi possível visualizar que a intensidade de emissão fotoluminescente foi favorecida conforme houve o aumento da concentração íons Zr na rede de BT. O íon Ti e o íon Zr como formadores da rede, idealmente tendem a se ligar a seis oxigênios, formando as estruturas básicas do BT e do BZ. Porém, antes de atingir a configuração ideal, existem várias configurações desde o sol-gel formado pelo processo de polimerização até o sólido ordenado (sem defeitos). As estruturas iniciais formadas são uma mistura de *clusters* de TiO_5 e TiO_6 interagindo com os *clusters* de BaO_{12} e BaO_{11} (19,91), pois há modificações entre os ângulos diedrais na interação a média distância dos *clusters*. Com isso, há emissão luminescente quando não há somente *clusters* de TiO_6 ou ZrO_6 no sistema ordenado. Quando o material, no caso o BT, possui a estrutura cristalina formada apenas por *clusters* de TiO_6 , a intensidade FL fica quase nula ou desaparece, mostrando que a ordem estrutural não é favorável à emissão. O mesmo processo de mistura de *clusters* é esperado para o material BZ, já que ambos os materiais estudados pertencem à classe das *perovskitas* (92). A adição de íons Zr na matriz de BT, mesmo levando a estrutura tetraédrica para uma estrutura cúbica, passando

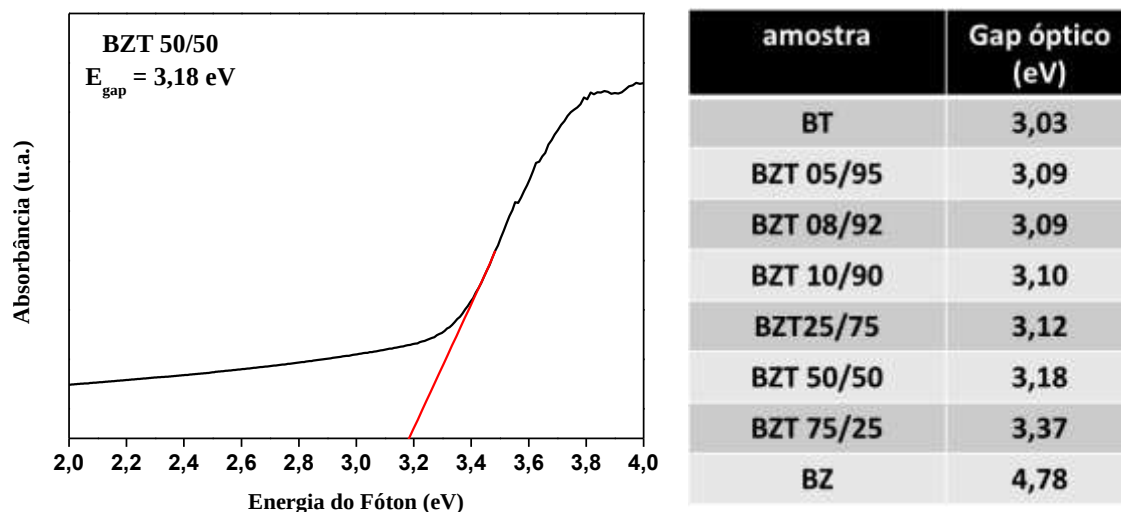
pela fase ortorrômbica como discutido nos resultados anteriores, passa de uma estrutura com simetria mais desordenada para uma mais simétrica, mas isso não significa que ocorra ordenação em média distância. A adição de Zr resultou em um aumento na intensidade de emissão fotoluminescente, com isso, é sabido que há um aumento na desordem estrutural em médio alcance, devido a presença de *clusters*, TiO_5 , ZrO_5 e BaO_{11} . A intensidade luminescente que pertence a praticamente todo o espectro eletromagnético na região do visível e que apresenta dois máximos de intensidade um em cerca de 570 nm e outro em cerca de 770 nm vai diminuindo com o aumento da inserção de íons Ti^{4+} no formador da rede. As diferenças nesses máximos de intensidade luminescente ocorrem devido ao favorecimento de níveis intermediários profundos de BV e BC (elétron-buraco profundo) ou rasos (elétron-buraco raso), como ilustrado na Figura 18. A amostra de BZ puro é a amostra que apresenta a maior intensidade luminescente, portanto nela há maior desordem de médio alcance. Fato este que corrobora com o aparecimento de um modo vibracional Raman ativo relativo à presença de polarização no material.

6.4 Espectroscopia óptica na região do ultravioleta-visível

Os valores das energias de *gap* óptico (E_{gap}) foram obtidos pelas análises espectroscopia óptica na região do ultravioleta-visível (UV-vis). A equação proposta por Wood e Tauc (93) foi utilizada para estimar a E_{gap} dos materiais. A diferença entre estes valores para um mesmo material pode-se dar pelos diferentes tipos de defeitos gerados dependendo de cada composição.

A Figura 20 ilustra um espectro de absorção óptica em função da energia do fóton para o pó cerâmico de BZT50/50 e valores de E_{gap} para $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,00, 0,05, 0,08, 0,10, 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,00$) nas diferentes composições obtidas. Nota-se um aumento nos valores do *gap* óptico de energia com a substituição de Ti por Zr, este comportamento é devido a um aumento gerado nas distâncias dos níveis eletrônicos pela presença dos orbitais 4d do Zr (94).

Figura 20 - Representação de curva de absorção óptica em função da energia do fóton por intermédio da curva para o BZT 50/50 e valores de E_{gap} obtidos.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

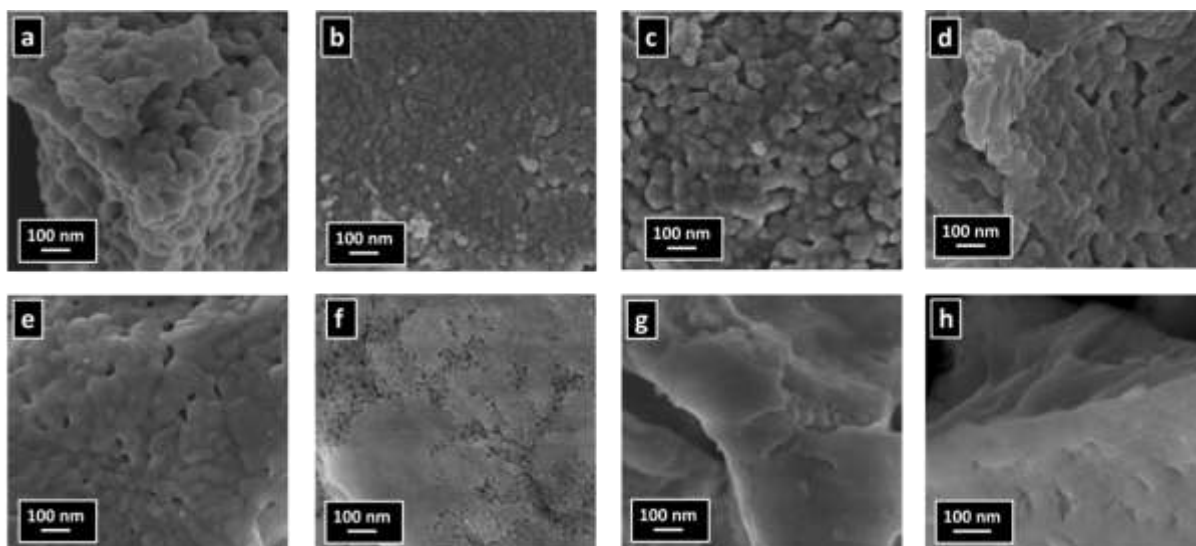
6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução

A Figura 21 apresenta as micrografias de superfície obtidas por intermédio da FEG-MEV, no modo de elétrons secundários, para as composições dos pós cerâmicos de $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, com $x = 0,0, 0,05, 0,08, 0,1, 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,0$.

A FEG-MEV é uma técnica bastante útil no estudo da morfologia das partículas presentes em uma determinada amostra. Assim, esse ensaio foi utilizado com o intuito de monitorar o grau de agregação, forma e tamanho das partículas. Foi possível observar um alto grau de agregação das estruturas arredondadas e assimétricas (de tamanhos que variam entre 10 e 100nm), que, com o aumento da concentração de íons Zr na rede de BT, forma uma estrutura maior de diversos tamanhos (imagens *a*, *b*, *c*, *d* e *e*). Nas imagens que vão de *a* até *e* pôde ser observado que o processo de sinterização foi iniciado devido à formação do processo de empescoamento entre os grãos, porém o processo de densificação não foi finalizado devido à presença de rugosidade na microestrutura. Nas imagens que vão de *f* até *h* é notável maior densificação dessas estruturas (que possuem tamanhos na faixa de micrômetros), pois vão tornando-se mais lisas, ou seja, menos rugosas. Portanto, é notável que o aumento da concentração de íons Zr ocasiona

uma melhora no processo de empescoçamento durante a etapa de tratamento térmico, contribuindo positivamente no processo de sinterização.

Figura 21 - Imagem de FEG-MEV para os pós cerâmicos de $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, com $x = 0,0, 0,05, 0,08, 0,1, 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,0$, (a) BT puro, (b) BZT05/95, (c) BZT08/92, (d) BZT10/90, (e) BZT25/75, (f) BZT50/50, (g) BZT75/25 e (h) BZ puro obtidas por intermédio do MPP.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

6.6 Polarização e coeficiente piezoelétrico d_{33} das pastilhas cerâmicas

Pastilhas de todas as amostras cerâmicas obtidas foram prensadas em prensa axial e foram adicionadas às pastilhas eletrodos de prata. As pastilhas foram polarizadas e os valores de coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} foram medidos. A Tabela 3 apresenta os valores de coeficiente piezoelétrico d_{33} para as pastilhas polarizadas em um campo elétrico aplicado de $5,0 \text{ MV/m}$ a temperatura de 90°C por um período de 1h. Os valores de d_{33} foram medidos em 5 pontos diferentes para cada amostra para se obter uma média desses valores e as amostras foram analisadas em duplicata. O coeficiente piezoelétrico d_{33} foi medido 15 minutos após o resfriamento, que ocorreu com a amostra ainda sob efeito do campo elétrico externo aplicado. As médias dos valores obtidos encontram-se na tabela abaixo.

Tabela 3 - Relação dos resultados de coeficiente piezoelétrico d_{33} das pastilhas polarizadas em campo de 5MV/m, considerando suas espessuras para o cálculo da voltagem aplicada.

Amostra	d_{33} (pC/N)	Amostra	d_{33} (pC/N)
BT	5,4	BZT 25/75	3,7
BZT 05/95	7,7	BZT 50/50	1,7
BZT08/92	10,3	BZT 75/25	0
BZT 10/90	9,2	BZ	0

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

Como resultado preliminar, foi possível observar que a amostra que contém somente Zr^{4+} como formador de rede não apresentou atividade piezoelétrica, ao contrário das amostras que contêm maiores quantidades de Ti^{4+} como formador de rede. As amostras de BZ puro e BZ 75/25 apresentaram valores nulos de coeficiente piezoelétrico d_{33} e as amostras BZT 25/75 e BZT 50/50 valores baixos. As amostras que apresentaram os melhores resultados foram BT puro, BZT05/95, BZT08/92 e BZT10/90, sendo a amostra BZT08/92 a que apresentou o maior valor de coeficiente piezoelétrico d_{33} . Portanto, a amostra BZT08/92 foi a amostra escolhida para que fossem realizadas substituições de íons Ba^{2+} por íons da Eu^{3+} . Para efeito de comparação, as amostras BT e BZ também foram dopadas com as mesmas concentrações, em mol, de Eu, que foram: 0,005; 0,01; 0,02 e 0,04.

6.7 Conclusões Parciais

A síntese de pós de $BaZr_xTi_{1-x}O_3$, com $x = 0,0, 0,05, 0,08, 0,1, 0,25, 0,50, 0,75$ e 1,0 foi realizada com sucesso por intermédio do MPP e a desordem química analisada foi obtida por intermédio da substituição do átomo de titânio pela de zircônio.

A análise por DRX revelou a presença da fase, com ordem em longo alcance, de $BaTiO_3$, $BaZr_xTi_{1-x}O_3$, com $x = 0,05, 0,08, 0,1, 0,25, 0,50, 0,75$ e $BaZrO_3$ nos materiais puros. $BaCO_3$ foi formado em algumas amostras, indicando que o carbonato formado ocorreu devido à presença de material orgânico residual utilizado no processo de síntese. Defeitos na rede cristalina foram relacionados com a mudança na densidade eletrônica em torno de átomos de Zr com seu provável deslocamento centrossimétrico, que resultou em um modo Raman ativo de primeira

ordem para a estrutura cúbica do BZ. A estrutura tetragonal de BT apresentou os modos Raman ativos de primeira ordem, característicos para essa estrutura. E os materiais de $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, com $x = 0,05, 0,08, 0,1, 0,25, 0,50$ e $0,75$ apresentaram características de ordem-desordem estrutural em curto alcance semelhantes ao de BT, apresentando os modos vibracionais característicos do mesmo. Exceções foram encontradas para as amostras BZT05/95 e BZT08/92 que apresentam uma mistura das fases tetraédrica e ortorrômbica, confirmada pelo refinamento estrutural Rietveld.

Bandas de emissão fotoluminescente, que ocupam larga região do espectro eletromagnético na região do visível, foram observadas. Os modelos apresentados são baseados na quebra de simetria entre os *clusters* de Ti e/ou Zr. Estes modelos foram utilizados para explicar a FL de banda larga para todos os pós cerâmicos. O modelo indicou as condições favoráveis para explicar a emissão de FL de banda larga. O ponto principal deste modelo está antes do processo de excitação. Estes materiais devem apresentar ordem-desordem estrutural, que induzem o aparecimento de novos níveis entre a BV e BC, possibilitando a transferência de carga entre os *clusters*. Fato confirmado pela diferença de valores encontrada para a E_{gap} dos materiais estudados. Também foi possível observar o aparecimento de diferentes máximos de emissão de FL (principalmente nas amostras de BZ). Todas as micrografias apresentaram morfologias indefinidas e bastante diferenciadas. As micrografias apresentadas no FEG-SEM revelaram estruturas que vão desde a escala nanométrica até a escala milimétrica. As imagens mostram que as partículas têm uma tendência natural de aglomeração e o processo de densificação durante a sinterização foi favorecido com a presença de íons Zr.

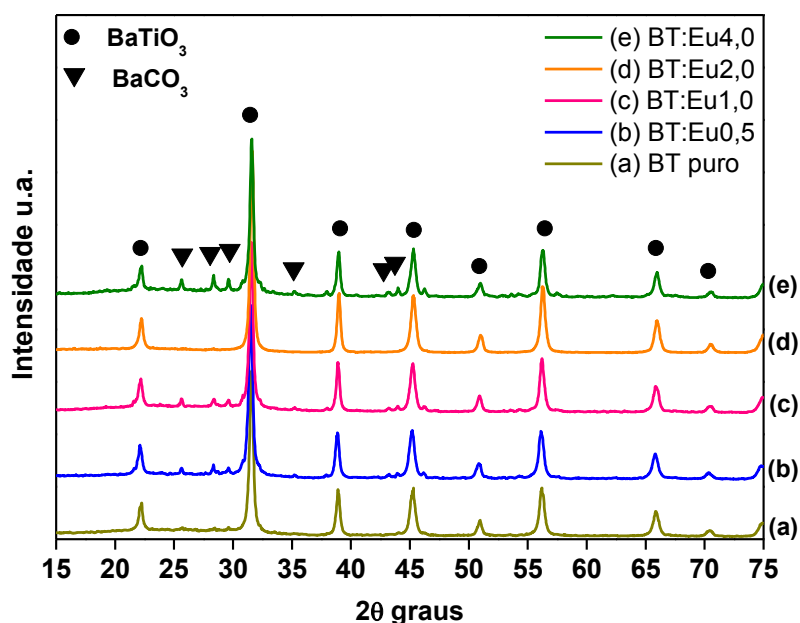
Os valores de coeficiente piezoelétrico d_{33} foram encontrados para todas as pastilhas dos materiais cerâmicos formados. A amostra BZT08/92 apresentou o maior valor.

7 ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS DOPADAS

7.1 Análise das Difrações de Raios X

A Figura 22 ilustra os padrões de DRX dos pós cerâmicos de BT puro e dopados com Eu, com concentrações em mol de Eu, de 0,0, 0,005, 0,01, 0,02 e 0,04. A presença da fase BT (JCPDS 05-0626 com grupo espacial $P4mm$) foi confirmada. Todas as amostras de BT analisadas mostraram picos de difração de titanato de bário tetragonal que caracteriza a presença de ordem estrutural periódica numa faixa de longo alcance da fase BT. No entanto, alguns dos pós cerâmicos de BT também apresentaram picos de $BaCO_3$. A segunda fase de $BaCO_3$ está visivelmente presente nas amostras BT:Eu0,5, BT:Eu1,0 e BT:Eu4,0. O $BaCO_3$ ortorrômbico foi formado durante o processo de tratamento térmico. Isso ocorreu devido à presença de material orgânico residual utilizado neste processo de síntese.

Figura 22 - Padrões de DRX para os pós de $BaTiO_3$ (a) BT, (b) BT:Eu 0,5, (c) BT:Eu 1,0, (d) BT:Eu 2,0 e (e) BT:Eu 4,0 obtidos por intermédio do MPP.

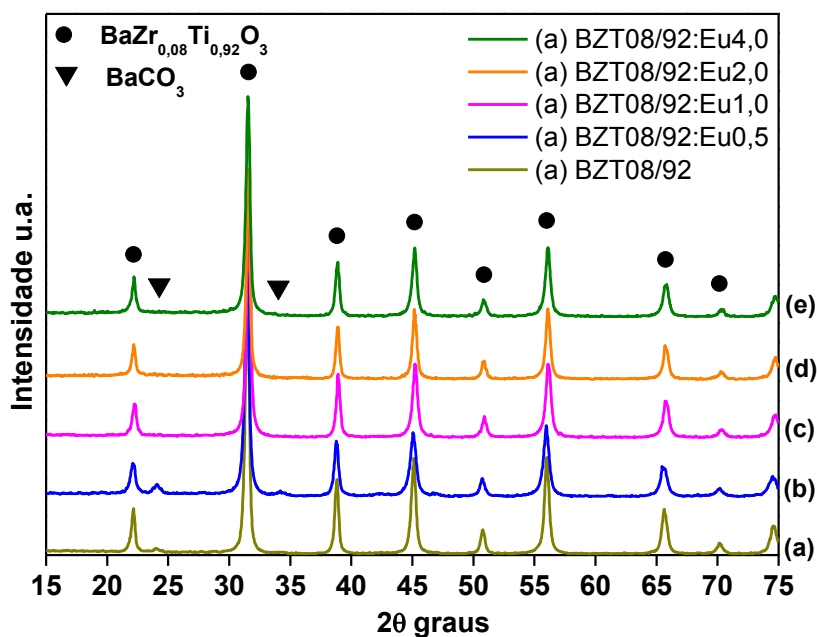


Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

Como demonstrado no subcapítulo 6.6, a amostra BZT08/92 apresentou valores significativos de coeficiente piezoelétrico d_{33} em comparação com as outras pastilhas analisadas. Portanto, amostras de BZT08/92 dopadas com Eu também foram obtidas via MPP e os resultados de DRX foram obtidos para o estudo da evolução dos pós. A Figura 23 ilustra os padrões de DRX para as amostras

BZT08/92, BZT08/92:Eu0,5, BZT08/92:Eu1,0, BZT08/92:Eu2,0 e BZT08/92:Eu4,0. Este material apresentou, assim como os outros materiais obtidos, periodicidade, ou seja, ordenação na estrutura à longa distância. Alguns dos pós cerâmicos de BZT08/92 também mostraram picos de difração de BaCO_3 , principalmente a amostra BZT08/92:Eu0,5.

