

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO DE PÓS CERÂMICOS DE PbTiO_3 UTILIZANDO-SE O
MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

ELAINE CRISTINA PARIS*

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do título de
Mestre em Química, na área de Físico-
Química.

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo

*Bolsista FAPESP (Proc. N° 98/12468-5)

São Carlos - SP
2000

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

P232ep

Paris, Elaine Cristina.

Estudo de pós cerâmicos de PbTiO_3 utilizando-se o método dos precursores poliméricos / Elaine Cristina Paris. - São Carlos : UFSCar, 2004.
90 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2000.

1. Físico-química. 2. Titanato de chumbo. 3. Método dos precursores poliméricos. 4. Pó de cerâmica – síntese. 5. Luminescência. I. Título.

CDD: 541.3 (20^a)

*Aos meus pais,
Lourdes e Angelo,
irmãos e sobrinhos.*

"Tanta gente anda de um lado para o outro levando vidas sem sentido. Parecem semi-adormecidas, mesmo quando ocupadas em coisas que julgam importantes. Isso acontece porque estão correndo atrás do objetivo errado. Só podemos dar sentido à vida dedicando-nos a nossos semelhantes e à comunidade e nos empenhando na criação de alguma coisa que tenha alcance e sentido."

Morrie Schwartz

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Elson Longo pela orientação e oportunidade. Ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite pelas discussões e ajuda na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Valmor Mastelaro pela caracterização por EXAFS/XANES.

Ao Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani pelos ensaios de espectroscopia Raman.

Ao Carlos Davidson e Fabrício pelos cálculos teóricos.

À Maria Inês pelos ensaios de difração de raios X e pela sua imensa amizade.

À Ingrid por tudo que fez e ainda tem feito por mim.

Ao Danilo, José Hilton, José Wilson, Sérgio Cava e Marcelo Moizinho pela ajuda sempre que necessária.

Aos técnicos João e Chiquinho pela sempre pronta disposição.

À Márcia e Fabíola pela amizade desde a iniciação científica.

A todo o grupo do LIEC.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, SP, por disponibilizar os equipamentos para as caracterizações de EXAFS/XANES e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

LISTA DE ABREVIATURAS

BET	Brunauer, Emmett e Teller
c/a	Constante de tetragonalidade
DOS	Densidade de estados eletrônicos
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria de varredura diferencial
E_g	Energia da banda <i>gap</i>
EXAFS	<i>Extended X-Ray Absorption Fine Structure</i>
FTIR	Espectrofotometria na região do infravermelho com transformada de Fourier
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PT	Titanato de chumbo (PbTiO_3)
PZT	Titanato zirconato de chumbo, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$
SAED	Difração de elétrons por área selecionada
T_c	Temperatura de Curie
TGA	Análise termogravimétrica
XANES	<i>X-Ray Absorption Near Edge Structure</i>

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Reagentes utilizados na obtenção dos pós de PT.....	17
Tabela 4.1 - Valores de fator de tetragonalidade (c/a) para os tratamentos térmicos realizados.....	33
Tabela 4.2 - Resultados de ajuste para a primeira camada de coordenação do átomo Ti, em que N é o número de coordenação do oxigênio, R o comprimento de ligação, s é o fator de Debye Waller ao redor do átomo de Ti e E a energia de mudança de fase.....	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Piezeletricidade e seus subgrupos considerando-se as relações de simetria.	3
Figura 1.2 - Representação esquemática de uma estrutura perovisquita cúbica ideal.....	4
Figura 1.3 - Reações envolvidas no método Pechini.....	8
Figura 1.4 - Representação esquemática da obtenção de um óxido metálico, utilizando-se o método dos precursores poliméricos.....	9
Figura 1.5 - Processo de excitação e emissão para um material hipotético.....	11
Figura 1.6 - Representação esquemática dos níveis de energia gerados por impurezas doadoras e aceptoras em um material semiconductor. Eg é a energia da banda <i>gap</i>	13
Figura 1.7 - Processos de recombinação do par elétron-buraco através da banda <i>gap</i> de um semiconductor.....	14
Figura 3.1 - Representação esquemática do procedimento para obtenção dos pós de PT pelo método Pechini.....	18
Figura 3.2 - <i>Cluster</i> do Pb_4TiO_6 hexacoordenado.	25
Figura 4.1 - Difractogramas de raios X do precursor pré-calcinado submetido ao tratamento térmico entre 300 e 600 C por 1 hora.....	26
Figura 4.2 - Difractogramas de raios X do precursor pré-calcinado submetido ao tratamento térmico entre 300 e 600°C por 2 horas.....	27
Figura 4.3 - Espectros na região do infravermelho dos pós calcinados entre 300 e 600 C por 1 hora.	28
Figura 4.4 - Variação do volume da cela unitária com a temperatura para os pós calcinados entre 300 e 600 C por 1 hora.....	29
Figura 4.5 - Difractogramas de raios X do precursor pré-calcinado submetido ao tratamento térmico a 300 C por 10 horas e a 450 e 550 C por 8 horas.....	30
Figura 4.6 - Espectros Raman referentes aos pós calcinados a 300 C por 10 horas e a 450 e 550 C por 8 horas.....	31