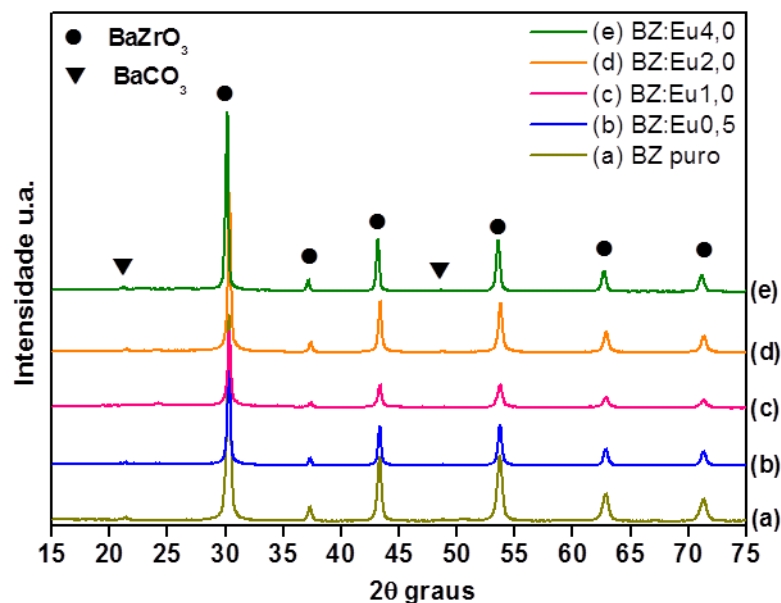
Figura 23 - Padrões de DRX para os pós de (a) BZT08/92, (b) BZT08/92:Eu0,5, (c) BZT08/92:Eu1,0, (d) BZT08/92:Eu2,0 e (e) BZT08/92:Eu4,0 obtidas por intermédio do MPP.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

A obtenção de pós cerâmicos de BZ puro e dopados com Eu também foi realizada com sucesso via MPP. A Figura 24 ilustra os padrões de DRX dos pós cerâmicos de BZ puro e dopados com Eu das amostras BZ, BZ:Eu0,5, BZ:Eu1,0, BZ:Eu2,0 e BZ:Eu4,0. Todos os picos de difração foram indexados como estrutura cúbica para o zirconato de bário (JCPDS 06-0399 com grupo espacial Pm-3m). Com isso, este material apresentou, assim como o BT e o BZT08/92, periodicidade, ou seja, ordenação na estrutura à longa distância. E, assim como para as amostras analisadas de BT e de BZT 08/92, observou-se que alguns pós cerâmicos de BZ também apresentaram picos de difração de BaCO_3 .

Figura 24 - Padrões de DRX para os pós de BZ (a) BZ puro, (b) BZ:Eu 0,5, (c) BZ:Eu 1,0, (d) BZ:Eu 2,0 e (e) BZ:Eu 4,0 obtidas por intermédio do MPP.



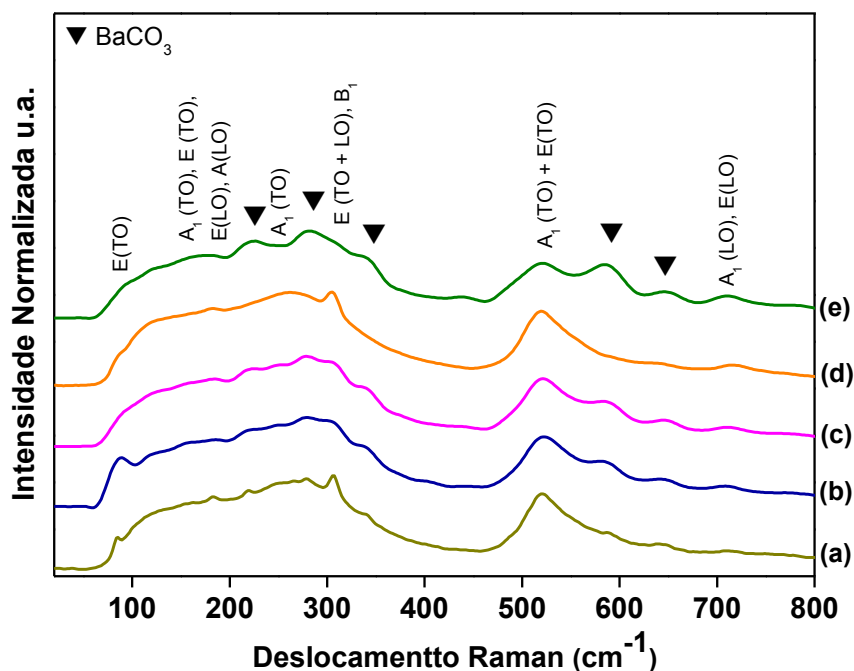
Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

Para uma melhor análise dos resultados de DRX, foi necessária a utilização da espectroscopia Raman que complementa o estudo das mudanças estruturais dos materiais estudados e adiciona à discussão os comportamentos estruturais a curta distância.

7.2 Espectroscopia vibracional FT-Raman

Por intermédio de análise dos dados da FT Raman, tem-se que os pós de BT, conforme os resultados de DRX apresentados anteriormente possuem uma estrutura tetragonal à temperatura ambiente com grupo espacial $P4mm$ e simetria $C4v$. Os pós de BT dopados com Eu mantiveram os modos vibracionais característicos de uma estrutura de BT tetragonal, portanto, apresentaram ordenação estrutural em curta distância. Houve somente algumas mudanças nas intensidades dos modos vibracionais. Modos Raman relativos à fase BaCO_3 também foram confirmados em todas as amostras, mas a amostra BT:Eu2,0 apresentou picos característicos dos modos vibracionais relacionados à estrutura de BaCO_3 pouco intensos ou inexistentes. Portanto, essa amostra apresentou menor quantidade da fase secundária. Já a amostra BT:Eu4,0 apresentou os picos referentes aos modos vibracionais de BaCO_3 mais intensos, corroborando com a análise de DRX realizada (Figura 22).

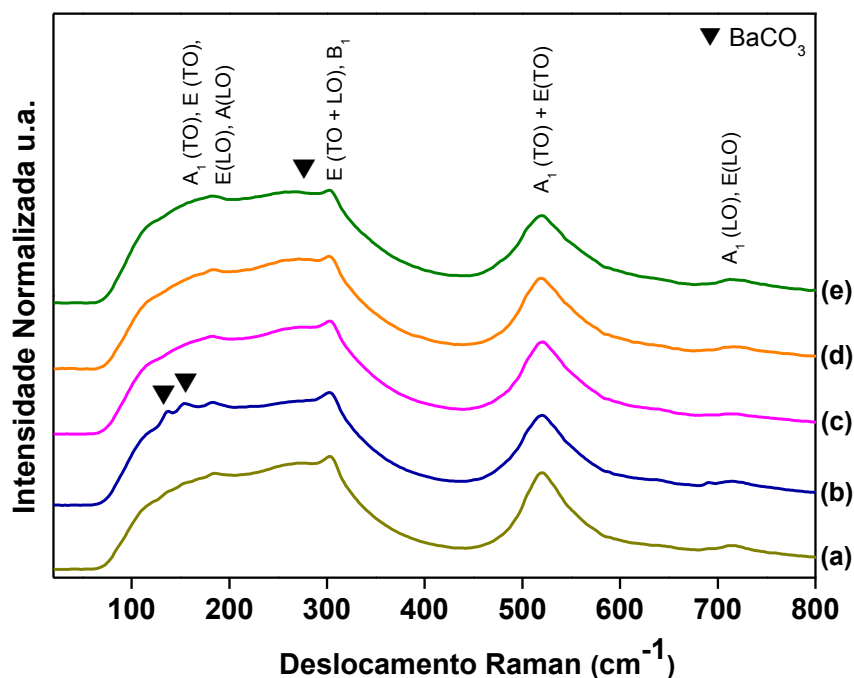
Figura 25 - Espectros Raman para os pós cerâmicos de BT com diferentes concentrações de Eu, (a) BT puro, (b) BT:Eu0,5, (c) BT:Eu1,0, (d) BT:Eu2,0 e (e) BT:Eu4,0 obtidas por intermédio do MPP.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

A Figura 26 ilustra os espectros Raman para os pós cerâmicos de BZT08/92 com diferentes concentrações de Eu, tratados termicamente em 900°C por 2h. Os espectros Raman para as amostras de BZT08/92 dopadas com Eu apresentaram as mesmas características entre si, com suaves diferenças de intensidade e de aparecimento de modos relativos ao BaCO₃. Para todas as amostras foi possível observar o aparecimento do pico característico da fase ortorrômbica em 186 cm⁻¹. Com isso, temos ordem estrutural em curta distância para as amostras de BZT08/92 pura e dopadas. A amostra BT08/92:Eu0,5 apresentou maior número de modos vibracionais relativos a fase BaCO₃, corroborando com o espectro de DRX da mesma.

Figura 26 - Espectros Raman para os pós cerâmicos de BZT com diferentes concentrações de Eu, (a) BZT08/92, (b) BZT08/92:Eu0,5, (c) BZT08/92:Eu1,0, (d) BZT08/92:Eu2,0 e (e) BZT08/92:Eu4,0 obtidas por intermédio do MPP.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

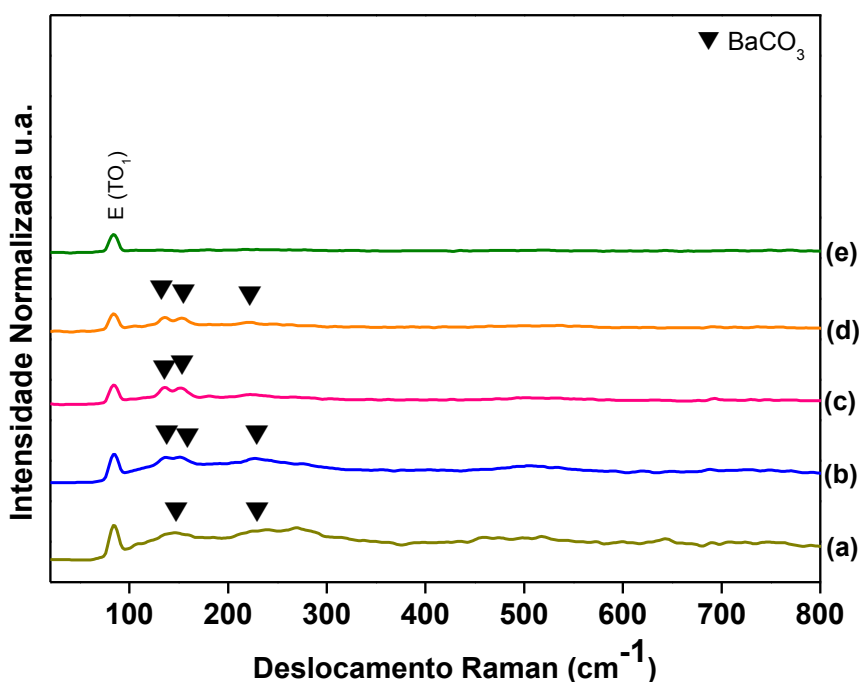
A Figura 27 ilustra os espectros Raman para os pós cerâmicos de BZ com diferentes concentrações de Eu, tratados termicamente em 900 °C por 2h.

Materiais de estrutura cúbica, como o BZ não apresentam modos de primeira ordem ativos no Raman, pois nessa simetria, todos os átomos ocupam sítios com inversão de simetria. No entanto, uma banda de primeira ordem com centro em torno de 88 cm^{-1} foi observada, essa banda ocorre pela presença de regiões polares induzidas por vacâncias de oxigênio (95). A quebra da regra de seleção do Raman pode ocorrer quando o centro de simetria é modificado devido à presença de defeitos ou impurezas nos materiais. Com isso, modos ativos de primeira ordem podem ser observados (84). Portanto, a espectroscopia Raman foi uma ferramenta efetiva para estudar os efeitos de ordem e desordem estrutural.

Autores já reportaram modos de primeira ordem ativos no Raman para o BZ, assim como para outros materiais de estruturas cúbicas (43). Todas as justificativas dadas ao aparecimento desses modos são relacionadas às polarizações na estrutura que resultam no deslocamento de átomos, logo, quebra de simetria.

Também, por intermédio da Figura 27, foi possível observar modos Raman relativos à fase BaCO_3 . Tem-se que as amostras de BZ pura e dopadas apresentaram desordem estrutural em curta distância.

Figura 27 - Espectros Raman para os pós cerâmicos de BZ com diferentes concentrações de Eu, (a) BZ puro, (b) BZ:Eu0,5, (c) BZ:Eu1,0, (d) BZ:Eu2,0 e (e) BZ:Eu4,0 obtidas por intermédio do MPP.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

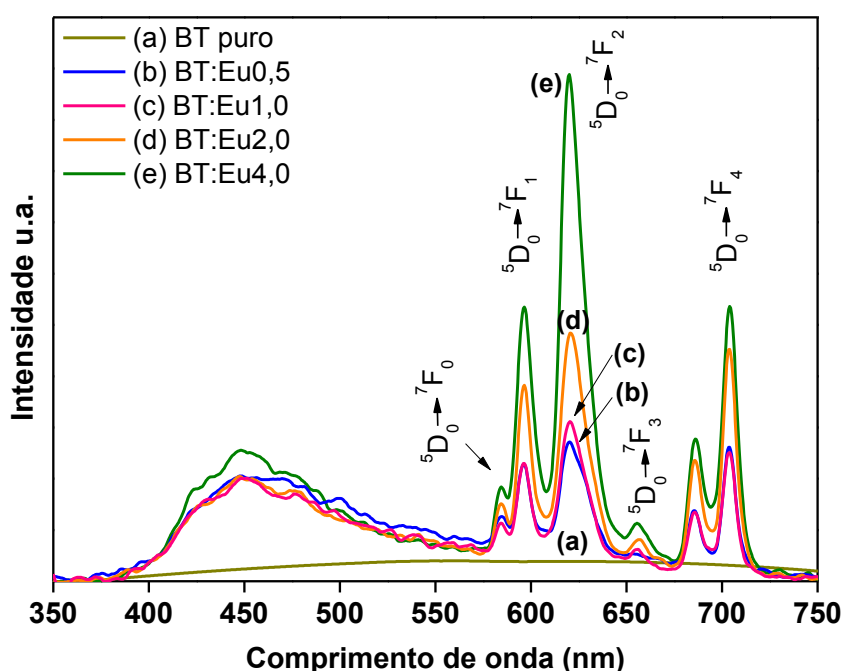
7.3 Emissão Luminescente

Os espectros de emissão luminescente das Figuras 28, 29 e 30 são compostos por dois tipos de emissão. Um tipo de emissão é a resultante da inserção da terra rara Eu, em sua forma $3+$, nas amostras de BT, BZT08/92 e BZ, que possui emissões fotoluminescentes características e bem definidas. As principais emissões de íons Eu^{3+} observadas na região do visível ocorrem a partir do estado excitado $^5\text{D}_0$ para os estados de menor energia $^7\text{F}_{0-6}$. Com $J = 0$ no estado excitado, pode-se observar as bandas de emissão por dipolo elétrico forçado com $\Delta J = 0, 2, 4$ e 6 . Dentre elas, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é geralmente a mais intensa nos complexos sólidos. Sua intensidade, porém, pode ser alterada devido a diferentes interações químicas ao redor do centro metálico. A transição com $\Delta J = 1$ ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) é

permitida por dipolo magnético forçado e está presente no espectro na região de 580 nm, sendo praticamente independente do campo ligante formado (43). Portanto, a emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ será utilizada como referência para observar as intensidades de emissão luminescente do Eu^{3+} nas matrizes utilizadas.

O outro tipo de emissão fotoluminescente observado é relacionado à estrutura do tipo *perovskita* que apresentou uma banda larga de emissão fotoluminescente devido à presença de defeitos estruturais. Como já discutido para as amostras não dopadas com Eu.

Figura 28 - Espectros de emissão para os pós cerâmicos de BT com diferentes concentrações de Eu, (a) BT puro, (b) BT:Eu0,5, (c) BT:Eu1,0, (d) BT:Eu2,0 e (e) BT:Eu4,0 excitados no comprimento de onda 350,7 nm de um laser de criptônio.

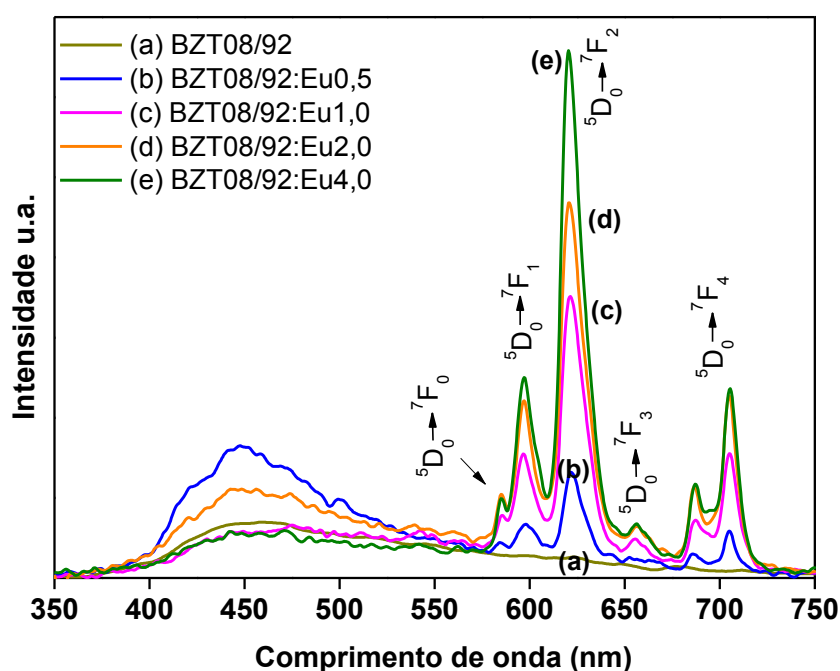


Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

Foi possível observar na Figura 28 que a presença dos íons Eu acarretou no aparecimento de luminescência gerada pelo matriz de BT. Portanto, houve a formação de uma desordem gerada nos *clusters* de TiO_6 com a presença dessa terra rara, resultando no aparecimento de *clusters* TiO_5 e de vacâncias de oxigênio. O aumento na concentração de íons Eu acarretou em um aumento da intensidade de emissão luminescente do mesmo, como observado pela transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Nos

espectros de emissão fotoluminescente da Figura 28 não foi possível observar a supressão da luminescência (*quenching* de concentração em $\sim 600\text{nm}$) gerada pela proximidade dos íons Eu conforme há o aumento da quantidade desses íons na matriz cerâmica. Nesse caso, o aumento da concentração de íons Eu causou aumento da emissão luminescente do mesmo e não alterou significativamente a intensidade de emissão luminescente das bandas largas. Portanto, a mudança na concentração da terra rara na matriz, nessas condições, não alterou expressivamente diferenças na ordem-desordem dos *clusters* formadores da rede das amostras dopadas.

Figura 29 - Espectros de emissão para os pós cerâmicos de BZT08/92 com diferentes concentrações de íons Eu, (a) BZT08/92, (b) BZT08/92:Eu0,5, (c) BZT08/92:Eu1,0, (d) BZT08/92:Eu2,0 e (e) BZT08/92:Eu4,0 excitados no comprimento de onda 350,7 nm de um laser de criptônio.

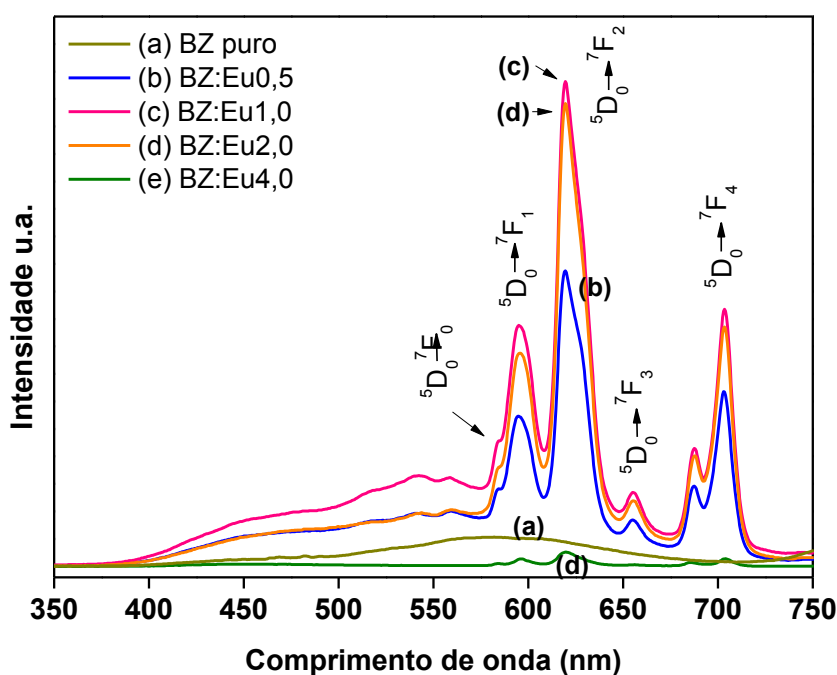


Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

Na Figura 29 observou-se que a presença dos íons Eu acarretou em espectros de emissão fotoluminescentes com diferentes intensidades luminescentes na matriz de BZT08/92. Na concentração 0,5% de Eu, houve a formação de uma desordem gerada nos *clusters* de TiO_6 e a intensidade de emissão relacionada a banda larga em $\sim 450\text{ nm}$ foi a maior, mas a intensidade de emissão luminescente

relacionada as transições específicas do íon Eu em ~ 600 nm, foi a menor. O aumento na concentração de íons Eu acarretou no aumento da intensidade de emissão luminescente do mesmo, observado principalmente pela transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e na diminuição da intensidade luminescente das bandas largas. Nos espectros de emissão fotoluminescente da Figura 28, assim como o da Figura 29, não foi possível observar a supressão da luminescência (*quenching* de concentração) gerada pela proximidade de íons Eu conforme há o aumento da quantidade desses íons na matriz.

Figura 30 - Espectros de emissão para os pós cerâmicos de BZ com diferentes concentrações de Eu, (a) BZ, (b) BZ:Eu0,5 (c) BZ:Eu1,0, (d) BZ:Eu2,0 e (e) BZ:Eu4,0 excitados no comprimento de onda 350,7 nm de um laser de criptônio.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

Como é possível observar na Figura 30 as intensidades de emissão relativas à terra rara Eu diminuem após a concentração de 1,0% de Eu nas amostras de BZ, portanto, observou-se a fenômeno de *quenching* de concentração, sugerindo que há uma interação mais acentuada entre a matriz de BZ e o íon Eu, o que ocasionou uma supressão da luminescência da terra rara devido à proximidade entre os íons de terra rara dopantes. Este, portanto, é mais um indício que os íons Eu foram incorporados na estrutura do BZ e que os mesmos interferem nas distâncias

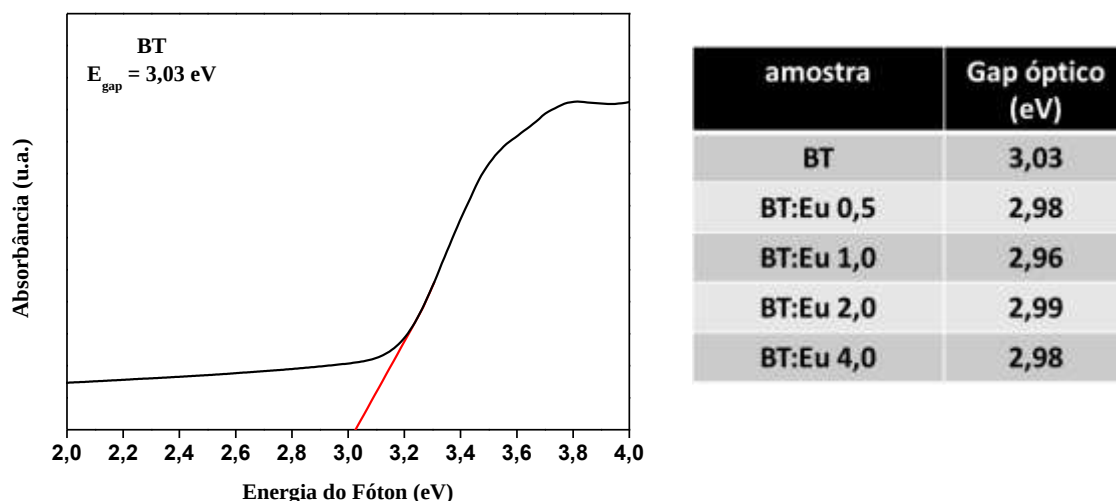
interplanares desse composto, pois o *quenching* de concentração que ocorreu na emissão relacionada ao Eu influenciou diretamente a fotoluminescência na matriz de BZ. A interação entre os íons Eu interferiu na ordem-desordem da matriz de BZ de modo diferente em relação às amostras das Figuras 28 e 29, pois a emissão FL da banda larga cresceu em intensidade com o aumento da concentração de íons Eu até a quantidade de 1,0% de Eu e, em seguida, diminuiu em intensidade, assim como a emissão de FL relacionada aos íons Eu.

Essas mudanças que ocorrem pela presença de ordem-desordem nos materiais podem ser comprovadas a partir dos diferentes valores de energia de *gap* e a partir das morfologias presentes nas micrografias de varredura de alta resolução apresentadas nas seções seguintes.

7.4 Espectroscopia óptica na região do ultravioleta-visível

A Figura 31 ilustra um espectro de absorção óptica em função da energia do fóton para o pó de BT e uma tabela com os valores de E_{gap} obtidos para BT puro e BT dopados com concentrações de 0,005, 0,01, 0,02 e 0,04 de íons Eu. Nota-se, que as amostras dopadas apresentaram menores valores de E_{gap} em relação à amostra de BT sem íons Eu, este comportamento ocorreu devido uma maior desordem gerada nos *clusters* desse material com a inserção dos íons Eu. Fenômeno esse que corrobora com a presença de FL de banda larga para os mesmos (Figura 28).

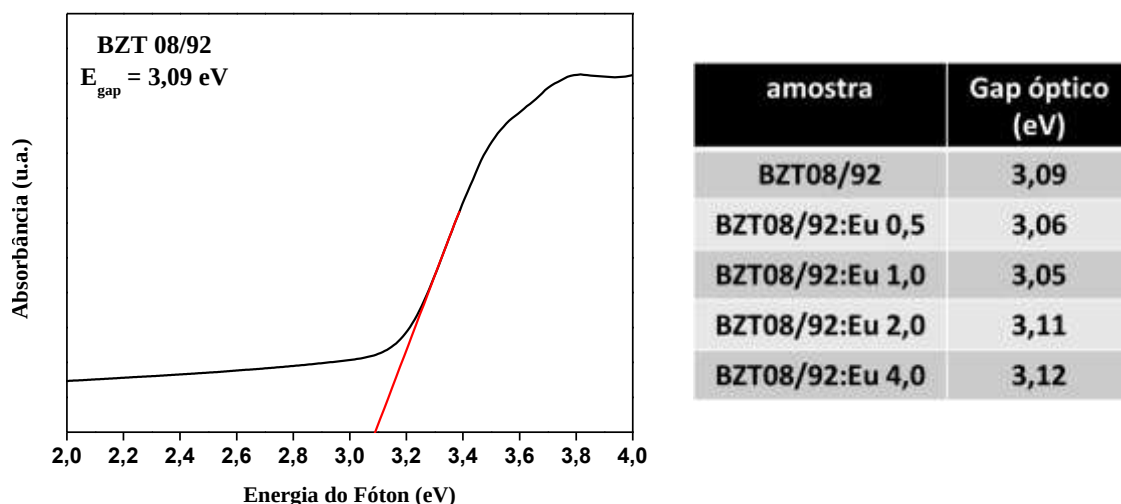
Figura 31 - Representação das curvas de absorção óptica em função da energia do fóton e cálculos dos “*gaps*” por intermédio da curva para o BT e valores de “*gaps*” ópticos calculados em eV para as amostras de $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0,0, 0,005, 0,01, 0,02$ e $0,04$)



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

A Figura 32 ilustra um espectro de absorção óptica em função da energia do fóton para o pó de BZT08/92 e uma tabela com os valores de E_{gap} obtidos para BZT08/92 puro e BZT08/92 dopados com as diferentes composições de íons Eu. Nota-se, que as amostras dopadas apresentaram uma tendência à diminuição de valores de E_{gap} com a presença de íons Eu na composição das estruturas cerâmicas. Esses valores estão próximos ao comportamento de FL de banda larga apresentadas na Figura 29, mas não variam significativamente entre si.

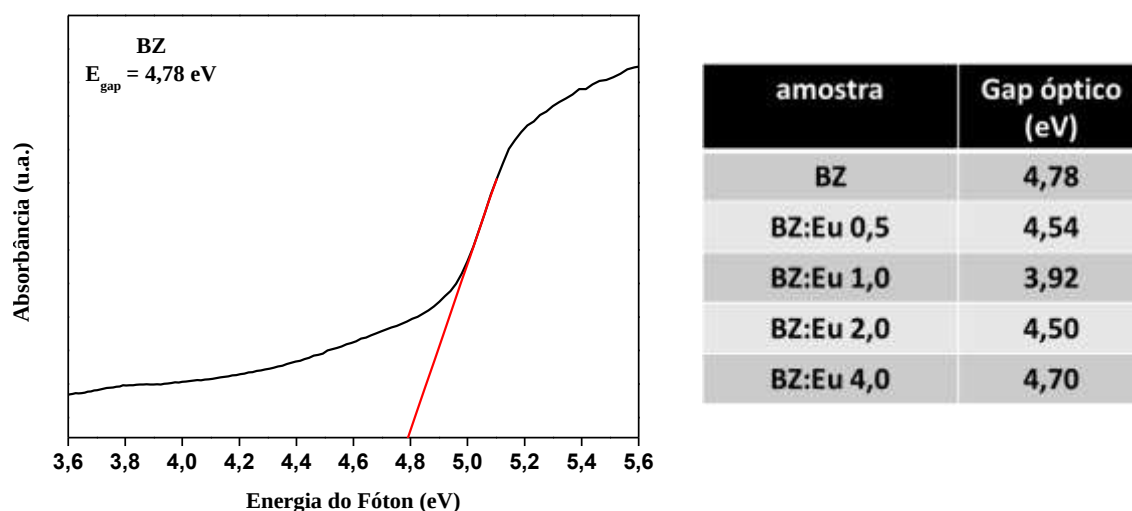
Figura 32 - Representação das curvas de absorção óptica em função da energia do fóton e cálculos dos “gaps” por intermédio da curva para o BZT 8/92 e valores de “gaps” ópticos calculados em eV para as amostras de $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$ ($x = 0,0, 0,005, 0,01, 0,02$ e $0,04$)



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

A Figura 33 ilustra um espectro de absorção óptica em função da energia do fóton para o pó cerâmico de BZ e uma tabela com os valores de E_{gap} obtidos para BZ puro e BZ dopados com as diferentes composições de íons Eu. Os valores de E_{gap} diminuíram significativamente com o aumento da inserção de íons Eu até a amostra BZ:Eu1,0 em seguida o houve um aumento nos valores de E_{gap} até a amostra BZ:Eu4,0. Portanto, a inserção dos íons Eu ocasionou, primeiramente uma desordem, seguida de uma ordenação nos *clusters* formadores de BZ. Essas diferenças nos valores de E_{gap} assemelham-se as diferenças do comportamento de FL de banda larga apresentada na Figura 30, na qual aparece um máximo de desordem perceptível pela maior intensidade de banda larga da amostra de BZ:Eu1,0, seguida de uma ordenação, onde a intensidade emissão de FL da banda larga é quase nula. Outra correlação entre os valores de E_{gap} e de FL foi observada. As amostras que apresentam menores intensidades de emissão fotoluminescente (Figuras 19, 28 e 29), como BT, BT:Eu, BZT08/92 e BZT08/92:Eu apresentaram menores variações nos valores de E_{gap} e as amostras de maiores emissões de FL, como BZ e BZ:Eu, apresentaram maiores variações nos valores de E_{gap} .

Figura 33 - Representação das curvas de absorção óptica em função da energia do fóton e cálculos dos “*gaps*” por intermédio da curva para o BZ e valores de “*gaps*” ópticos calculados em eV para as amostras de $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_3$ ($x = 0,0, 0,005, 0,01, 0,02$ e $0,04$) dopadas com Eu e obtidas em 1 minuto.

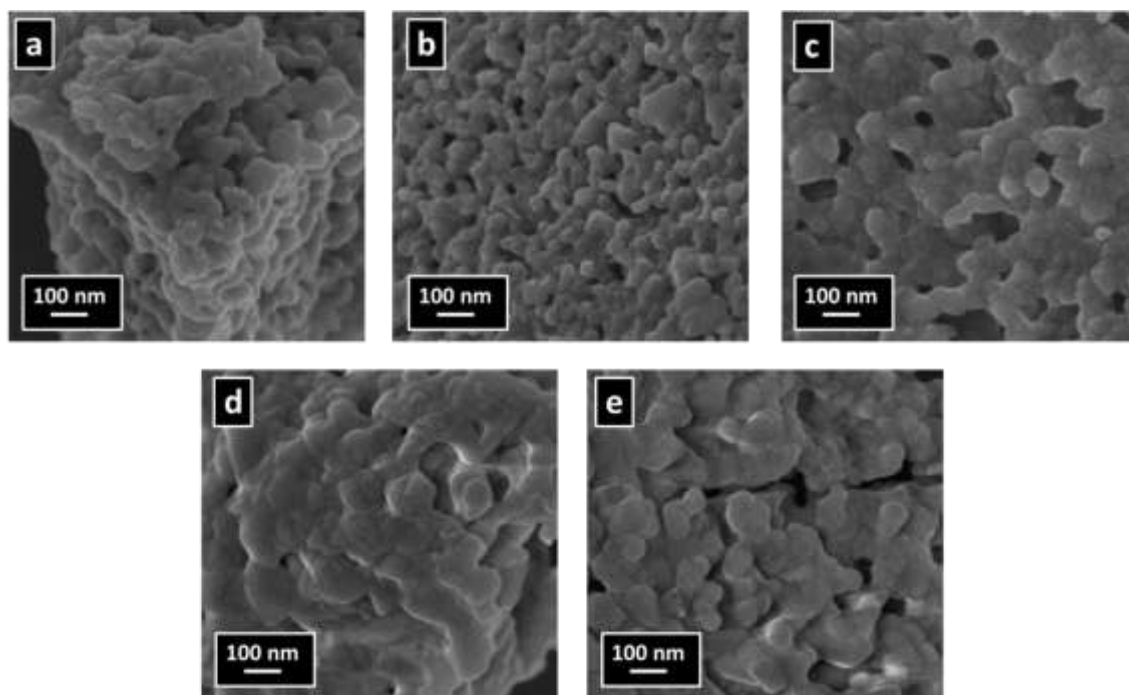


Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

7.5 Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução

A Figura 34 contém micrografias dos pós de BT puro e BT dopados com Eu. Pelas imagens obtidas foi perceptível um alto grau de agregação de estruturas e que as mesmas apresentaram morfologias arredondadas e assimétricas. Pode ser observado que o processo de sinterização foi iniciado devido à formação de pescoços entre os grãos. Os tamanhos dos grãos variam entre 20 e 100 nm. A presença de íons Eu influenciou no tamanho dos grãos das cerâmicas. A inserção de 0,5% de íons Eu (amostra BZ:Eu0,5) acarretou em uma aparente diminuição de tamanho de grão (Figura 34b) e o aumento da concentração desse íon ocasionou aumento no tamanho dos grãos (Figura 34c, 34d e 34e).