Figura 4.7 - Difractogramas de raios X referentes a: (a) precursor pré-calcinado amorfo; (b) precursor pré-calcinado e submetido à calcinação a 300 C por 10 horas; (c) precursor pré-calcinado e submetido à calcinação a 300 C por 10 horas e a 450 C por 8 horas.....	32
Figura 4.8 - Espectros Raman referente a: (a) precursor pré-calcinado e submetido à calcinação a 300 C por 10 horas; (b) precursor pré-calcinado e submetido à calcinação a 300 C por 10 horas e a 450 C por 8 horas.....	33
Figura 4.9 - Curva referente à análise termogravimétrica e sua derivada para o precursor amorfo.....	34
Figura 4.10 - Curva obtida por DSC referente ao precursor amorfo.	35
Figura 4.11 - Curva obtida por dilatometria e sua derivada para o precursor amorfo... ..	36
Figura 4.12 - Difractogramas de raios X referentes ao precursor amorfo calcinado entre 200 e 600 C por 5 minutos.....	37
Figura 4.13 - Espectros Raman referentes ao precursor amorfo calcinado a 473, 502 e 600 C por 5 minutos.....	38
Figura 4.14 - Espectros na região do infravermelho referentes ao precursor amorfo calcinado de 200 a 600 C por 5 minutos.	39
Figura 4.15 - Variação da área superficial com a temperatura referente às amostras calcinadas a 473, 502 e 600 C, por 5 minutos, a partir do precursor amorfo.....	40
Figura 4.16 - Variação do tamanho de cristalito com a temperatura referente às amostras calcinadas a 473, 502 e 600 C, por 5 minutos, a partir do precursor amorfo.....	40
Figura 4.17 - Difractogramas referentes ao precursor amorfo calcinado a 444 C por tempos que variaram entre 5 e 960 minutos.....	42
Figura 4.18 - Espectros Raman referentes ao precursor amorfo calcinado a 444 C entre 5 e 960 minutos.....	43
Figura 4.19 - Micrografia obtida por HRTEM referente ao precursor amorfo calcinado a 444 C por 5 minutos.....	44

Figura 4.20 - Micrografias obtidas por HRTEM referentes ao precursor amorfo calcinado a 444 C por 20 minutos. (a) Imagem de HRTEM com baixo aumento, (b) imagem de HRTEM altamente ampliada e (c) padrão de difração. As setas indicam partículas nanocristalinas.....	46
Figura 4.21 - Micrografias obtidas por MEV referentes ao precursor amorfo calcinado a 444 C por: (a) 60 minutos e (b) 240 minutos.....	47
Figura 4.22 - Espectro XANES das amostras de $PbTiO_3$ cristalina e amorfa.....	49
Figura 4.23 - Magnitude da transformada de Fourier dos compostos de $PbTiO_3$ cristalino e amorfo.....	50
Figura 4.24 - Comparação entre as curvas teóricas e experimentais para as amostras: (a) cristalina (PT tetragonal) e (b) amorfa.	52
Figura 4.25 – Modelo esquemático atribuído ao processo de cristalização do PT: (a) aproximação dos átomos de Pb da estrutura pentacoordenada; (b) aproximação dos átomos de Pb da estrutura hexacoordenada e (c) formação da estrutura cúbica.....	53
Figura 4.26 - Difrátogramas referentes ao precursor amorfo calcinado a 300 C por 4 e 6 horas em fluxo de oxigênio.....	54
Figura 4.27 - Espectros na região do infravermelho referentes ao precursor amorfo calcinado a 300 C por 4 e 6 horas em fluxo de oxigênio.....	55
Figura 4.28 - Curvas obtidas por DSC referentes ao precursor amorfo calcinado a 300 C por 4 e 6 horas.....	56
Figura 4.29 - Micrografias obtidas por HRTEM para o precursor amorfo calcinado a 300 C por 6 horas em fluxo de O_2 : (a) Pó amorfo com o padrão de difração de elétrons; (b) formação de núcleos de cristalização sob o feixe de elétrons e (c) material cristalizado sob o feixe de elétrons.....	58
Figura 4.30 - Dependência espectral da reflectância para o precursor amorfo tratado termicamente entre 345 e 502 C.....	59
Figura 4.31 – Espectros de fotoluminescência do precursor amorfo tratado termicamente entre 345 e 502 C. Os picos observados para o PT cristalino são referentes ao espectro Raman típico deste material (Figura 4.13).....	60
Figura 4.32 - Espectros de fotoluminescência do precursor amorfo tratado termicamente a 300 C entre 4 e 10 horas em fluxo de oxigênio.....	61
Figura 4.33 - Espectro de fotoluminescência do precursor amorfo calcinado a 300 C por 10 horas.....	62

Figura 4.34 - Dependência espectral da reflectância para o precursor amorfo tratado termicamente a 300 C entre 4 e 10 horas em fluxo de oxigênio.....	63
Figura 4.35 - Espectro de fotoluminescência do precursor amorfo em função do comprimento de onda de excitação: (a) 458 nm, (b) 488 nm e (c) 514 nm.....	64
Figura 4.36 - Densidade de estados eletrônicos (DOS) ao redor da banda <i>gap</i> para os <i>clusters</i> estudados.....	65

RESUMO

NO ESTUDO DE PÓS CERÂMICOS DE PbTiO_3 (PT) UTILIZANDO-SE O MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS, foi preparada uma solução precursora de cátions metálicos, empregando-se ácido cítrico como agente quelante e etilenoglicol como agente esterificante e polimerizante. Esta solução, foi submetida ao tratamento térmico, à temperaturas ao redor de 300 C, para a pirólise do poliéster obtido. Os pós de PT cristalinos, foram obtidos a partir de precursores amorfos, variando-se as condições de calcinação como a temperatura, o tempo e a utilização ou não de fluxo de gases. A evolução do processo de cristalização do PT foi acompanhada por difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman e espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR). Verificou-se que o início da cristalização do PT ocorre a uma temperatura inferior à temperatura de Curie do material (~ 490 C). A partir de 400 C por uma hora de calcinação foi obtido PT cristalino e livre de fases secundárias. Observou-se que a formação da fase PT ocorre sem formação de fase intermediária de carbonato, que pode ser obtida na obtenção de perovisquitas pelo método dos precursores poliméricos. Verificou-se que não houve a formação de fase cristalina intermediária como pirocloro ou fluorita, sendo que só a fase PT cúbica foi encontrada como fase intermediária em alguns estágios de calcinação. Isto indica, que o método dos precursores poliméricos proporciona a homogeneidade dos íons em nível molecular, durante o processo de síntese. Para uma compreensão de como ocorre o processo de cristalização, foi realizada uma comparação entre pós amorfos e cristalinos por absorção de raios X, por intermédio de espectros EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) e XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*). Com isto, verificou-se que os pós amorfos apresentam uma estrutura à curta distância formada por titânio hexacoordenado por oxigênio coexistindo com titânio pentacoordenado. Foi detectada propriedade fotoluminescente para os pós amorfos à temperatura ambiente, em que se verificou por espectros de reflectância a presença de uma cauda e de bordas ópticas exponenciais características de semicondutores amorfos. Verificou-se que estas caudas e bordas são sensíveis à temperatura e ao tempo de calcinação. Com o aumento da cristalização do material, com a conseqüente ordenação da fase cristalina, esta propriedade luminescente