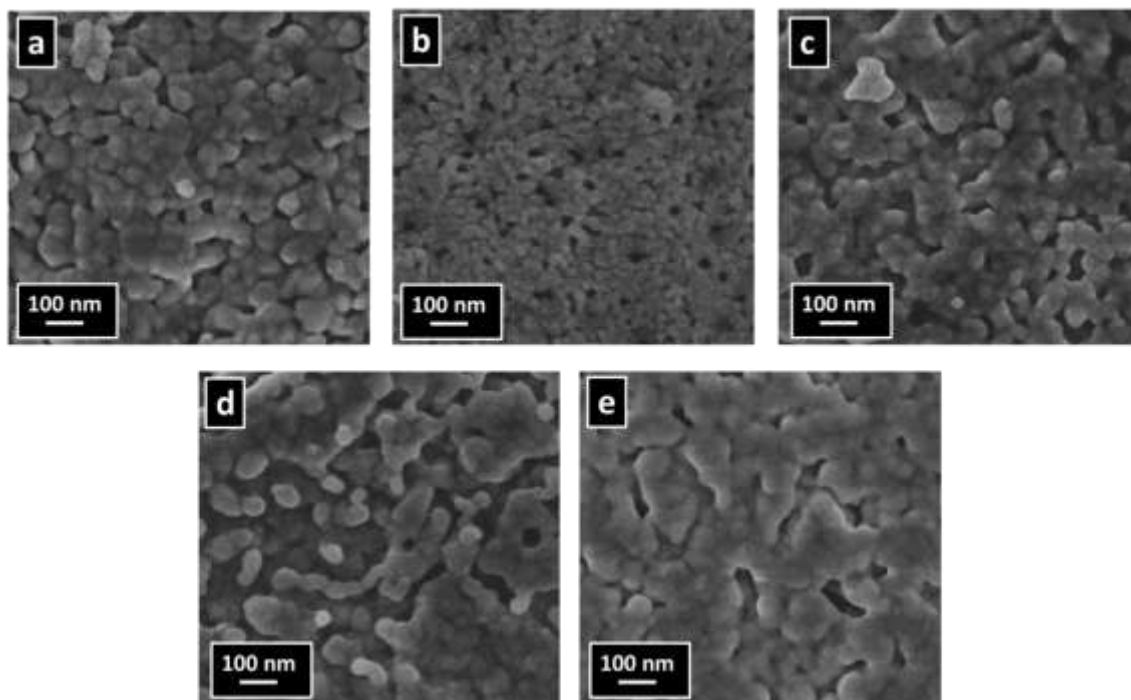
Figura 34 - Imagem de MEV para os pós cerâmicos de (a) BT, (b) BT:Eu0,5, (c) BT:Eu1,0, (d) BT:Eu2,0 e (e) BT:Eu4,0.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

A Figura 35 contém imagens de FEG-MEV para os pós de BZT8/92 puro e BZT8/92 dopados com Eu. Nas imagens pôde ser observado que o processo de sinterização foi iniciado devido à formação de empescoçamento entre os grãos e que os mesmos se encontram agregados. As estruturas formadas são arredondadas e assimétricas. Os tamanhos dos grãos que não se encontram na fase de empescoçamento variam entre 10 e 80 nm. A inserção de íons Eu ocasionou uma diminuição no tamanho de partícula (Figura 35b), e o aumento da concentração dos íons favoreceu o processo de empescoçamento nos materiais obtidos. Podowitz et al. (96) estudaram o efeito da inserção de diferentes concentrações de Eu na densificação de cerâmicas cintiladoras de $\text{Eu:Y}_2\text{O}_3$. Os íons Eu atuaram de maneira positiva na sinterização dos materiais obtidos. A amostra que apresentou menores tamanhos de partículas, BZT08/92:Eu0,5, é a que apresenta maior emissão de FL. Portanto, a desordem causada pela inserção de 0,5% de íons Eu influenciou diretamente na morfologia no caso do grupo de amostras de BZT08/92.

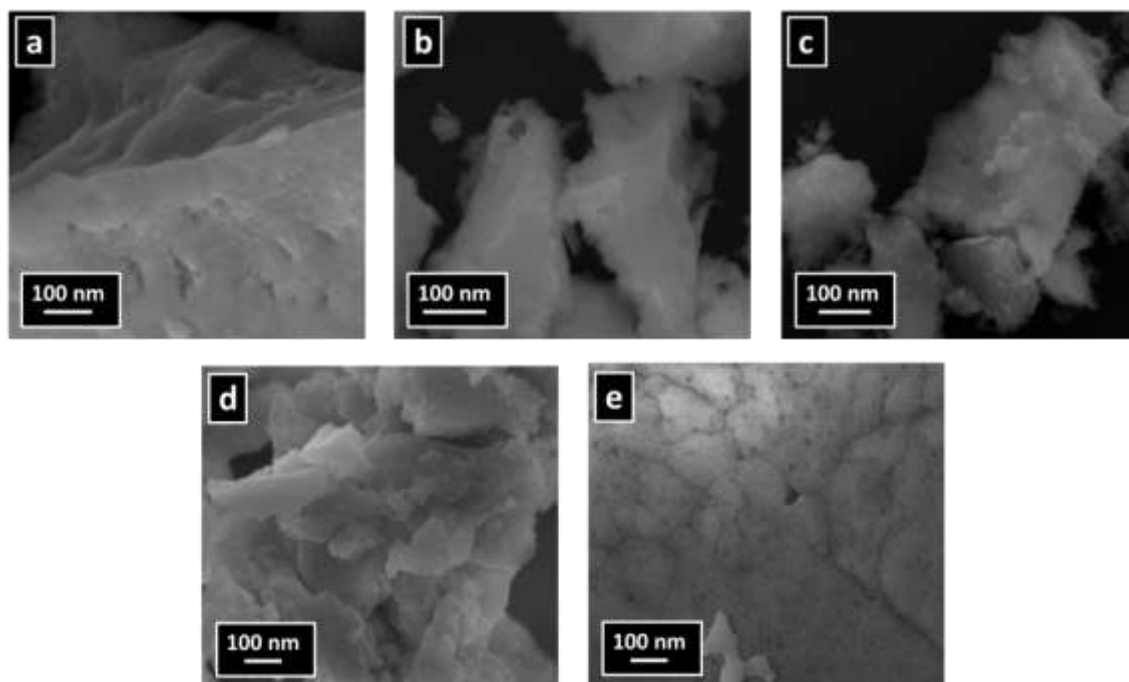
Figura 35 - Imagem de MEV para os pós de (a) BZT8/92, (b) BZT08/92:Eu0,5, (c) BZT08/92:Eu1,0, (d) BZT08/92:Eu2,0 e (e) BZT08/92:Eu4,0 obtidas por intermédio do MPP.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

A Figura 36 contém imagens de FEG-MEV para os pós de BZ e BZ dopados com Eu. Nas micrografias obtidas observa-se um alto grau de aglomeração de estruturas que não possuem nem forma nem tamanhos definidos. A amostra da Figura 36e aparenta estar bastante densificada, esse fato pode ser correlacionado à FL, pois dentre as amostras da Figura 30, essa é a de menor emissão FL e é a que possui maior grau de aglomeração. A emissão FL está diretamente relacionada à desordem em médio alcance, e a diminuição da emissão de FL possivelmente favorece positivamente para a ordenação dos *clusters* formadores de rede. Como praticamente não há emissão FL para essa amostra, pode-se dizer que sua ordenação é maior em relação às outras amostras, com isso, apresentou uma característica morfológica diferenciada.

Figura 36 - Imagem de MEV para os pós de BZ com Eu (a) BZ:Eu0,5, (b) BZ:Eu1,0, (c) BZ:Eu2,0, e (d) BZ:Eu4,0.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

A análise das micrografias revelou que independentemente da presença de íons Eu, as partículas apresentaram-se agregadas e com formas geométricas e tamanhos bastante irregulares. E, que a presença de íons Eu interferem no processo de sinterização das cerâmicas. A maioria das micrografias apresentou a formação de empescoçamento entre os grãos devido ao tratamento térmico utilizado.

7.6 Polarização e coeficiente piezoelétrico d_{33} das pastilhas cerâmicas

Pastilhas de todas as amostras cerâmicas dopadas obtidas foram prensadas em prensa axial e foram adicionadas às pastilhas eletrodos de prata. As pastilhas foram polarizadas e os valores de coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} foram medidos. A Tabela 4 apresenta a média dos valores de coeficiente piezoelétrico d_{33} para as pastilhas polarizadas, obtidas seguindo o mesmo procedimento experimental realizado para as pastilhas das cerâmicas não dopadas com Eu.

Tabela 4 - Relação dos resultados de coeficiente piezoelétrico d_{33} das pastilhas cerâmicas dopadas com Eu.

Amostra	d_{33} (pC/N)	Amostra	d_{33} (pC/N)
BT	5,4	BZT08/92	10,3
BT:Eu0,5	5,1	BZT8/92:Eu0,5	6,9
BT:Eu1,0	4,9	BZT08/92:Eu1,0	4,2
BT:Eu2,0	6,8	BZT08/92:Eu2,0	5,1
BT:Eu4,0	2,5	BZT08/92:Eu4,0	2,7

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

A inserção de íons Eu causou uma tendência de decréscimo nos valores obtidos de d_{33} . Aparentemente, quanto maior a substituição de Ba por Eu, menor é o valor de d_{33} . Isso ocorre devido ao aumento na condutividade dos materiais cerâmicos, gerada pela maior presença de defeitos que ocorre devido à substituição de íons de estado de oxidação 2+ por um íon com estado de oxidação 3+. Um resultado interessante observado foi o aumento nos valores do coeficiente piezoelétrico d_{33} para as amostras de BT e BZT08/92 que possuem 2% de íons európio. Essa elevação pode ser atribuída ao fato dessas amostras apresentarem concentrações menores de BaCO_3 . Com isso tem-se que a presença dessa fase secundária pode contribuir negativamente para os resultados. As amostras de BZ puro, BZ:Eu0,5, BZ:Eu1,0, BZ:Eu2,0 e BZ:Eu4,0 apresentaram valores nulos de coeficiente piezoelétrico d_{33} .

7.7 Conclusões Parciais

Assim como para a síntese dos materiais cerâmicos de estrutura *perovskita* obtidos por MPP, a obtenção dos pós de BZ, $\text{BaZr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$ e BT dopados com 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0 % de íons Eu substituindo íons Ba também foi efetiva.

A análise por DRX revelou a presença de ordem em longo alcance, para todos os materiais dopados e a segunda fase de BaCO_3 foi formada em algumas amostras. Defeitos na rede cristalina foram relacionados com a mudança na densidade eletrônica em torno de átomos de Zr com seu possível deslocamento centrossimétrico, que resultou em um modo Raman ativo de primeira ordem para a

estrutura cúbica do BZ puro e dos dopados com Eu. A estrutura tetragonal de BT dopado, assim como a do BT puro apresentou os modos Raman ativos de primeira ordem, característicos para essa estrutura. Os materiais dopados de BZT08/92 apresentaram características de ordem-desordem estrutural em curto alcance semelhantes e mistura das fases tetraédrica e ortorrômbica.

Bandas de emissão fotoluminescente, que ocupam larga região do espectro eletromagnético na região do visível, foram observadas. Com a inserção do dopante Eu, picos característicos de íons Eu, em seu estado de oxidação 3+, também foram observados em conjunto com as bandas largas das matrizes. A inserção de Eu pode, ou não, contribuir para a fotoluminescência das matrizes, conforme a ordem-desordem gerada nos *clusters*, e, o aumento na concentração de íons Eu resultou na supressão da luminescência característica para esse íon nas amostras de BZ dopadas.

Os valores de absorção óptica e, portanto, a energia do *gap*, variaram conforme a ordem e desordem estrutural dos materiais, como observado pelas análises de FL realizadas. O aumento da energia de *gap* pode estar associado com a redução de defeitos na rede estrutural do material, pois os menores valores de E_{gap} estão relacionados à maior número de defeitos estruturais e menores valores associado a uma maior ordenação.

As mudanças estruturais geradas pelos diferentes estruturas e com a inserção de terra rara Eu puderam ser comprovadas a partir de micrografias obtidas por FEG-MEV. Todas as micrografias apresentaram morfologias indefinidas e bastante diferenciadas. As micrografias apresentadas no FEG-SEM revelaram estruturas que vão desde a escala nanométrica até a escala submilimétrica. As imagens mostram que as partículas têm uma tendência natural de aglomeração e o processo de densificação durante a sinterização foi favorecido com a presença de íons Eu.

Pastilhas de todos os materiais cerâmicos dopados com Eu foram polarizadas para que fossem medidos os valores de d_{33} . Os valores decrescem com o aumento da inserção de íons Eu, com exceção das amostras de BT e BZT08/92 que possuem 2% de íons Eu, pois apresentaram altos valores de d_{33} quando comparadas com as outras amostras dopadas. As amostras de BZ puro e dopadas com Eu apresentaram valores nulos de coeficiente piezoelétrico d_{33} , como esperado.

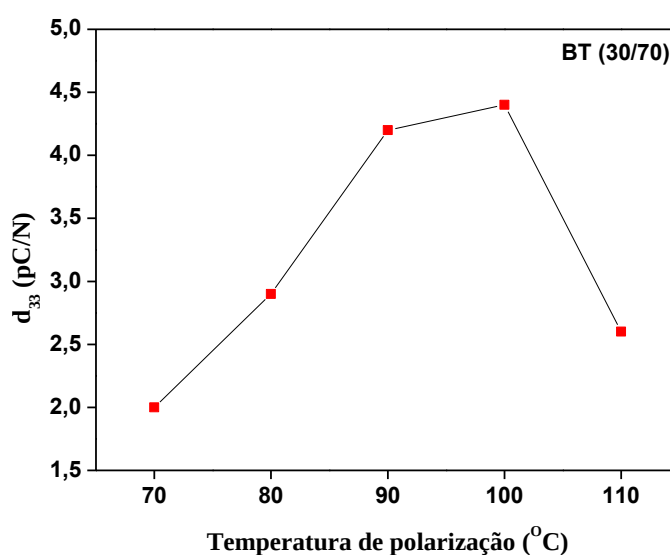
8 ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Com intuito de formar compósitos polímero/cerâmica com as propriedades de interesse otimizadas, foram realizados estudos do comportamento dos mesmos em relação à variação de valores de coeficiente piezoelétrico d_{33} com as variáveis; temperatura de polarização, tempo de polarização, fração de volume de cerâmica do compósito e campo elétrico aplicado.

8.1 Otimização das condições de obtenção de compósitos

A Figura 37 ilustra um gráfico da variação dos valores de coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} em diferentes temperaturas de polarização na amostra BT (30/70). Todas as amostras foram polarizadas sob campo de 5 MV/m pelo tempo de 60 minutos.

Figura 37 - Valores de coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} x temperatura de polarização para a amostra BT (30/70) – polarizados sob campo de 5 MV/m por tempo de 60 minutos.

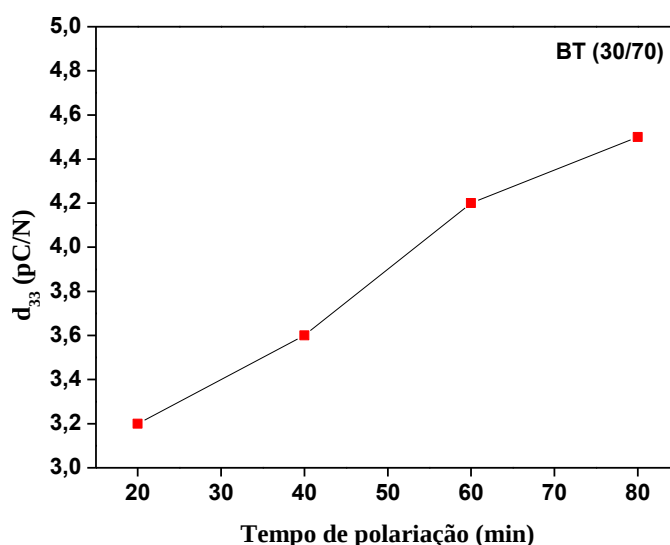


Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

Com respeito ao efeito da temperatura de polarização sobre o coeficiente piezoelétrico, foi possível observar altos valores de d_{33} nas amostras polarizadas em 90°C e 100°C, com o valor máximo em 100°C seguido de uma queda brusca nesse valor em 110°C. O aumento do valor de coeficiente piezoelétrico até essa temperatura sugere que com o aquecimento, o meio é amolecido facilitando o alinhamento dipolar. E, após essa temperatura o meio passa então a permitir o

movimento acentuado de cargas espaciais, atrapalhando o efeito sobre os dipolos (59). A variação dos resultados encontrados entre as amostras de 90°C e 100°C não foi significativa, portanto, com intuito de minimizar a temperatura de polarização e evitar o movimento acentuado de cargas espaciais que pode ser gerada por uma pequena diferença na temperatura de polarização, a temperatura de 90°C foi a escolhida para a polarização de todos os compósitos formados. A Figura 38 ilustra a variação dos valores de coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} em relação ao tempo de polarização. Todas as amostras foram polarizadas sob campo de 5 MV/m e em temperatura de 90°C.

Figura 38 – Valores de coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} em relação ao tempo de polarização.

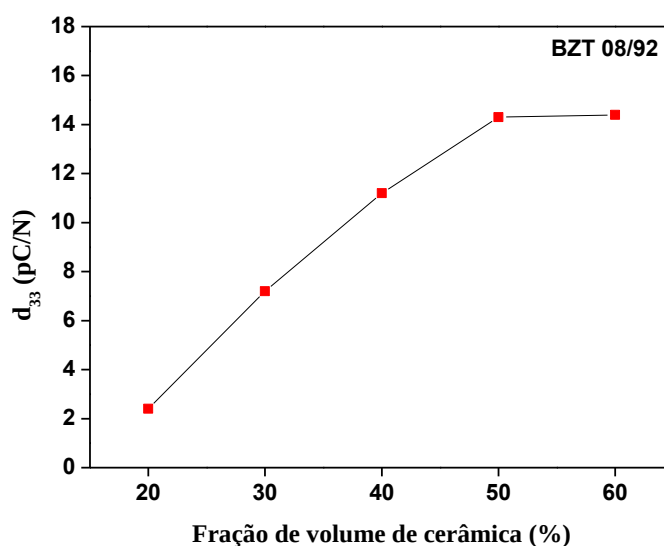


Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

Em relação ao tempo de polarização no compósito BT (30/70) observou-se um aumento significativo nos valores de coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} entre as amostras polarizadas em 40 e 60 minutos. A amostra polarizada por 80 minutos apresentou o maior valor de coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} , mas o aumento desse valor entre o tempo de 60 e 80 minutos não foi tão significativo como o de 40 e 60 minutos. Portanto, visando à diminuição do tempo de polarização, o tempo de 60 minutos foi fixado para todas as polarizações. A Figura 39 demonstra a variação dos valores de coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} com diferentes concentrações de conteúdo de cerâmica no polímero. As amostras contendo a

cerâmica BZT08/92 foram polarizados sob campo de 5 MV/m à 90°C pelo tempo de 60 minutos.

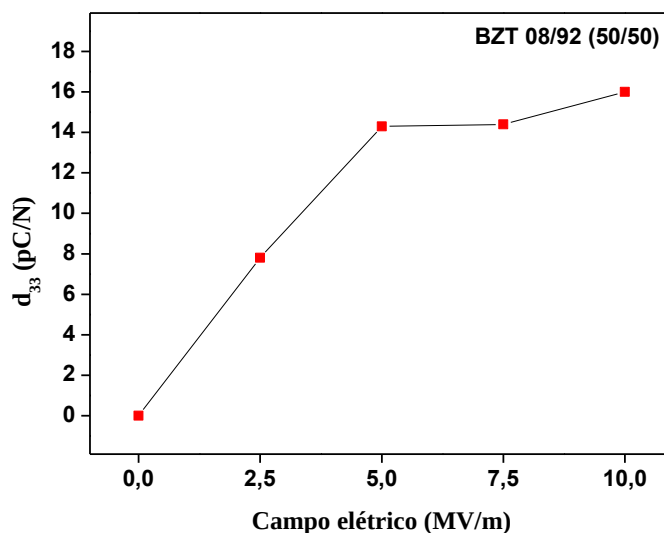
Figura 39 - Valores de coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} x conteúdo de cerâmica para a amostra BZT08/92 – polarizados sob 5 MV/m à 90 C por 60 minutos.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

A concentração de volume da cerâmica BZT08/92 no polímero PVDF também foi estudada. Notou-se uma função crescente de valores de d_{33} com o aumento do conteúdo do material cerâmico no polímero. Foi observado que o valor de d_{33} para o compósito que possui maior conteúdo de cerâmica (60%vol.) não variou significativamente em relação à amostra contendo 50%vol. e que a alta inclusão de cerâmica prejudicou a flexibilidade do compósito, tornando-o quebradiço e com pouca maleabilidade. Para o estudo dos materiais compósitos a serem formados, fixou-se as concentrações em 30 e 50 (%vol.), pois, se o intuito é a obtenção de amostras mais flexíveis, utiliza-se 30%vol de cerâmica. Se o intuito é um maior valor de d_{33} , utiliza-se 50%vol. A Figura 40 relata a variação dos valores de coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} pela variação do campo elétrico utilizado para a polarização da amostra BZT08/92 (50/50). Os compósitos foram polarizados à 90°C por 60 minutos.

Figura 40 - Valores de coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} x campo elétrico de polarização para a amostra BZT08/92 (50/50) – polarizados à 90 C por 60 minutos.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

O último estudo de otimização realizado foi o da variação do campo elétrico na obtenção dos valores de coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} para a amostra BZT08/92 (50/50). Foi possível observar que o aumento do campo elétrico promove um aumento no efeito de polarização. Entretanto não houve um aumento significativo nos valores de d_{33} nas polarizações realizadas em campo elétrico com valores acima de 5 MV/m, e, é importante ressaltar que campos acima de 8 MV/m podem promover a ruptura das amostras (97). Por isso foi estabelecido o campo de 5,0 MV/m como padrão para todas as polarizações.

Foram realizados estudos do comportamento dos compósitos polímero/cerâmica em relação à variação de valores de coeficiente piezoelétrico d_{33} com as variáveis temperatura de polarização, tempo de polarização, fração de volume de cerâmica do compósito e campo elétrico aplicado. Com isso, as condições para obtenção das propriedades de interesse foram otimizadas. Os resultados mostraram que as polarizações realizadas sob campo de 5 MV/m pelo tempo de 60 minutos em uma temperatura de 90°C foram as que obtiveram melhores resultados dentro dos limites estabelecidos. E, que as concentrações de 30% e 50% em volume de cerâmica no polímero foram as mais interessantes, pois com uma concentração de 30% de cerâmica em PVDF tem-se maior flexibilidade

sem perda de propriedades de interesse e em 50% tem-se menor flexibilidade, mas maiores valores d_{33} . Para concentrações maiores de cerâmica houve perda das propriedades elásticas do polímero. Portanto, os materiais de BT, BZT05/95, BZT08/92, BZT08/92:Eu0,5, BZT08/92:Eu1,0, BZT08/92:Eu2,0, BZT08/92:Eu4,0, BZT10/90 foram os materiais escolhidos para a montagem dos compósitos nas condições otimizadas.

8.2 Coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33}

A tabela 5 apresenta os valores de coeficiente piezoelétrico d_{33} para os compósitos das cerâmicas com o polímero PVDF, polarizados, assim como as pastilhas, a um campo de 5,0 MV/m a 90°C por um período de 1h. Os valores de coeficiente piezoelétrico d_{33} também foram medidos em 5 pontos diferentes para cada amostra a fim de se obter uma média desses valores. O coeficiente piezoelétrico d_{33} foi medido 15 minutos, após o resfriamento da amostra polarizada, sendo que o resfriamento ocorreu sob aplicação de campo elétrico externo. A média dos valores obtidos encontra-se na tabela abaixo.

Tabela 5 - Relação dos resultados de coeficiente piezoelétrico d_{33} nos compósitos polarizados, considerando suas espessuras para o cálculo da voltagem.

Amostra	(30/70) d_{33} (pC/N)	(50/50) d_{33} (pC/N)
BT	4,2	5,5
BZT 05/95	5,5	5,7
BZT 08/92	7,2	14,3
BZT 08/92:Eu0,5	3,6	6,6
BZT 08/92:Eu1,0	4,3	7,1
BZT 08/92:Eu2,0	3,2	8,2
BZT 08/92:Eu4,0	3,2	5,4
BZT 10/90	3,2	6,5

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

Por intermédio dos resultados listados na Tabela 5, observa-se um aumento dos valores de coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} com o aumento da substituição de íons Ti por Zr até a quantidade de 8,0% de Zr em BT. A partir dessa amostra (BZT08/92) o valor de d_{33} começa a diminuir, independente da

concentração de cerâmica no PVDF. A mesma tendência foi observada para as pastilhas.

Uma diferença notável nos resultados foi observada nas amostras BZT08/92 dopadas com íons Eu. Houve um decréscimo nos valores coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} para tais amostras. É importante notar que as análises de DRX e FT-Raman demonstraram que a cerâmica que compõe a amostra BZT08/92:Eu0,5% apresentou as maiores quantidades de BaCO_3 e que na amostra BZT08/92:Eu1,0% ainda é possível perceber a presença dessa fase. Esta fase adicional, portanto, influenciou negativamente nos valores de d_{33} obtidos. A adição de Eu poderia apresentar um decaimento mais linear nos valores de d_{33} em relação ao aumento da substituição de Ba por Eu sem a presença da fase indesejada. Mesmo assim, percebe-se que a presença de íons Eu substituindo Ba na rede *perovskita* estudada contribuiu negativamente para a polarização do compósito.

O método de obtenção desses compósitos resulta, idealmente, em compósitos de conectividade 0-3, pois os compósitos foram obtidos pela dispersão de partículas cerâmicas em uma matriz polimérica. Mas pode também ocorrer no compósito a conectividade mista. Principalmente nas amostras contendo maior concentração de cerâmica (50/50). Quando o volume de cerâmica aumenta no compósito, a distância entre suas partículas diminui, de forma que ocorra certo aumento no grau de contato entre partícula-partícula. Nestas condições, em certas regiões do compósito pode ocorrer a conectividade 3-3, sendo as propriedades piezoelétricas resultantes diferentes daquelas encontradas para compósitos 0-3. Essa existência de mais de um tipo de conectividade pode ser atribuída principalmente a variação no tamanho de partícula e a heterogeneidade das amostras devido a formação de aglomerados de partículas. É importante ressaltar que a conectividade nos compósitos influencia diretamente na polarização dos mesmos. Com isso, os resultados de condutividade, histerese ferroelétrica e FEG-MEV acrescentarão mais informações sobre as mudanças nos valores encontrados.

8.3 Condutividade

A condutividade elétrica em materiais é causada por no mínimo dois fatores diferentes: i) a condutividade aumenta com elevação da temperatura, onde a

ativação térmica é descrita pela lei de Arrhenius² e ii) a mudança de composição provoca um rearranjo estrutural, alterando a condutividade destes sistemas. Como todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente, a variação da condutividade está diretamente relacionada com a mudança estrutural que se altera com a composição tanto da estrutura dos materiais, como do rearranjo do material cerâmico no polímero que consequentemente altera a característica da resposta dielétrica dos movimentos iônicos dentro da estrutura.

Tabela 6 - Relação dos resultados de condutividade elétrica nos compósitos polarizados, considerando suas espessuras para o cálculo da voltagem.

Amostra	Condutividade 30:70 (S/cm)(x 10⁻¹²)	Condutividade 50:50 (S/cm)(x 10⁻¹²)
BT	0,97	1,24
BZT 05/95	0,32	1,12
BZT 08/92	0,13	0,62
BZT 08/92:Eu0,5	0,89	1,18
BZT 08/92:Eu1,0	0,73	1,03
BZT 08/92:Eu2,0	0,50	1,01
BZT 08/92:Eu4,0	0,70	0,93
BZT 10/90	0,74	1,14

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

Por intermédio dos resultados apresentados na Tabela 6 observou-se um aumento nos valores de condutividade elétrica entre os compósitos compostos com 30%vol. e 50%vol. de cerâmica. Alguns artigos foram escritos relatando o aumento do efeito de condutividade elétrica na propriedade de eletroatividade de compósitos ferroelétricos de conectividade 0-3. Fuzari et al. (61) observaram um aumento da condutividade dos compósitos com o aumento da fração volumétrica da cerâmica. Observaram que os caminhos condutores formados quando ocorre a percolação aumentam a condutividade e que estes caminhos facilitam o fluxo do campo elétrico, aumentando a eficiência da polarização. Portanto, aumentando a condutividade elétrica da fase de polímero, o tempo de relaxação pode ser reduzido, ou seja, o

² A Equação de Arrhenius permite calcular a variação da constante de velocidade de uma reação química com a temperatura. É uma equação bastante utilizada na cinética química, onde é utilizada também para a determinação da energia de ativação de reações.

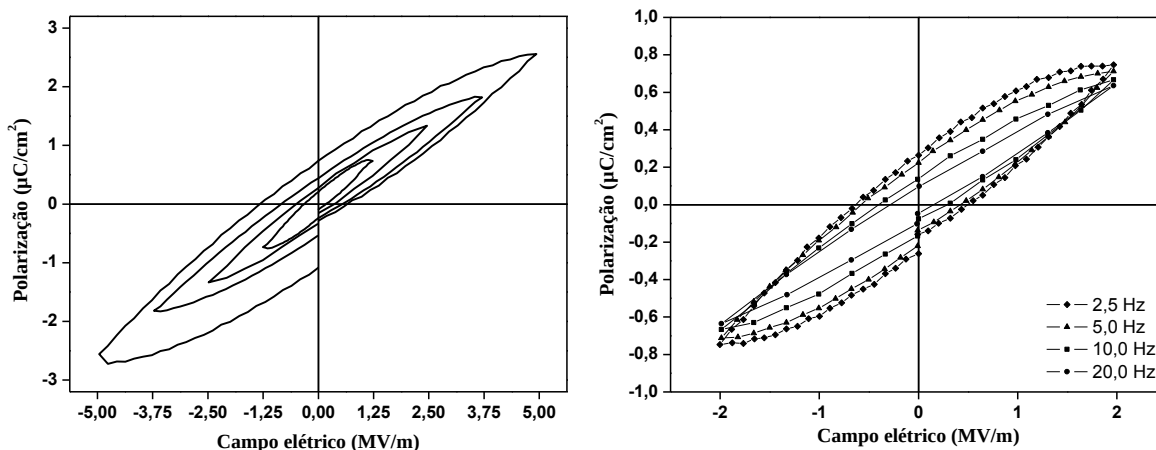
processo de polarização pode ser executado em um intervalo de tempo menor. Portanto, o melhor resultado encontrado foi para compósitos com razão volumétrica 50/50 (cerâmica/polímero) já que os mesmos apresentaram maiores valores de d_{33} . Contudo, foi encontrado para compósitos dopados com íons Eu maiores valores de condutividade e menores valores de d_{33} , em relação à amostra pura (BZT08/92). Os baixos valores de d_{33} são derivados de uma polarização insuficiente gerada por uma desordem que influenciou negativamente o fluxo de elétrons, aumentando a condutividade de forma diferenciada em comparação com o aumento da condutividade causada pelo aumento da concentração da cerâmica no polímero.

Delgado-del-Toro et al. (98) investigaram o efeito do raio iônico de diferentes cátions de terras raras sobre as propriedades elétricas do composto $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$. A cerâmica $\text{BaZr}_{0.09}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ foi dopada com íons de Gd^{3+} , Pr^{3+} e La^{3+} , substituindo 5 % de cátions Ba^{2+} . Os resultados mostraram que o coeficiente de difusividade aumenta com o aumento do raio iônico, e que o carácter da transição de fase permanece praticamente constante. O processo de condutividade iônica do $\text{BaZr}_{0.09}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$, teve um valor inferior ao observado no material cerâmico BaTiO_3 (assim como foi observado nas amostras da Tabela 6). O valor da energia de ativação no processo de condutividade do $\text{BaZr}_{0.09}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ ($E_a = 0.81$ eV) indicou um mecanismo de compensação de carga na estrutura cristalina do BaTiO_3 , que ocorreu pela presença de vacâncias de oxigênio ionizadas. Para o composto $\text{BaZr}_{0.09}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ dopado com íons Gd^{3+} , Pr^{3+} e La^{3+} o mecanismo de condução de elétrons ocorre devido a substituição do Ba^{2+} . Com isso, temos que a presença de cátions Eu^{3+} substituindo os cátions Ba^{2+} causou uma desordem estrutural, aumentando o fluxo de elétrons que desfavoreceu a polarização dos compósitos, como observado pelos resultados de FL.

8.4 Medidas de histerese ferroelétrica

Em relação à resposta do material quando sujeito a um campo AC senoidal, o efeito ferroelétrico pode ser ilustrado pelo laço de histerese em um compósito. A polarização em (a) foi medida em função do campo elétrico de 1,25 MV/m a 5,0 MV/m de tensão de pico com frequência fixa em 2,5 Hz e na temperatura ambiente. A polarização em (b) foi medida em função da frequência de 2,5 Hz a 20 Hz com campo elétrico fixo em 5,0 MV/m e na temperatura ambiente.

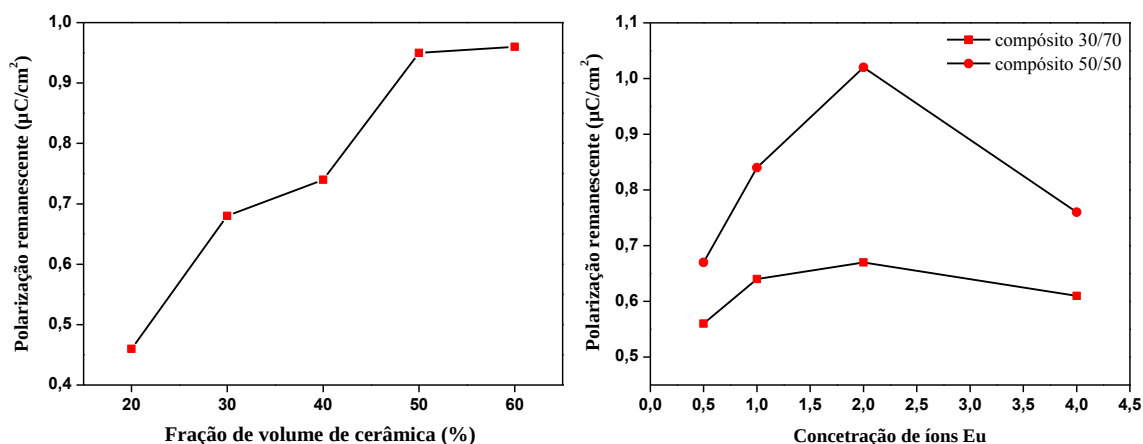
Figura 41 - Representação da curva de histerese ferroelétrica P-E para o compósito BT 30/70 (a) com variação de campo elétrico aplicado e (b) com variação da frequência aplicada.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

A Figura 41(a) ilustra os laços de histerese obtidos como resultado de polarização dos compósitos. Para estabelecer as diferentes contribuições que geram a forma do laço de histerese observado para os compósitos variou-se o campo elétrico aplicado. Pelas medidas de histerese realizadas para os compósitos BT (30/70) foi possível observar que o aumento da amplitude do campo elétrico resultou no aumento da polarização remanescente (P_r), o que era esperado, pois quanto maior o campo, maior será o alinhamento de quantidade de dipolos. O eixo das ordenadas é o deslocamento elétrico, portanto, ocorre quando há mudança na configuração interna de portadores de carga de um meio material. E, para o caso de materiais dielétricos ideais ou aproximadamente polares, o deslocamento elétrico corresponde exatamente ou aproximadamente à polarização. Entretanto, no caso de materiais que apresentam fases mistas há efeitos de condução na matriz polimérica ou também chamados de efeitos capacitivos. O efeito da mudança de frequência da histerese ferroelétrica também foi estudado. Pode-se perceber que a P_r tem seu valor elevado inversamente ao aumento da frequência, já que existe um tempo de relaxação a ser considerado. Como há portadores de cargas distintos no compósito também existe uma distribuição de tempos de relaxação. Quanto maior o tempo de ciclo, mais tempo disponível para todos os portadores de cargas e consequentemente os dipolos relaxarem.

Figura 42 - Representação dos valores obtidos da curva de histerese ferroelétrica $\vec{P} - \vec{E}$ para os compósitos (a) BZT 08/92 com diferentes frações de cerâmica no PVDF com variação de campo elétrico aplicado e (b) BT 30/70 e BT 50/50 com variação da concentração de íons Eu na rede da estrutura *perovskita* com um campo elétrico aplicado de 5MV/m.

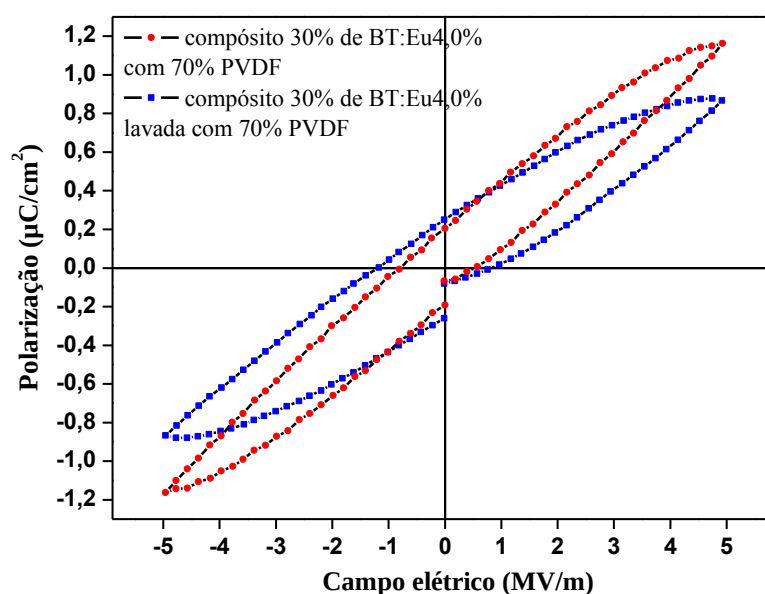


Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

No gráfico de fração de volume de cerâmica x Pr (Figura 42(a)), verificou-se que houve um aumento da Pr com o aumento da concentração da cerâmica, atribuímos isso ao uma melhora na polarização, com o aumento da fração de material cerâmico no polímero, corroborando com o trabalho desenvolvido por Fuzari et al. (61). Já nos gráficos de concentração de íons Eu na cerâmica utilizada para formar os compósitos de BZT08/92 com 30 %vol. e com 50 %vol. (Figura 42(b)), houve um aumento da Pr com o aumento da concentração de íons Eu até 2%, esse maior valor de Pr resultou em um maior valor de coeficiente d_{33} . Essas diferenças nos valores de Pr podem ser atribuídas á presença de BaCO_3 nas amostras cerâmicas. Mas, mesmo o maior valor de Pr das amostras dopadas com Eu, ainda é menor quando comparada com a amostra não dopada. Moura et al. (67) que estudou a adição de vanádio em $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ atribuiu essa diminuição nos valores de Pr como reflexo da formação de vacâncias de oxigênio, que dificultam o alinhamento dos domínios. Os compósitos que apresentam maiores quantidades de BaCO_3 nas cerâmicas apresentaram piora na condutividade do polímero-matriz, e, portanto, diminuição no laço de histerese (menores valores de Pr). Com o intuito de comprovar a influência de BaCO_3 nos compósitos, foi realizada uma lavagem com ácido acético na amostra da cerâmica que apresentou a maior quantidade dessa

fase secundária. A amostra lavada, portanto, foi a de BT com 4,0% de íons Eu. Em seguida, um compósito com 30% de volume da cerâmica foi formado nas mesmas condições experimentais. O compósito foi analisado por condutividade, histerese ferroelétrica e medidas de coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} .