desaparece. Utilizando-se cálculos teóricos foi possível verificar que o pó amorfo, induz a formação de níveis eletrônicos na região da banda *gap* do material. Fato, que favorece a recombinação do par elétron-buraco, que possivelmente é o responsável pela fotoluminescência.

ABSTRACT

THE STUDY OF PbTiO_3 (PT) CERAMIC POWDERS USING THE POLYMERIC PRECURSOR METHOD was started by the preparation of a precursor solution of metallic cations. Citric acid was used as quelation agent and ethylene glycol as esterification and polymerization agent. This solution was submitted to thermal treatment at temperatures about 300°C for the pyrolysis of the obtained polyester. PT crystalline powders were obtained starting from amorphous precursors, varying the calcination conditions as the temperature, the time and the furnace atmosphere. The evolution of the crystallization process of the PT was accompanied by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and infrared spectroscopy (FTIR). It was verified that the beginning of the crystallization of the PT occurs at a temperature below the Curie temperature of the material ($\sim 490^\circ\text{C}$). Heat treatments for one hour at 400°C yields PT crystalline and free of secondary phases. It was observed that the formation of the PT phase takes place without the formation of an intermediary carbonate phase that can occur in perovskites obtained by the polymeric precursor method. It was verified that there was no formation of pyrochlore or fluorite intermediary crystalline phase, and the only intermediary phase found was cubic PT in some calcination stages. This indicates that the polymeric precursor method provides the homogenization of the ions at the molecular level, during the synthesis process. Aiming at a better understanding of the crystallization process, a comparison was performed between the amorphous and crystalline powders by means of X-ray absorption, using EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) and XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) spectra. It was thus verified that the amorphous powders present a short distance structure formed by sixfold oxygen titanium coordination coexisting with fivefold oxygen titanium coordination. Photoluminescent property at room temperature was detected in the amorphous powders. It was verified by reflectance spectra the presence of a tail and of optical exponential borders which are characteristic of amorphous semiconductors. It was also verified that these tail and borders are sensitive to the temperature and to the time of calcination. With the increase of the degree of crystallization of the material and the consequent ordering of the crystalline phase, this luminescent property disappears. By means of theoretical calculations it was

possible to verify that the amorphous powder induces electronic levels in the area of the band gap of the material. This fact favors the recombination of the electron-hole pair, which is possibly the responsible for the photoluminescence.

SUMÁRIO

1 - Introdução.....	1
1.1 - Materiais Cerâmicos.....	1
1.2 – Piezeletricidade.....	2
1.3 - Estrutura Perovisquita.....	4
1.4 - Titanato de Chumbo.....	5
1.5 - Métodos de Preparação.....	6
1.6 - Método Pechini.....	7
1.7 - Luminescência.....	10
1.7.1 - Aspectos Teóricos.....	10
1.7.2 - Materiais Luminescentes	14
2 - Objetivos.....	16
3 - Materiais e Métodos.....	17
3.1 - Preparo da Solução Precursora.....	17
3.2 - Etapas de Calcinação.....	19
3.2.1 - Primeira Etapa de Calcinação.....	19
3.2.2 - Segunda Etapa de Calcinação.....	19
3.2.3 - Terceira Etapa de Calcinação.....	19
3.2.4 - Quarta Etapa de Calcinação.....	20
3.3 - Técnicas de Caracterização.....	20
3.3.1 - Difração de Raios X.....	20
3.3.2 - Espectrofotometria no Infravermelho.....	21
3.3.3 - Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂	21
3.3.4 - Espectroscopia Raman.....	21
3.3.5 - Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC).....	22
3.3.6 - Dilatometria.....	22
3.3.7 - Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)..	22
3.3.8 - Microscopia Eletrônica de Varredura.....	23
3.3.9 - Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) e X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)	23
3.3.10 - Medidas de Reflectância Óptica.....	24
3.3.11 - Cálculos Teóricos.....	24

4 - Resultados e Discussão.....	26
4.1 - Primeira Etapa de Calcinação.....	26
4.2 - Segunda Etapa de Calcinação.....	30
4.3 - Terceira Etapa de Calcinação.....	34
4.4 - Quarta Etapa de Calcinação.....	54
4.5 - Propriedade Fotoluminescente.....	58
5 - Conclusões.....	66
6 - Referências Bibliográficas.....	68
7 - Anexos.....	74

1 - Introdução

1.1 - Materiais Cerâmicos

Material cerâmico é a denominação utilizada a todos os compostos sólidos inorgânicos, com exceção dos metais puros ou ligas metálicas. Esta definição inclui tijolos, cimentos, vidros, abrasivos, porcelanas, refratários, materiais magnéticos não metálicos, isolantes dielétricos e uma série de muitos outros produtos¹.

Os materiais cerâmicos podem ser cristalinos ou amorfos. Nestes materiais, os elétrons são compartilhados por ligações covalentes ou iônicas. O tipo de ligação que constitui cada material é diretamente responsável por suas propriedades. As ligações iônicas, conferem aos materiais cerâmicos uma estabilidade relativamente alta, fazendo com que estes, apresentem alta temperatura de fusão, superior à dos metais e materiais orgânicos. De maneira geral, estes materiais apresentam também, maior dureza e resistência à reações químicas. Os materiais cerâmicos são usualmente isolantes, mas em temperaturas elevadas, em virtude de maior energia térmica, conduzem eletricidade. Devido à ausência de elétrons livres, a maior parte dos materiais cerâmicos é transparente em seções delgadas e são mal condutores de calor². Em geral, os materiais cerâmicos podem ser divididos em dois grupos, os materiais cerâmicos tradicionais e os avançados.