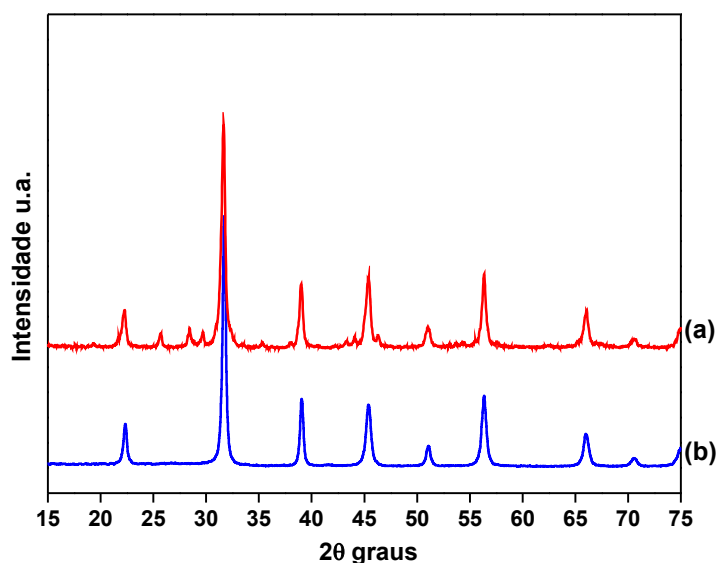
Figura 43 - Representação da curva de histerese ferroelétrica $\vec{P} - \vec{E}$ para os compósitos BT:Eu 30/70 com maior e menor quantidade de BaCO_3 .



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

É possível observar na Figura 43 que a histerese ferroelétrica para o compósito cuja cerâmica que o compõe foi lavada com ácido acético possui a curva de $\vec{P} - \vec{E}$ com maior valor de P_r . Com isso, prova-se que o BaCO_3 desfavoreceu a polarização dos compósitos, fato este que foi confirmado pelo maior valor de condutividade ($1,03 \cdot 10^{-12} \text{ S}/\text{cm}$ para o compósito contendo a cerâmica BT:Eu4,0%) em comparação com a mesma cerâmica que foi lavada com ácido acético ($0,97 \cdot 10^{-12} \text{ S}/\text{cm}$ para o compósito contendo a cerâmica BT:Eu4,0% lavada) e, também, menor valor de d_{33} de 2,5 pC/N para a amostra com maior concentração de carbonato de bário e d_{33} de 3,0 pC/N maior para a amostra com menor concentração de carbonato de bário. Por intermédio do DRX apresentado na Figura 44, observou-se que o método de lavagem foi efetivo na eliminação da fase secundária de BaCO_3 .

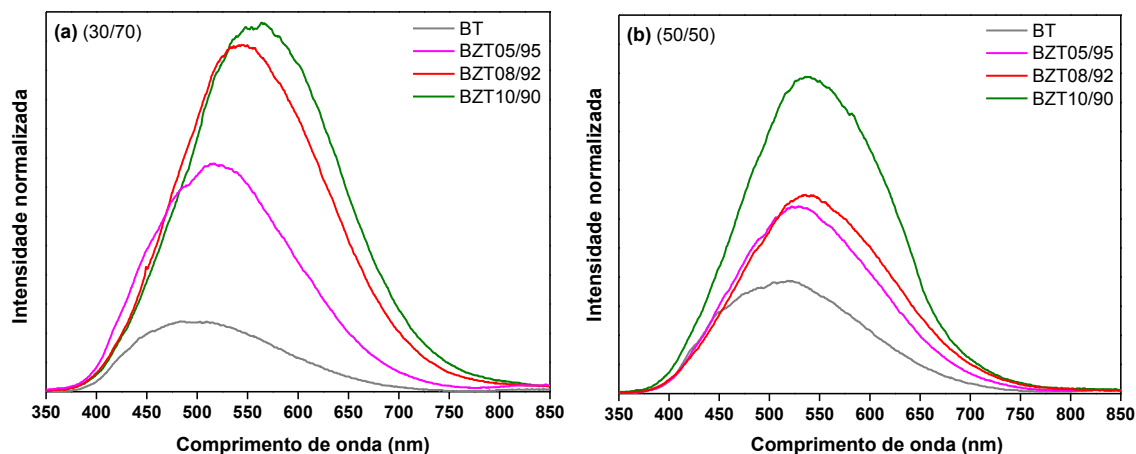
Figura 44 - Padrões de DRX para os pós de (a) BT:Eu4,0% e (b) BT:Eu4,0% lavada.



8.5 Fotoluminescência

Os espectros de emissão luminescente da Figura 45 foram relacionados à emissão de banda larga que ocorreu devido à presença de defeitos estruturais que formam os níveis de energia localizados dentro do “*gap*” proibido, atuando como centros de absorção ótica. E, também, pela influência do polímero PVDF na formação dos compósitos. Foram observados dois fenômenos para os compósitos que contém as cerâmicas de BT, BZT05/95, BZT08/92 e BZT10/90 em relação às amostras das cerâmicas puras; o aumento da intensidade de FL e o deslocamento do máximo de emissão fotoluminescente para a direita. O deslocamento ocorreu na direção da região do vermelho do espectro eletromagnético. Os máximos tiveram deslocamentos que variaram do azul para verde no espectro eletromagnético para as amostras com 30% de cerâmica. E, para as amostras com 50%vol. de cerâmica, foi possível observar o mesmo evento, mas houve a presença de uma contribuição “ombro” formado na região azul do espectro eletromagnético. Ambos os eventos foram proporcionais ao aumento da concentração de íons Zr na cerâmica. O aumento da concentração de Zr na rede do BT e a influência do PVDF promoveram a formação de níveis eletrônicos intermediários próximos a BV que são relacionados aos orbitais 2p dos átomos de oxigênio (O) (44), que resultaram em um aumento pronunciado na intensidade, em comparação com cerâmica pura.

Figura 45 - Espectros de emissão luminescente para os compósitos de (a) BT, BZT05/95, BZT08/92 e BZT10/90 nos compósitos contendo (a) 30 %vol. de cerâmica e (b) 50 %vol. de cerâmica.

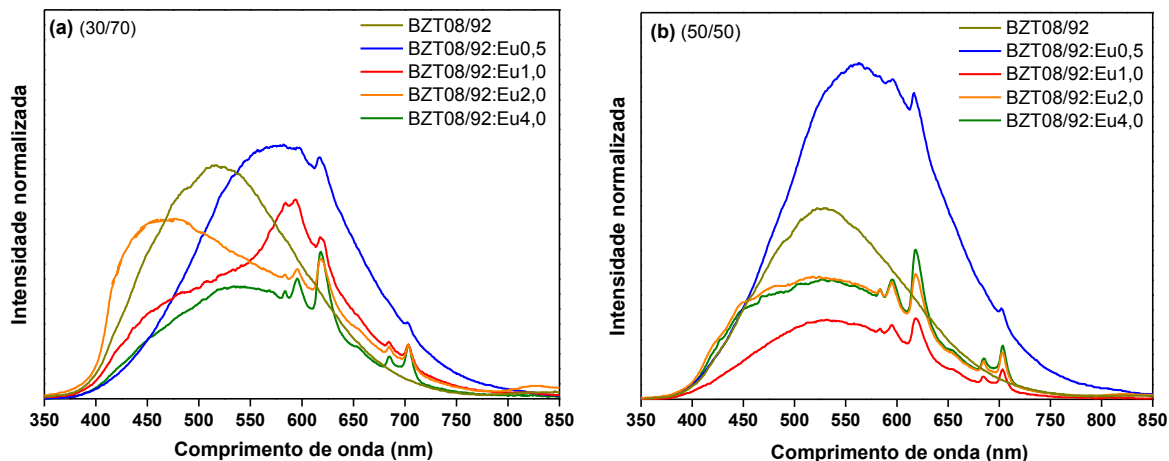


Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

Os espectros de emissão luminescente da Figura 46 são referentes aos compósitos que possuem inserção da terra rara Eu, em sua forma $3+$, nas amostras de BZT08/92. As principais emissões de íons Eu^{3+} foram observadas na região do visível e ocorrem a partir do estado excitado $^5\text{D}_0$ para os estados de menor energia $^7\text{F}_{0-6}$, assim como para as amostras de cerâmica. Mas, as emissões de FL tiveram comportamentos diferenciados quando comparadas com as cerâmicas puras.

Assim como para as amostras da Figura 45, nas amostras da Figura 46 houve o aumento da intensidade de FL e o deslocamento do máximo de emissão fotoluminescente. Para as amostras com 30% de cerâmica, o deslocamento ocorreu de forma não linear. Os máximos tiveram deslocamentos que variaram entre o azul e o verde do espectro eletromagnético. O aumento da concentração de Eu nas matrizes cerâmicas e a presença do PVDF promoveram a formação de níveis eletrônicos intermediários próximos a BV que são relacionados aos orbitais 2p dos átomos de oxigênio (O) e próximos da BC, relacionados aos níveis 3d do Ti e aos níveis eletrônicos 4d do Zr (44). Dependendo da contribuição dos níveis eletrônico presentes no estado intermediário, os máximos de emissão luminescente se localizaram em diferentes regiões. E, para as amostras com 50%vol. de cerâmica, foi possível observar que a formação de níveis eletrônicos intermediários próximos a BV e BC relacionados aos orbitais 2p dos átomos de oxigênio (O) foi a mais favorecida.

Figura 46 - Espectros de emissão luminescente para os compósitos de BZT08/92 com diferentes concentrações de íons Eu. Em (a) compósitos contendo 30 %vol. de cerâmica e em (b) compósitos contendo 50 %vol. de cerâmica.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

Foi possível observar um *quenching* de concentração para ambas as concentrações dos compósitos da Figura 46. As amostras de BZT08/92:Eu0,5 possuem o máximo de emissão de FL relacionadas aos íons Eu, que decai com o aumento da concentração dos mesmos. Com isso, temos que a presença do polímero PVDF afeta a luminescência dos materiais estudados, influenciando diretamente na emissão relacionada aos íons Eu, com isso tornou-se necessário uma baixa concentração dos mesmos para se obter a maior luminescência. Por outro lado, influenciou positivamente na emissão de bandas largas, que se tornaram tão intensas que praticamente possuíram a mesma intensidade que as emissões dos íons Eu. Com isso, não foi possível criar um material sensor que é luminescente na região do vermelho, mas sim, um material que pode luminescer tanto no vermelho, quanto no azul e/ou no verde do espectro eletromagnético, dependendo das quantidades de íons Eu nas cerâmicas e das quantidades de cerâmica misturadas no polímero. Pogreb et al. (99) estudaram filmes de PVDF dopados com o complexo $\text{Eu(III)(NO}_3)_3(o\text{-Phenanthroline)}_2$. Eles observaram que a o PVDF intensificou a emissão de FL do complexo e atribuíram isso ao fato do PVDF possuir uma polarização intrínseca que é proveniente da presença do elemento eletronegativo flúor na cadeia $(-\text{H}_2\text{C}-\text{CF}_2-)_n$.

8.6 Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução

Os materiais compósitos foram analisados no FEG-MEV, por dois sistemas de detecção de elétrons: SEI e COMPO.

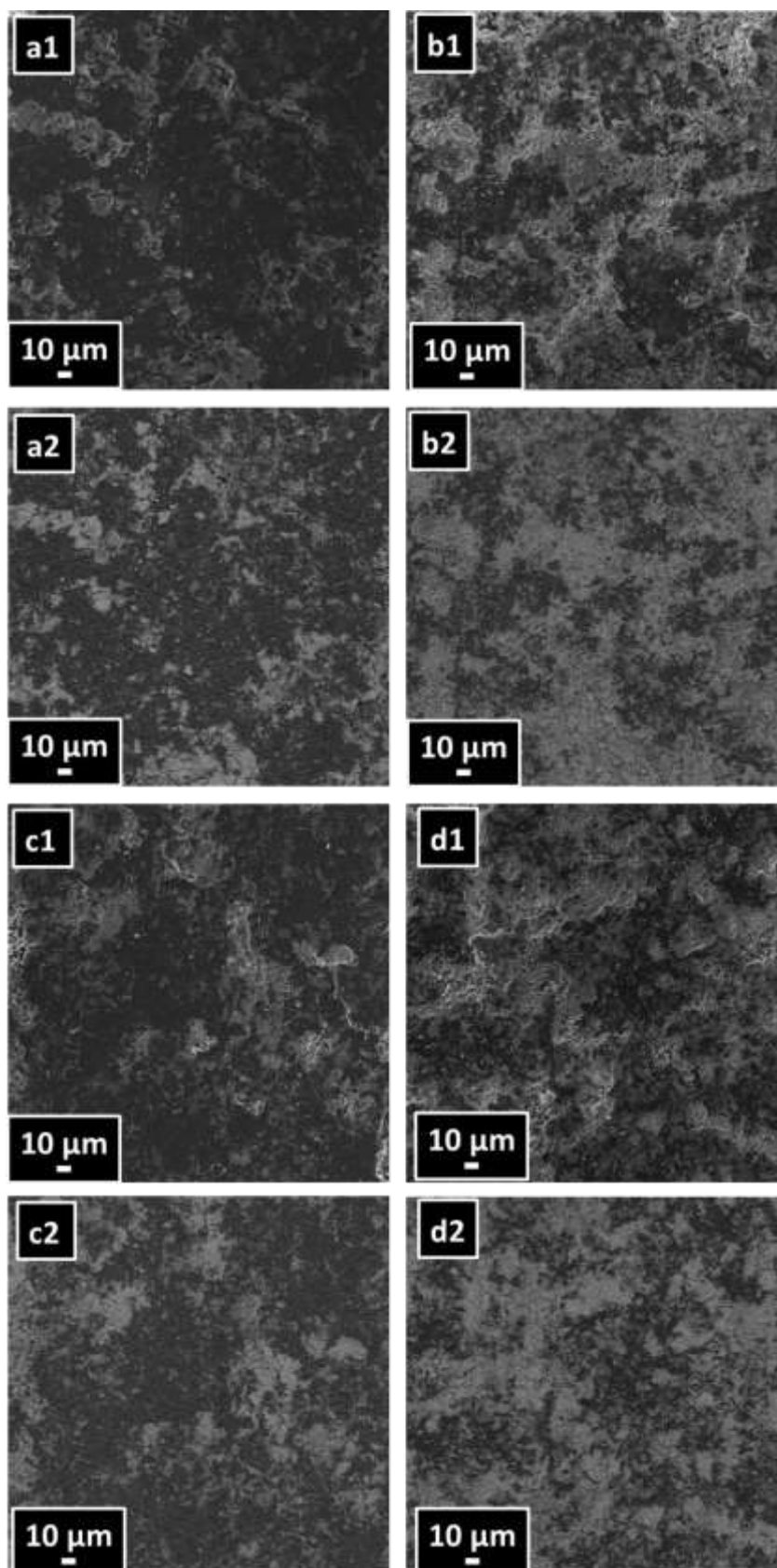
O sistema SEI (*secondary electrons image*) usa um detector que coleta elétrons secundários, possibilitando a observação do relevo das amostras dos compósitos e dos materiais particulados. Os elétrons secundários fornecem imagem de alta resolução da topografia da superfície da amostra. Por outro lado, o sistema COMPO (*composition mode in BEI - backscattered electron imaging*), gera um mapa de composição das amostras por número atômico e utiliza um detector que coleta elétrons retroespalhados que fornecem imagem característica de variação de composição. Os elementos com maior densidade eletrônica ficam mais claros e os com menor densidade eletrônica, menos claros.

Pode-se observar por intermédio das micrografias obtidas por FEG-MEV das Figuras 47 e 48 o perfil dos filmes espessos de BT (a) (30/70) e (b) (50/50), BZT05/95 (c) (30/70) e (d) (50/50), BZT08/92 (e) (30/70) e (f) (50/50), BZT10/90 (g) (30/70) e (h) (50/50). Notou-se que há regiões de não uniformidade nos filmes. Embora existam regiões de aglomerados cerâmicos, pode-se observar que em sua maior extensão os filmes espessos com 30%vol. de cerâmica foram mais segregados pela matriz PVDF durante a fabricação do compósito. Já os compósitos com 50% de volume em cerâmica possuem, visivelmente maior grau de aglomeração, e, portanto, tornam-se mais conectados, podendo apresentar as conectividades 0-3 e 3-3. Isso se deve ainda a falhas na homogeneização da amostra durante a formação do compósito

Observou-se por intermédio das imagens de elétrons secundários (a1, b1, c1, d1, e1, f1, g1 e h1) a distribuição de material granular refinado e alguns ainda agrupados na superfície de fratura dos compósitos.

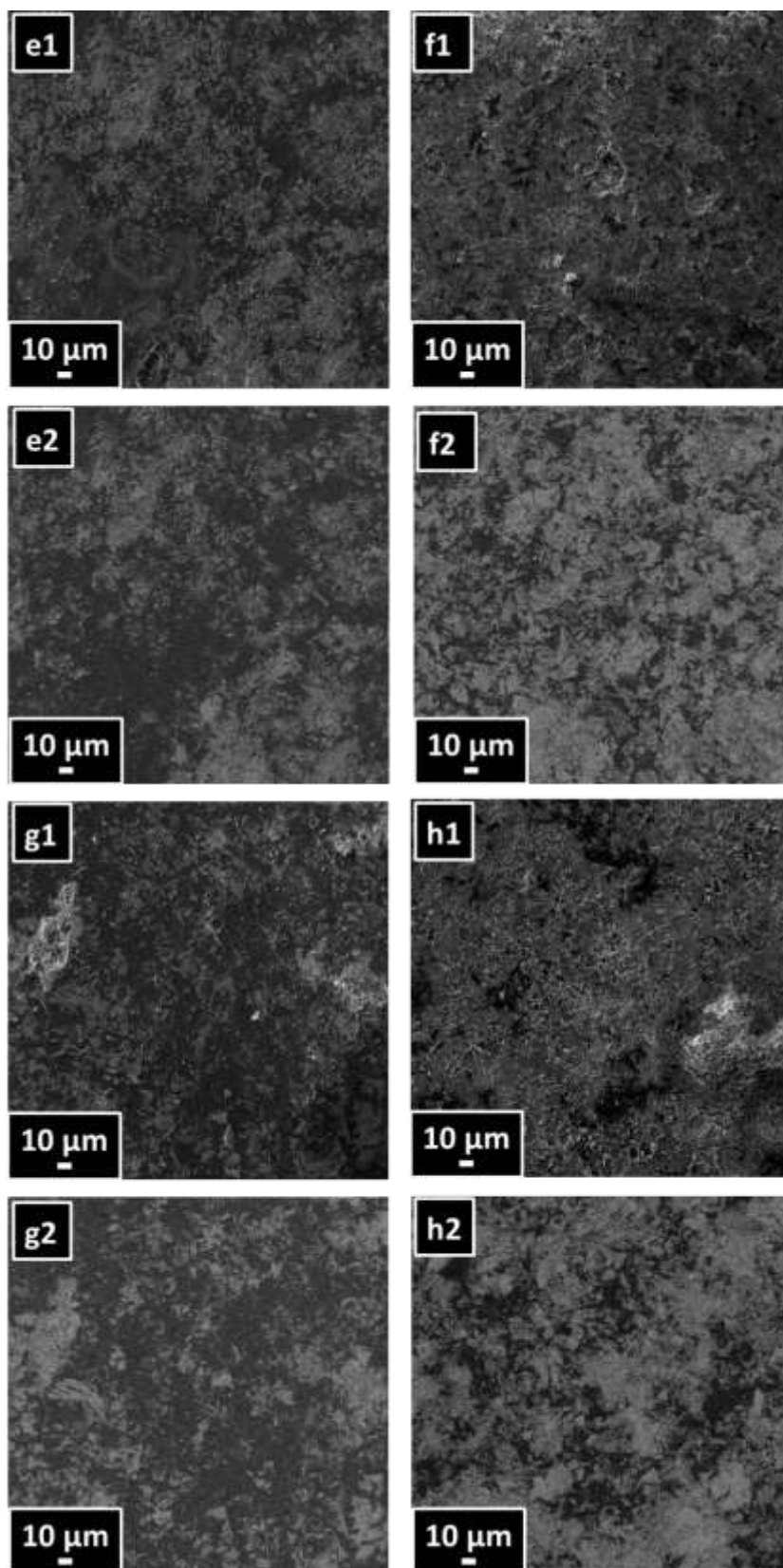
As imagens retroespalhadas (a2, b2, c2, d2, e2, f2, g2 e h2) das superfícies analisadas ilustram ilhas de material cerâmico, em cor clara, e um material de cor cinza indicando a presença das cerâmicas envolvidas pela matriz PVDF. As ilhas de PVDF (coloração escura) por serem dúcteis aumentam a tenacidade e a vida útil do compósito durante as excitações mecânicas.

Figura 47 - Imagem de FEG-MEV para os compósitos de BT (a) (30/70) e (b) (50/50), BZT05/95 (c) (30/70) e (d) (50/50). Imagens de elétrons secundários (a1, b1, c1 e d1) e imagens de elétrons retroespalhados (a2, b2, c2 e d2).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

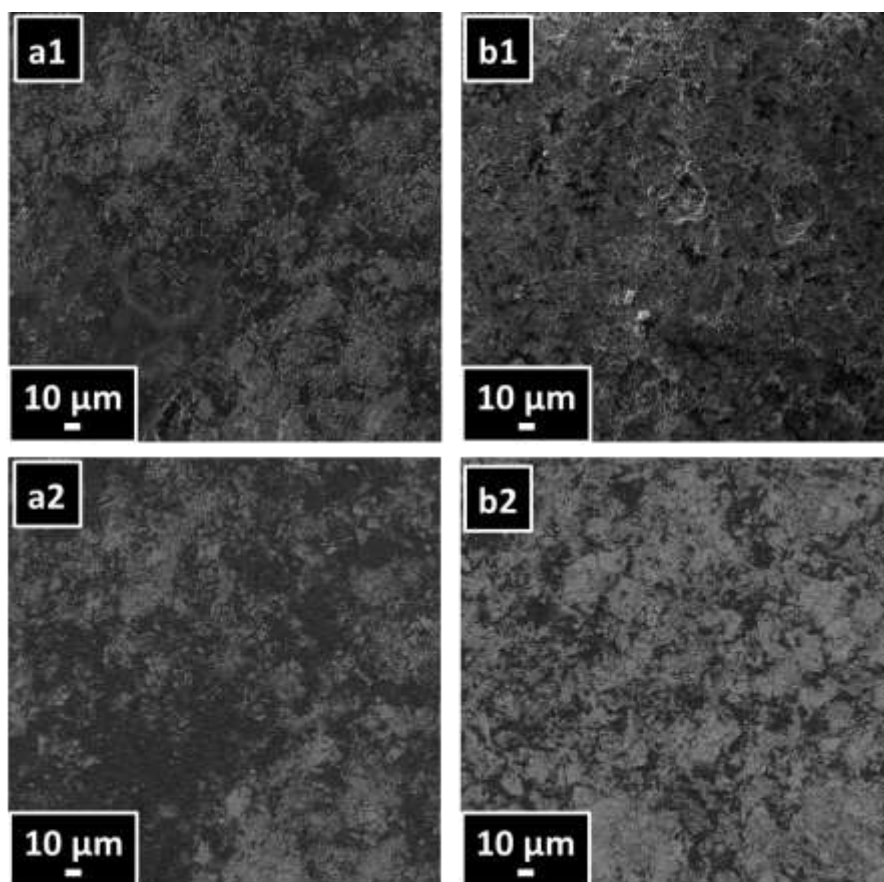
Figura 48 - Imagem de FEG-MEV para os compósitos de BZT08/92 (e) (30/70) e (f) (50/50), BZT 10/90 (g) (30/70) e (h) (50/50). Imagens de elétrons secundários (e1, f1, g1 e h1) e imagens de elétrons retroespalhados (e2, f2, g2 e h2).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

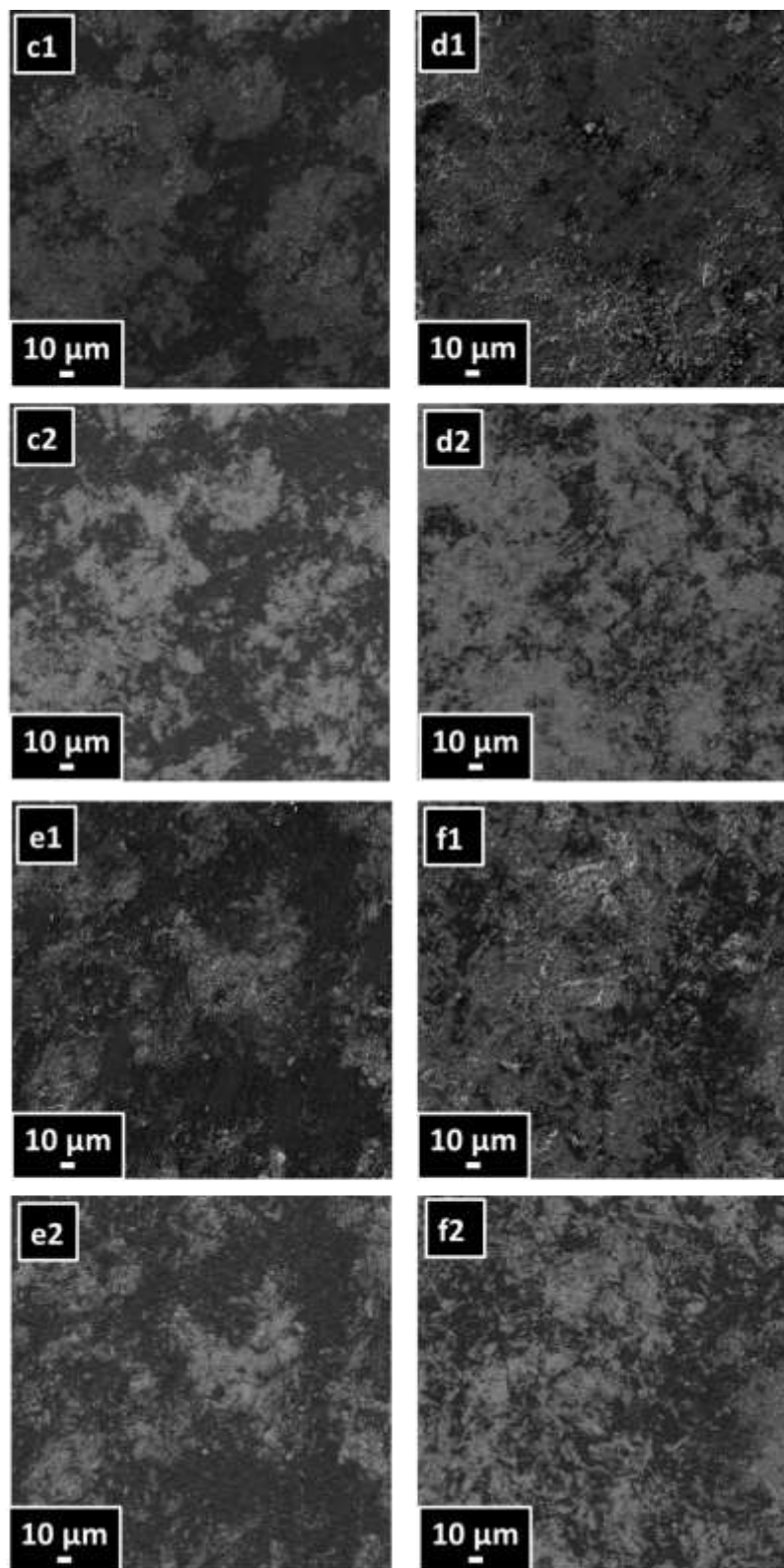
As Figuras 49, 50 e 51 ilustram as micrografias obtidas por FEG-MEV dos filmes espessos de BZT08/92 puro e dopados com íons Eu BZT08/92 (a) (30/70) e (b) (50/50), BZT08/92:Eu0,5 (c) (30/70) e (d) (50/50), BZT08/92:Eu1,0 (e) (30/70) e (f) (50/50), BZT08/92:Eu2,0 (g) (30/70) e (h) (50/50) e BZT08/92:Eu4,0 (i) (30/70) e (j) (50/50). Assim como nas Figuras 47 e 48, observaram-se regiões de aglomerados cerâmicos, para as duas concentrações de cerâmica na matriz polimérica, sendo que os compósitos com 50% de volume em cerâmica possuem, visivelmente, maiores quantidade de amostra cerâmica. Essas amostras que possuem maior grau de aglomeração, e, portanto, são mais conectadas, podem apresentar tanto a conectividade esperada 0-3 como a conectividade 3-3.

Figura 49 – Imagem de FEG-MEV para os compósitos de BZT08/92 puro, BZT08/92 (a) (30/70) e (b) (50/50), BZT08/92:Eu0,5. Imagens de elétrons secundários (a1 e b1) e imagens de elétrons retroespalhados (a2 e b2).



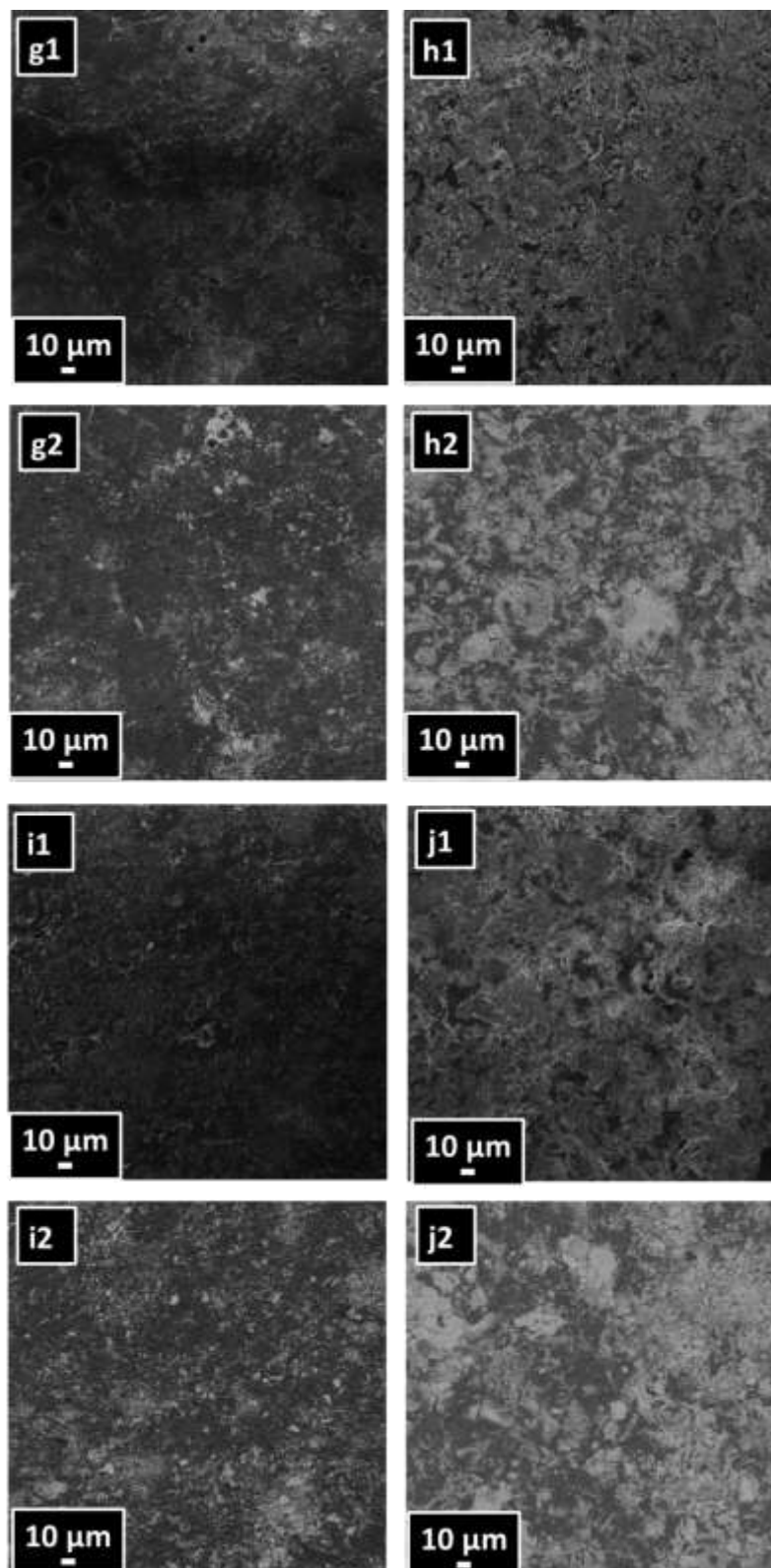
Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

Figura 50 - Imagem de FEG-MEV para os compósitos de BZT08/92 dopados com íons Eu, BZT08/92:Eu0,5 (c) (30/70) e (d) (50/50) e BZT08/92:Eu1,0 (e) (30/70) e (f) (50/50). Imagens de elétrons secundários (c1, d1, e1 e f1) e imagens de elétrons retroespalhados (c2, d2, e2 e f2).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

Figura 51 – Imagem de FEG-MEV para os compósitos de BZT08/92 dopados com íons Eu, BZT08/92:Eu_{2,0} (g) (30/70) e (h) (50/50) e BZT08/92:Eu_{4,0} (i) (30/70) e (j) (50/50). Imagens de elétrons secundários (g1, h1, i1 e j1) e imagens de elétrons retroespalhados (g2, h2, i2 e j2).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2013.

8.7 Conclusões Parciais

Compósitos contendo diferentes cerâmicas *perovskita* e o polímero PVDF em concentrações diferentes foram obtidos via método de prensagem a quente.

Observou-se um aumento dos valores de coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} com o aumento da substituição de íons Ti por Zr até a quantidade de 8,0% de Zr em BT. A partir dessa amostra (BZT08/92) o valor de d_{33} começou a diminuir, independente da concentração de cerâmica no PVDF. Houve um decréscimo nos valores de coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} e um aumento nos valores de condutividade para as amostras de compósitos constituídos pelas cerâmicas que apresentaram fase adicional de BaCO_3 . Observou-se que a presença de íons Eu substituindo Ba na rede *perovskita* estudada está contribuindo negativamente para a polarização do compósito.

No gráfico de fração de volume de cerâmica x Pr, verificou-se que houve um aumento nos valores de Pr decorrentes do aumento da concentração da cerâmica no compósito, atribuímos isso a uma melhora na polarização com o aumento da fração de material cerâmico no polímero. Os compósitos que apresentam maiores quantidades de BaCO_3 nas cerâmicas apresentaram piora na condutividade do polímero-matriz, e, portanto, diminuição no laço de histerese (menores valores de Pr). A influência de BaCO_3 nos compósitos, foi comprovada por análise de condutividade, histerese ferroelétrica e medidas de coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} de uma amostra contendo a fase secundária de BaCO_3 e da mesma amostra após um processo de lavagem para retirada dessa fase adicional. A presença do polímero PVDF influenciou positivamente nas emissões de fotoluminescência dos compósitos se comparadas com as análises de FL das cerâmicas puras

Dois sistemas de detecção de elétrons foram utilizados para analisar morfologicamente os compósitos formados, com foco principalmente no estudo em relação à distribuição da cerâmica no polímero. A concentração de cerâmica foi maior nas amostras que contem 50%vol. de cerâmica e isso resultou em uma maior condutividade dessas amostras, e, maiores valores de d_{33} . Quando o volume de cerâmica aumenta no compósito, a distância entre suas partículas diminui, de forma que ocorra certo grau de contato entre partícula-partícula. Nestas condições, em

certas regiões do compósito pode ocorrer conectividade 3-3, sendo as propriedades piezoelétricas resultantes diferentes daquelas encontradas para compósitos 0-3.