Os materiais cerâmicos tradicionais, normalmente são obtidos a partir de três componentes básicos: argila, sílica e feldspato. Como exemplos nesta classe de materiais, podem ser citados os tijolos e as telhas, utilizados na indústria de construção e a porcelana elétrica, utilizada na indústria elétrica. Pelo contrário, os materiais cerâmicos avançados são formados por compostos puros ou quase puros. Entre os mais estudados estão os óxidos de elementos metálicos, os nitretos e os carbeto. Como exemplos da utilização de cerâmicas avançadas em tecnologias de ponta, destacam-se o carbeto de silício (SiC), utilizado em automóveis nas regiões sujeitas à alta temperatura de um motor experimental de turbina a gás e o óxido de alumínio (Al_2O_3) empregado na base de suporte de *chips* de circuitos integrados de um módulo de condução térmica³.

1.2 - Piezeletricidade⁴

Piezeletricidade é uma propriedade apresentada por um determinado grupo de materiais, que foi descoberta em 1880 por Jacques e Pierre Curie. Piezeletricidade é a geração de eletricidade como um resultado de uma tensão mecânica. Um entendimento do conceito de piezeletricidade em sólidos, começa com um entendimento da estrutura interna do material. Considerando-se um cristalito, este tem composição química definida e então, é formado por íons (átomos com carga positiva ou negativa) que ocupam posições específicas e repetitivas, construindo o retículo cristalino. A menor unidade de repetição do retículo é chamada cela primitiva. A existência ou não de piezeletricidade no cristal é determinada pela simetria específica da cela unitária.

Os elementos de simetria de uma unidade de cela são: um centro de simetria, eixos de rotação, planos de simetria e combinações destes.

Utilizando-se estes elementos de simetria, todos os cristais podem ser divididos em 32 classes ou grupos de pontos de simetria diferentes, como ilustra a Figura 1.1. Destas 32 classes, 21 não apresentam centro de simetria (uma condição necessária para piezeletricidade existir) e 20 destas são piezelétricas. Uma classe, embora faltando um centro de simetria, não é piezelétrica, devido à outra combinação de seus elementos de simetria. Com a falta de um centro de simetria, os íons positivos e negativos podem mover-se na rede, uns em relação aos outros (como um resultado da pressão) e produzir dipolos elétricos, isto é, polarização.

A Figura 1.1 ilustra que há 10 classes de cristais dentro de uma possibilidade de 20 que são designadas como piroelétricas. Este grupo de materiais possui a característica de ser permanentemente polarizado, dentro de um dado limite de temperatura. Não como as mais gerais classes piezelétricas, que produzem uma polarização sob pressão, os piroelétricos desenvolvem esta polarização espontaneamente e formam dipolos permanentes na estrutura. Esta polarização também muda com a temperatura, então, o termo piroeletricidade. Nestes materiais, ocorre uma variação do momento de dipolo total com a temperatura.

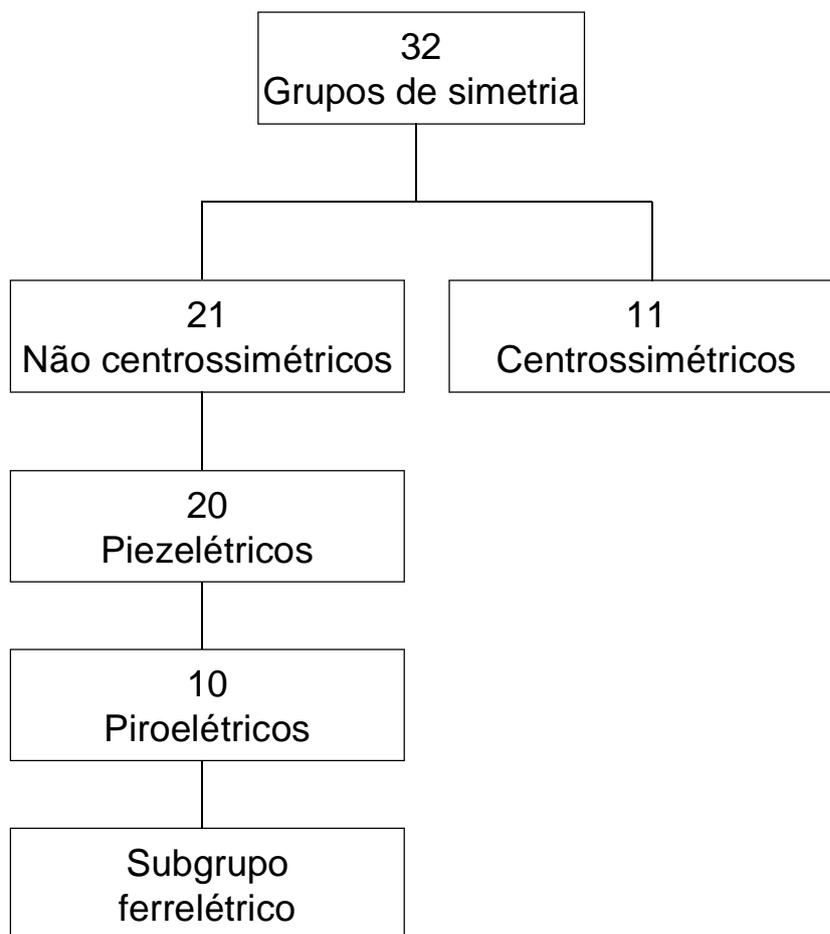


FIGURA 1.1 - Piezeletricidade e seus subgrupos considerando-se as relações de simetria.

Um subgrupo dos piroelétricos polarizados espontaneamente é uma categoria muito especial de materiais, conhecida como ferrelétricos. Similarmente aos piroelétricos, os materiais deste grupo, possuem dipolos espontâneos, entretanto, não como os piroelétricos, estes dipolos são reversíveis por um campo elétrico de alguma magnitude menor que a tensão de ruptura dielétrica do material. Sendo assim, as duas condições necessárias em um material para classificá-lo como um ferrelétrico são: (1) a existência de polarização espontânea e (2) uma reorientação resultante da polarização.

1.3 - Estrutura Perovisquita

As mais importantes cerâmicas piezelétricas apresentam estrutura tipo perovisquita. A família das perovisquitas inclui muitos titanatos utilizados em aplicações como cerâmicas eletro-eletrônicas, assim como o BaTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 e PbTiO_3 , além de zirconatos, como PbZrO_3 e BaZrO_3 e uma série de outros compostos. Não necessariamente o ânion de uma estrutura perovisquita precisa ser o oxigênio. São conhecidas perovisquitas formadas por fluoretos, cloretos, carbetos, nitretos, hidretos e sulfetos^{5,6}.

Os óxidos com estruturas perovisquitas, têm fórmula geral ABO_3 . De um modo geral, uma estrutura perovisquita pode ser ilustrada pela Figura 1.2. Os íons maiores A, ocupam as posições do vértice do cubo. Os íons menores B, ocupam as posições octaedrais no centro da cela. Todos os oxigênios estão localizados nas faces do cubo. Com isto, a estrutura resultante é formada por uma rede de octaédros de oxigênio ligados pelo vértice.

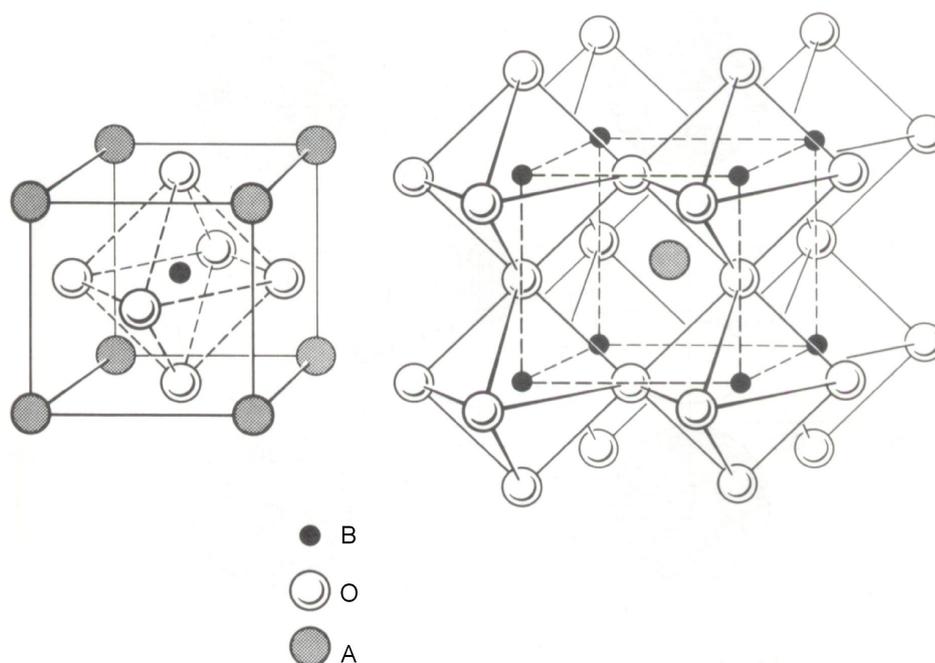


FIGURA 1.2 - Representação esquemática de uma estrutura perovisquita cúbica ideal⁵.

Não necessariamente, as perovisquitas devem ter fórmula estequiométrica $A^{2+}B^{4+}O_3$, como o $BaTiO_3$ e $PbZrO_3$. Composições mistas, com fórmula geral $A\zeta B_{1/3}^{2+} B_{2/3}^{5+} \xi O_3$ ou $A^{2+} \zeta B_{1/2}^{3+} B_{1/2}^{5+} \xi O_3$, também são possíveis, como em $Pb(Mg_{1/2}Nb_{2/3})O_3$ e $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ ⁵.

1.4 - Titanato de Chumbo

O material ferrelétrico titanato de chumbo, $PbTiO_3$ (PT), apresenta propriedades dielétricas, piroelétricas e piezoelétricas^{7,8}, que são de grande interesse científico e tecnológico. Devido a isto, o PT apresenta grande tendência para ser aplicado como piroelétrico estável e material piezelétrico para aplicações em altas temperaturas ou altas freqüências⁹, sendo utilizado como transdutor ultrassônico em aplicações médicas e sonares¹⁰.

SHIRANE e PEPINSKY et al.¹¹, por intermédio de estudos por difração de nêutrons determinaram que a estrutura cristalina do PT é tetragonal à temperatura ambiente. O PT é uma perovisquita que apresenta uma transição de fase cúbica (Pm3m) para tetragonal (P4mm) ao atingir a Temperatura de Curie, T_c (~ 490°C), em que este material passa de paraelétrico para ferrelétrico¹².

Na T_c a constante de tetragonalidade do PT (c/a) é igual a 1,01, mas a 20°C o PT exhibe uma forte distorção tetragonal, com valor de c/a igual a 1,06. O parâmetro de rede a , aumenta suavemente sobre aquecimento, enquanto o parâmetro c e conseqüentemente c/a diminuem. Na T_c os parâmetros de rede c e a mudam abruptamente e por isto, a estrutura torna-se cúbica. Desde que, o volume da unidade de cela diminui abruptamente, como um resultado desta transição, o coeficiente de expansão linear é negativo abaixo de T_c ¹³. Devido a esta grande anisotropia na fase tetragonal, a sinterização do PT em corpos cerâmicos é dificultada. Daí, quando a amostra é resfriada após a sinterização, o material é induzido a grandes tensões, durante a transição de fase cúbica para tetragonal. Estas tensões induzem micro e macrotrincas no corpo sinterizado e o material resultante é poroso, frágil e de difícil polarização¹⁴. Entretanto, com a adição de dopantes ao PT, como o lantânio por exemplo, é possível a obtenção de cerâmicas de PT densas e livres de trincas. Mas esta dopagem, altera as propriedades do

material como por exemplo, diminuindo o fator de tetragonalidade (c/a) e também a T_c do material¹⁵.