9 CONCLUSÕES

Materiais compósitos contendo 30%vol. e 50% vol. de diferentes cerâmicas *perovskitas* foram obtidas via MPP, e, foram formados utilizando-se do método de prensagem a quente, adicionando 70%vol. e 50%vol. do polímero PVDF. O propósito desse trabalho de obter um material inteligente, ou seja, que possui uma ou mais propriedades que podem ser alteradas de forma controlada por intermédio de estímulos externos foi alcançado. Os materiais obtidos apresentaram as duas propriedade de interesse para se obter um compósito multifuncional. Os compósitos de BT (30/70) e (50/50), BZT05/95 (30/70) e (50/50), BZT08/92 (30/70) e (50/50), BZT08/92:Eu_{0,5} (30/70) e (50/50), BZT08/92:Eu_{1,0} (30/70) e (50/50), BZT08/92:Eu_{2,0} (30/70) e (50/50), BZT08/92:Eu_{4,0} (30/70) e (50/50) e BZT10/90 (30/70) e (50/50) possuem tanto a propriedade luminescente, quanto a de piezoeletricidade. Os compósitos sem dopagem que contêm 50%vol. de cerâmica e 50%vol. de PVDF apresentaram os maiores valores de coeficiente piezoelétrico d_{33} , sendo que o compósito BZT08/92 (50/50) apresentou o maior. E, entre os compósitos que possuem terra rara, as amostras de BZT08/92:Eu_{1,0} (50/50) e BZT08/92:Eu_{2,0} (50/50) obtiveram os maiores valores. A maior intensidade de emissão fotoluminescente de banda larga das amostras sem terra rara foi encontrada no compósito BZT10/90, seguida da amostra BZT08/92 nas duas concentrações de cerâmica/polímero estudadas. Para os compósitos dopados com Eu, a maior intensidade de emissão fotoluminescente de banda larga e de íons Eu foi encontrada nas amostras de BZT08/92 (30/70) e (50/50).

PERSPECTIVAS FUTURAS

Os compósitos obtidos são promissores para futuras aplicações. Portanto, a análise de frequência, teste e sintonia desses materiais com potencial aplicação como transdutores ultrassônicos, sonotrodos e dispositivos correlacionados complementa este estudo e viabiliza a produção e comercialização dos mesmos. Estudos acerca de portadores de carga, empregando impedância também é um passo interessante para melhor conhecimento desses materiais obtidos.

Em relação à síntese dos compósitos, para um projeto de trabalho futuro, há a possibilidade de realização de estudos relacionados à diminuição de fase secundária de carbonato de bário, para obtenção de maiores valores do coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} e, também, incorporação de uma fase condutora, como a polianilina, para maior controle de condutividade das amostras.

REFERÊNCIAS

- 1 ZHANG, J. et al. Microwave and infrared dielectric response of tunable $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ceramics. **Acta Materialia**, v. 57, n. 15, p. 4491-4499, 2009.
- 2 DAVIES, P. K. et al. Crystal chemistry of complex perovskites: new cation-ordered dielectric oxides. **Annual Review of Materials Research**, v. 38, p. 369-401, 2008.
- 3 ANTON, S. R.; SODANO, H. A. A review of power harvesting using piezoelectric materials (2003-2006). **Smart Materials & Structures**, v. 16, n. 3, p. R1-R21, 2007.
- 4 HU, Y. et al. A nanogenerator for energy harvesting from a rotating tire and its application as a self-powered pressure/speed sensor. **Advanced Materials**, v. 23, n. 35, p. 4068-4071, 2011.
- 5 WHITE, J. R. et al. Piezoelectric paint: ceramic-polymer composites for vibration sensors. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 9, p. 3105-3114, 2004.
- 6 SAKAMOTO, W. K. et al. PTCa/PEEK composite acoustic emission sensors. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 13, n. 5, p. 1177-1182, 2006.
- 7 JOSEPH, N. et al. Effect of silver incorporation into PVDF-barium titanate composites for EMI shielding applications. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 4, p. 1681-1687, 2013.
- 8 KEISCH, B. Dating works of art through their natural radioactivity - improvements and applications. **Science**, v. 160, n. 3826, p. 413-417, 1968.
- 9 CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. New York: John Wiley & Sons. 2008. p. 832.
- 10 KLABUNDE, K. J.; RICHARDS, R. M. **Nanoscale materials in chemistry**. New Jersey: John Wiley & Sons. 2009. p. 804.
- 11 SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica**. Porto Alegre: Bookman, 2003. v. 2, 818 p.
- 12 CAVALCANTE, L. S. et al. Intense violet-blue photoluminescence in BaZrO_3 powders: a theoretical and experimental investigation of structural order-disorder. **Optics Communications**, v. 281, n. 14, p. 3715-3720, 2008.
- 13 FIGUEIREIDO, A. T. **Influência da ordem-desordem estrutural na fotoluminescência do $\text{CaTiO}_3\text{:Sm}$** . 2007. 96 f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

14 LIMA, R. C. et al. Toward an understanding of intermediate- and short-range defects in ZnO single crystals. A combined experimental and theoretical study. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, p. 8970-8978, 2008.

15 MILANEZ, J. **Estrutura e propriedade luminescente da solução sólida de titanato de chumbo, estrôncio e cálcio**. 2007. 93 f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

16 GALASSO, F. S. **Structure, properties and preparation of perovskite type compounds**. London: Pergamon Press, 1969. v. 1, 207 p.

17 LINES, M. E.; GLASS, A. M. **Principles and applications of ferroelectrics and related materials**. Oxford: Clarendon Press, 1977. v. 1, 680 p.

18 PINHEIRO, C. D. et al. The role of defect states in the creation of photoluminescence in SrTiO₃. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 77, n. 1, p. 81-85, 2003.

19 PONTES, F. M. et al. The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in CaTiO₃. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 1, p. 227-233, 2003.

20 LANCIOTTI, F. et al. Amorphization and grain size effect on milled PbTiO₃ studied by Raman scattering and visible photoluminescence emission. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 74, n. 6, p. 787-789, 2002.

21 NOHEDA, B. et al. Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: the structure of PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃. **Physical Review B**, v. 61, n. 13, p. 8687-8695, 2000.

22 PARKER, L. H.; TASCH, A. F. Ferroelectric materials for 64 Mb and 256 Mb drums. **IEEE Circuits and Devices Magazine**, v. 6, n. 1, p. 17-26, 1990.

23 LIN, P. T. et al. Two-dimensional ferroelectric photonic crystal waveguides: simulation, fabrication, and optical characterization. **Journal of Lightwave Technology**, v. 27, n. 19, p. 4330-4337, 2009.

24 ELISSALDE, C. et al. Dielectric reinvestigation of a related BaTiO₃ ceramic sintered with the aid of CaF₂, 4LiF. **Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie II Fascicule B: Mecanique Physique Chimie Astronomie**, v. 324, n. 7, p. 467-473, 1997.

25 WANG, X. H. et al. The grain size effect on dielectric properties of BaTiO₃ based ceramics. **Materials Science and Engineering B: Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 99, n. 1/3, p. 199-202, 2003.

26 ARLT, G. et al. Dielectric-properties of fine-grained barium-titanate ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 58, n. 4, p. 1619-1625, 1985.

- 27 CHEN, W. P. et al. A strong correlation of crystal structure and Curie point of barium titanate ceramics with Ba/Ti ratio of precursor composition. **Physica B: Condensed Matter**, v. 403, n. 4, p. 660-663, 2008.
- 28 ERB, A. et al. BaZrO₃ - the solution for the crucible corrosion problem during the single-crystal growth of high-T_C superconductors ReBa₂Cu₃O_{7-Delta} Re=Y, Pr. **Physica C**, v. 245, n. 3/4, p. 245-251, 1995.
- 29 LIANG, R. X. et al. Growth of high quality YBCO single crystals using BaZrO₃ crucibles. **Physica C**, v. 304, n. 1/2, p. 105-111, 1998.
- 30 TAO, S.; IRVINE, J. T. S. Conductivity studies of dense yttrium-doped BaZrO₃ sintered at 1325 degrees C. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n. 12, p. 3493-3503, 2007.
- 31 VIVIANI, M. et al. Barium perovskites as humidity sensing materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 10/11, p. 1981-1984, 2001.
- 32 SEBASTIAN, M. T. **Dielectric materials for wireless communication**. Amsterdam: Elsevier, 2008. v. 1, 689 p.
- 33 REANEY, I. M.; IDDLES, D. Microwave dielectric ceramics for resonators and filters in mobile phone networks. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 7, p. 2063-2072, 2006.
- 34 TEIXEIRA, G. F. **Otimização das propriedades fotoluminescentes de nanoestruturas preparadas via síntese hidrotérmica assistida por microondas**. 2012. 85 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.
- 35 YU, Z. et al. Dielectric properties of Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ solid solutions. **Materials Letters**, v. 61, n. 2, p. 326-329, 2007.
- 36 QI, J. Q. et al. Dielectric properties of barium zirconate titanate (BZT) ceramics tailored by different donors for high voltage applications. **Solid State Sciences**, v. 14, n. 10, p. 1520-1524, 2012.
- 37 JUPHUNTHONG, P. et al. Phase formation and electrical properties of Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ ceramics synthesized through a novel combustion technique. **Ceramics International**, v. 39, p. S415-S419, 2013.
- 38 JHA, P. A.; JHA, A. K. Effect of sintering temperature on the grain growth and electrical properties of barium zirconate titanate ferroelectric ceramics. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 24, n. 5, p. 1511-1518, 2013.
- 39 KUANG, S. J. et al. Influence of Zr dopant on the dielectric properties and Curie temperatures of Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (0 ≤ x ≤ 0.12) ceramics. **Scripta Materialia**, v. 61, n. 1, p. 68-71, 2009.

- 40 HENNINGS, D. et al. Diffuse ferroelectric phase-transitions in $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 65, n. 11, p. 539-544, 1982.
- 41 RAVEZ, J.; SIMON, A. Temperature and frequency dielectric response of ferroelectric ceramics with composition $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$. **European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry**, v. 34, n. 11, p. 1199-1209, 1997.
- 42 ANICETE-SANTOS, M. et al. The role of structural order-disorder for visible intense photoluminescence in the $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ thin films. **Chemical Physics**, v. 316, n. 1/3, p. 260-266, 2005.
- 43 MACARIO, L. R. **Efeito das terras raras nas propriedades ópticas do BaMO_3 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}$)**. 2010. 84 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.
- 44 CAVALCANTE, L. S. **Ordem-desordem: uma avaliação estrutural de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$** . 2009. 132 f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- 45 VOLANTI, D. P. **Estudo do grau de ordem-desordem no $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ pela influência do íon Eu^{3+} e tratamento térmico por microondas**. 2007. 74 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
- 46 BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. Berlin: Springer, 1994.
- 47 BASSET, D. C. (Ed.). **Developments in crystalline polymers - 1**. London: Applied Science Publishers, 1982. v. 1, p. 195-273.
- 48 MALMONGE, L. F. **Caracterização estrutural e elétrica do poli(fluoreto de vinilideno) para aplicação em transdutores**. 1989. 74 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Física e Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.
- 49 BACHMANN, M. A.; LANDO, J. B. A Reexamination of the crystal-structure of phase-Ii of poly(vinylidene fluoride). **Macromolecules**, v. 14, n. 1, p. 40-46, 1981.
- 50 SONG, D. D. et al. Formation of beta-phase microcrystals from the melt of Pvf2-Pmma blends induced by quenching. **Journal of Materials Science**, v. 25, n. 1A, p. 57-64, 1990.
- 51 CARBECK, J. D.; RUTLEDGE, G. C. A method for studying conformational relaxations by molecular simulation: conformational defects in alpha-phase poly(vinylidene fluoride). **Macromolecules**, v. 29, n. 15, p. 5190-5199, 1996.
- 52 TRESSLER, J. F. et al. Functional composites for sensors, actuators and transducers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 30, n. 4, p. 477-482, 1999.
- 53 CLEGG, W. W. et al. The preparation of piezoceramic-polymer thick films and their application as micromechanical actuators. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 58, n. 3, p. 173-177, 1997.

- 54 SAKAMOTO, W. K. et al. Ferroelectric ceramic/polymer composite for measuring X-ray intensity in the ortovoltage range. **IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics**, v. 1/2, p. 273-275, 2007.
- 55 ARBATTI, M. et al. Ceramic-polymer composites with high dielectric constant. **Advanced Materials**, v. 19, n. 10, p. 1369-1372, 2007.
- 56 DIAS, C. J. et al. Recent advances in ceramic-polymer composite electrets. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 11, n. 1, p. 35-40, 2004.
- 57 BANERJEE, S.; COOK-CHENNAULT, K. A. An investigation into the influence of electrically conductive particle size on electromechanical coupling and effective dielectric strain coefficients in three phase composite piezoelectric polymers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 9, p.1612-1619, 2012.
- 58 ESTEVAM, G. P. **Preparo, caracterização e aplicação de compósito PTCa (Titanato de Chumbo modificado com cálcio)/PEEK (poliéter éter cetona) como sensor de radiação**. 2008. 146 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2008.
- 59 FUZARI, G. D. C. **Propriedades piezo, piroelétrica e dielétrica de compósitos cerâmica ferroelétrica/polímero dopados com polianilina**. 2011. 111 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2011.
- 60 VALIYANEERILAKKAL, U.; VARGHESE, S. Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)/barium titanate nanocomposite for ferroelectric nonvolatile memory devices. **Aip Advances**, v. 3, n. 4, p. 042131/1-042131/5, 2013.
- 61 FUZARI, G. C. et al. Effect of controlled conductivity on thermal sensing property of 0-3 pyroelectric composite. **Smart Materials and Structures**, v. 22, n. 2, p. 025015/1-022015/7, 2013.
- 62 HEYWANG, W. L. K.; WERSING, W. **Piezoelectricity: evolution and future of a technology**. Berlin: Springer, 2008. 493 p.
- 63 PAES, C. **Transições de fases estruturais do sistema PZT, estudados por espectroscopia no infravermelho**. 2006. 74 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.
- 64 TANDON, R. P. Particle size dependence of piezoelectric and acoustical response of a composite hydrophone. **Ferroelectrics**, v. 156, n. 1, p. 61-66, 1994.
- 65 ZHENG, H. et al. Effects of octahedral tilting on the piezoelectric properties of strontium/barium/niobium-doped soft lead zirconate titanate ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 9, p. 2337-2344, 2002.

66 TIAN, H. Y. et al. Preparation and characterization of hafnium doped barium titanate ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 431, n. 1/2, p. 197-202, 2007.

67 MOURA, F. et al. Ferroelectric and dielectric properties of vanadium-doped $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 466, n. 1/2, p. L15-L18, 2008.

68 SPRAGUE ELECTRIC COMPANY (United States). M. P. Pechini. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US 3330697, 26 Aug. 1963, 11 July 1967.

69 FERRI, E. A. V. **Óxidos magnetoelétricos de Bi^{3+} e Fe^{3+} preparados pelo método sol-gel**. 2007. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.

70 KAKIHANA, M. et al. Polymerized complex route to the synthesis of pure SrTiO_3 at reduced temperatures: implication for formation of Sr-Ti heterometallic citric acid complex. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 12, n. 2, p. 95-109, 1998.

71 SILVA, R. S. **Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0,30$) sinterizadas a laser**. 2006. 176 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

72 BOUQUET, V. et al. Epitaxially grown LiNbO_3 thin films by polymeric precursor method. **Journal of Materials Research**, v. 15, n. 11, p. 2446-2453, 2000.

73 JESUS, F. A. A. **Desenvolvimento de detectores cerâmicos nanoestruturados de germanato de bismuto**. 2007. 94 f. Tese (Doutorado em Química) - Núcleo de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, 2007.

74 DE LUCENA, P. R. et al. Synthesis by the polymeric precursor method and characterization of undoped and Sn, Cr and V-doped ZrTiO_4 . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 397, n. 1/2, p. 255-259, 2005.

75 XU, Y. B. et al. Polymeric precursor synthesis of $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$. **Materials Chemistry and Physics**, v. 90, n. 2/3, p. 333-338, 2005.

76 KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 72, n. 7, p. 1427-1443, 1999.

77 DURAN, P. et al. Heating-rate effect on the BaTiO_3 formation by thermal decomposition of metal citrate polymeric precursors. **Solid State Ionics**, v. 141, p. 529-539, 2001.

78 CHO, W. S. Structural evolution and characterization of BaTiO_3 nanoparticles synthesized from polymeric precursor. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 59, n. 5, p. 659-666, 1998.

- 79 PORTO, S. L. et al. Synthesis of $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{WO}_4$ by the polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 79, n. 2, p. 401-406, 2005.
- 80 BAYTHOUN, M. S. G.; SALE, F. R. Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process. **Journal of Materials Science**, v. 17, n. 9, p. 2757-2769, 1982.
- 81 FAVARIM, H. R. **Síntese, caracterização elétrica e estrutural de cerâmicas ferroelétricas de composição $\text{Ba}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (R=Ca, Sr)**. 2010. 210 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- 82 BURNS, G.; DACOL, F. H. Lattice modes in ferroelectric perovskites. **Physical Review B**, v. 18, n. 10, p. 5750-5755, 1978.
- 83 ROHRER, G. S. **Structure and bonding in crystalline materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. 552 p.
- 84 KARAN, N. K. et al. Raman spectral studies of Zr^{4+} -rich $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($0.5 \leq x \leq 1.00$) phase diagram. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 40, n. 4, p. 370-375, 2009.
- 85 HAO, Y. et al. Sol-gel based synthesis of ultrafine tetragonal BaTiO_3 . **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 67, n. 1, p. 182-187, 2013.
- 86 FREY, M. H.; PAYNE, D. A. Grain-size effect on structure and phase transformations for barium titanate. **Physical Review B**, v. 54, n. 5, p. 3158-3168, 1996.
- 87 DOBAL, P. S. et al. Raman study of overlap of phase transitions in Zr-doped barium titanate ceramics. **Smart Structures and Materials 2001: Active Materials: Behavior and Mechanics**, v. 4333, p. 111-120. 2001.
- 88 XIE, S. et al. Microstructure and electrical properties of NaNbO_3 - BaTiO_3 lead-free piezoelectric ceramics. **Frontiers of Mechanical Engineering in China**, v. 4, p. 345 - 349, 2009.
- 89 LONGO, E. et al. Density functional theory calculation of the electronic structure of $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$: photoluminescent properties and structural disorder. **Physical Review B**, v. 69, p. 125115/1-125115/7, 2004.
- 90 LEITE, E. R. et al. 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, 2000.
- 91 ANDO, C. et al. Function of glycine during solid-state reaction toward well-crystallized fine particulate barium titanate. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 20, n. 9, p. 844-850, 2009.
- 92 WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.

- 93 CAVALCANTE, L. S. **Ordem-desordem**: uma avaliação estrutural do $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. 2009. 132 f. (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- 94 DU, Y. L. et al. Investigation of structural phase transition in polycrystalline SrTiO_3 thin films by Raman spectroscopy. **Solid State Communications**, v. 130, n. 9, p. 577-580, 2004.
- 95 PODOWITZ, S. R. et al. Effect of europium concentration on densification of transparent $\text{Eu:Y}_2\text{O}_3$ scintillator ceramics using hot pressing. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 1, p. 82-88, 2010.
- 96 SANCHES, A. O. **Obtenção e caracterização elétrica e morfológica de compósitos de borracha natural com PZT**. 2012. 134 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2012.
- 97 DELGADO-DEL-TORO, A. et al. Influence of the type of rare-earth cation on electrical properties of $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ceramics. **Revista Cubana de Química**, v. 23, n. 1, p. 9, 2011.
- 98 POGREB, R. et al. Luminescence and absorption spectra of Eu-complex-doped PVDF film: influence of controlled stretch. **Optical Components and Materials III**, v. 6116, n. 61, p. p. 61160E/1-61160E/8, 2006.