Na dopagem do PT com outros óxidos, pode-se obter uma série de materiais como $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) e $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PLZT), os quais apresentam uma potencial aplicação em sensores, capacitores e memórias não voláteis. Devido a isto, o PT é um forte candidato a estas aplicações^{13,22}. A síntese e a caracterização do PT, por diferentes métodos, nas formas de pó⁹, filmes finos^{17,18} e fibras¹⁹ tem recebido grande atenção. Entre os métodos de obtenção de pós de PT, destacam-se os métodos de reação no estado sólido²⁰ e os de síntese química. Considerando-se os métodos de síntese química, pode-se destacar a coprecipitação²¹, a síntese hidrotérmica^{22,23} e o método sol-gel^{24,25}.

1.5 - Métodos de Preparação

O método convencional de reação no estado sólido, também conhecido como mistura de óxidos, tem como procedimento básico, a mistura estequiométrica dos reagentes de partida e sua posterior homogeneização em um moinho. Este método geralmente fornece materiais com baixa homogeneidade a nível molecular, resultando em produtos finais com fases indesejáveis. Como a obtenção da fase desejada, depende do processo de difusão dos reagentes de partida, a mistura tem que ser submetida ao tratamento térmico a altas temperaturas. O PT tem sido obtido por este método, após tratamento térmico acima de 850 C^{26} e este fato, pode ocasionar alterações na estequiometria do material desejado, por passar da temperatura de volatilização do PbO .

A coprecipitação é baseada na precipitação simultânea de compostos metálicos, sob condições controladas de pH e temperatura. Este processo envolve a solubilização de um sólido geralmente em solução aquosa, formando íons em solução. Estes íons são então precipitados, objetivando-se que o processo ocorra em quantidades estequiométricas. A desvantagem deste método é que para que ocorra um controle da estequiometria e uma conseqüente obtenção do produto desejado, os compostos devem apresentar valores de constantes de solubilidade próximos.

A síntese hidrotérmica, consiste no tratamento térmico de soluções aquosas

ou suspensões de precursores, em que os pós cristalinos são obtidos no próprio tratamento hidrotérmico. A desvantagem deste método é que o tratamento hidrotérmico é realizado em pH controlado e à elevadas pressões, o que requer condições especiais de tratamento.

O método sol-gel, visa a obtenção de um gel ou uma resina polimérica, a partir de precursores orgânicos. Este método, proporciona a obtenção de materiais homogêneos, por utilizar um controle da estequiometria em nível atômico. Uma variação do método sol-gel é o método dos precursores poliméricos, que foi proposto por Pechini em sua patente no ano de 1967²⁷. Este método foi utilizado para sintetizar várias fases perovisquitas, assim como SrTiO_3 ^{28,29} e BaTiO_3 ^{30,31}. O método Pechini é melhor discutido a seguir.

1.6 - Método Pechini

O método dos precursores poliméricos ou método Pechini é baseado na quelação ou complexação de cátions por um ácido hidroxicarboxílico, como o ácido cítrico. O processo de quelação ocorre quando os sais e o ácido cítrico são misturados em solução aquosa (Figura 1.3a). A esta solução é adicionado um glicol, como etilenoglicol e a mesma é aquecida entre 90 a 100°C, para que ocorra a eliminação da água. A polimerização ocorre em aproximadamente 100°C, por intermédio de uma reação de esterificação entre o citrato do íon metálico e etilenoglicol (Figura 1.3b). Com isto, obtém-se um poliéster com íons metálicos homogeneamente distribuídos.

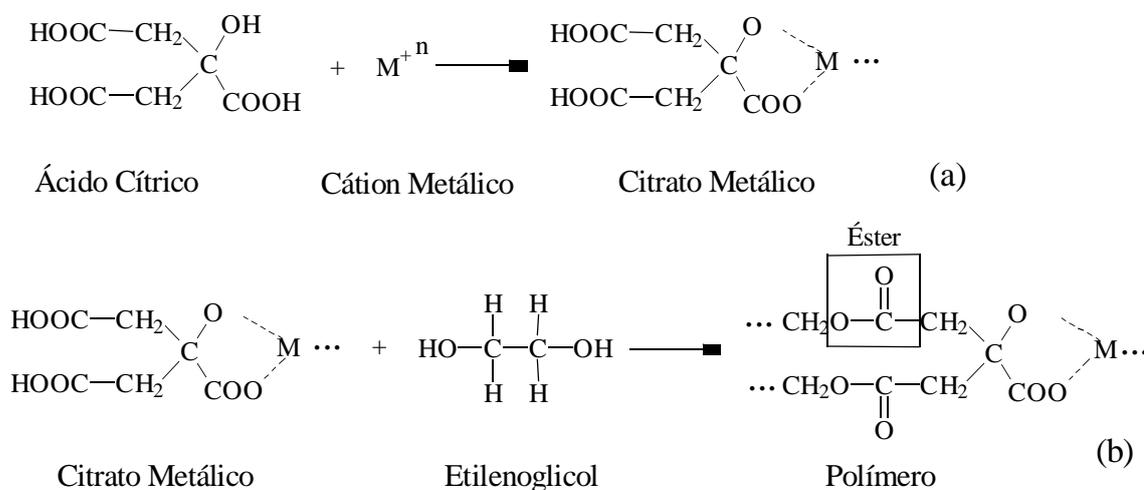


FIGURA 1.3 - Reações envolvidas no método Pechini³².

Após este estágio, o poliéster é tratado termicamente à temperaturas entre 300 e 400 C, para que ocorra sua pirólise, com a consequente eliminação de material orgânico e água. Durante esta etapa, pode ocorrer a formação de uma fase intermediária de um carbonato misto, que é dependente dos íons metálicos presentes no poliéster^{28,30}. Para a obtenção da fase inorgânica estequiométrica desejada, são realizados tratamentos térmicos posteriores, com temperaturas que variam dependendo dos íons metálicos presentes, para a eliminação do material orgânico residual e tornando possível então, a obtenção do óxido metálico desejado (Figura 1.4).

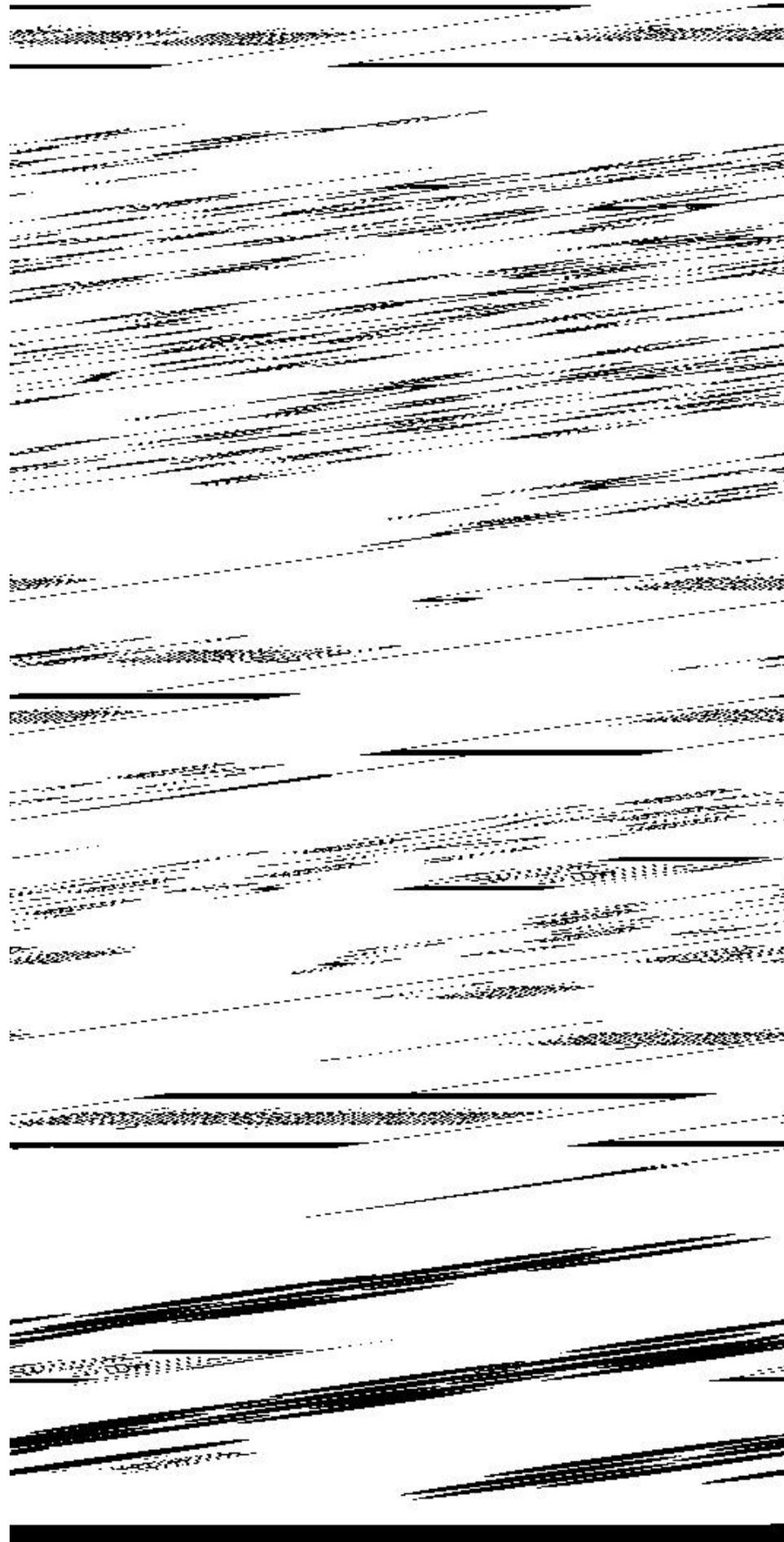


FIGURA 1.4 - Representação esquemática da obtenção de um óxido metálico, utilizando-se o método dos precursores poliméricos³³.

1.7 - Luminescência

1.7.1 - Aspectos Teóricos

Luminescência é o nome dado ao fenômeno relacionado à capacidade que algumas substâncias apresentam em converter certos tipos de energia em emissão de radiação eletromagnética, com um excesso de radiação térmica. A luminescência é observada para todas as fases da matéria, seja gasosa, líquida ou sólida, para ambos compostos orgânicos e inorgânicos. A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente, ocorre usualmente na região do visível, mas esta pode ocorrer também em outras regiões do espectro eletromagnético, assim como na ultravioleta ou na infravermelha³⁴.

O termo luminescência é utilizado como uma generalização do fenômeno. Há vários tipos de luminescência, que diferem entre si, pela energia utilizada para a excitação. A eletroluminescência é excitada por uma voltagem elétrica. A catodoluminescência por um feixe de elétrons de alta energia. A quimiluminescência pela energia de uma reação química. A termoluminescência não se refere à excitação térmica, mas sim à estimulação térmica de emissão luminescente a qual foi excitada por outro meio. A fotoluminescência é um resultado da absorção de fótons, utilizando-se uma radiação eletromagnética.

A fotoluminescência, inclui tanto a fluorescência como fosforescência. A fluorescência difere da fosforescência, no fato de que as transições de energia eletrônica responsáveis pela fluorescência não envolvem a mudança de *spin* eletrônico. Como consequência, a fluorescência tem tempo de vida curto, cessando quase que imediatamente (10^{-5} s). Em contraste, uma mudança de *spin* eletrônico, acompanha as emissões fosforescentes, a qual faz a radiação poder durar por um tempo facilmente detectável após o término da irradiação, freqüentemente vários segundos ou mais³⁵.

Na Figura 1.5, estão ilustrados os processos de excitação e de emissão para um material hipotético, com a representação esquemática dos níveis de energia. E_0 é o estado de energia fundamental e de E_1 a E_5 estão representados os estados de energia excitados. À baixas temperaturas e na ausência de uma energia de excitação só o nível E_0 é ocupado. Após a excitação, elétrons são ativados para o nível E_5 . Os intervalos de energia entre os níveis adjacentes de E_2 ao E_5 são

pequenos, enquanto que o intervalo entre E_2 e E_1 é grande. Se o intervalo entre um nível excitado e o mais próximo adjacente é pequeno, o material excitado tende a apresentar um decaimento não radiativo pela emissão de fóton, liberando energia na forma de calor. A radiação eletromagnética que é resultante de um decaimento radiativo de um nível eletrônico superior para o estado fundamental, pela emissão de um fóton, só ocorre quando o intervalo para o nível adjacente mais baixo está acima de um valor crítico. Quando o material da Figura 1.5, é excitado para o nível E_5 , este perde energia na forma de cascata do nível 5 ao 2. Como o intervalo dos níveis 2 e 1 está acima do valor crítico, então o material decai radiativamente do nível 2, emitindo um fóton alcançando o nível 1 ou 0. Se o material decai radiativamente para o nível 1, este então, decai não radiativamente através do pequeno intervalo para o estado fundamental³⁶.

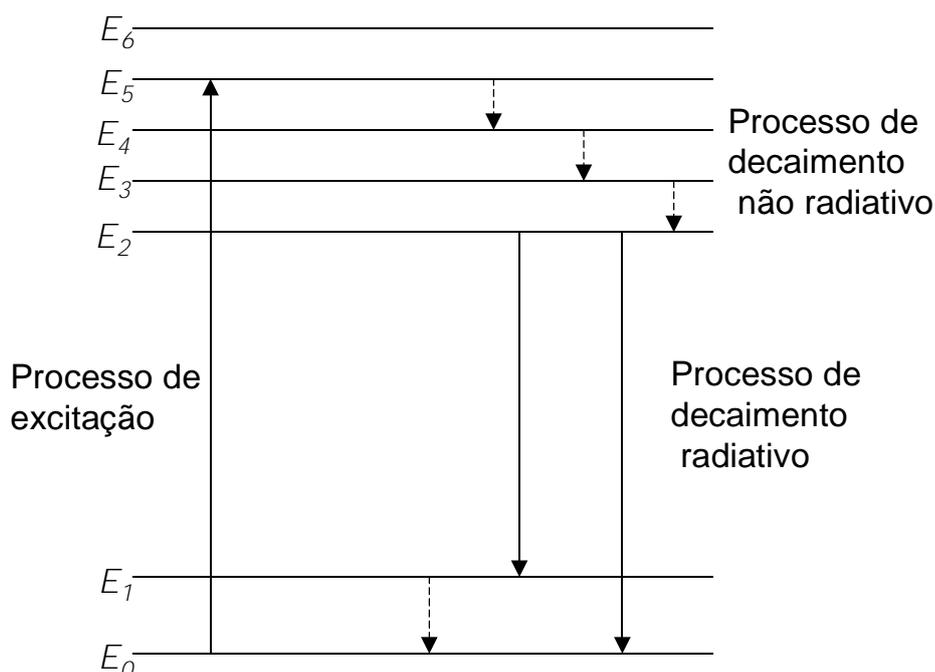


FIGURA 1.5 - Processo de excitação e emissão para um material hipotético.

A reirradiação após a excitação, não é instantânea, pois é retardada pelo período de permanência do elétron no nível de energia para o qual foi ativado. A reirradiação ocorre ao acaso e é proporcional ao número de elétrons ativados. Entretanto, a intensidade da luminescência, I_t para um certo tempo t , está relacionada com a intensidade inicial I_0 por intermédio da equação 1.1:

$$I_f = I_0 e^{-t/\bar{\tau}_e}, \quad (1.1)$$

em que, $\bar{\tau}_e$ é o tempo de relaxação médio para a reirradiação³⁷.

A luminescência na maioria dos sólidos inorgânicos, envolve impurezas ou defeitos estruturais, que são denominados ativadores. Estas imperfeições são de diversos tipos, atômicas e moleculares, nas quais as características dependem da natureza e estrutura da imperfeição e dos estados eletrônicos do sólido. Os estados eletrônicos devido às impurezas, envolvidos na luminescência estão relacionados com a estrutura de bandas do sólido³⁴. Sólidos semicondutores são caracterizados por uma banda de valência e uma banda de condução, separada um *gap* de energia. A luminescência ocorre pela excitação de elétrons para a banda de condução vazia, deixando buracos na banda de valência completamente preenchida. A emissão ocorre pela recombinação do par elétron-buraco. Esta recombinação, se dá devido à proximidade ou à presença de defeitos na estrutura cristalina³⁸.

As impurezas que ocasionam defeitos na estrutura cristalina de semicondutores podem ser divididas em três categorias: doadoras, aceptoras e isoeletrônicas. Doadoras são substâncias que podem doar um de seus elétrons para a banda de condução de um semicondutor. A energia necessária para esta transição eletrônica é denominada E_D e está representada esquematicamente na Figura 1.6. Se as impurezas presentes são capazes de retirar um elétron da banda de valência de um semicondutor e deixar um buraco na mesma, são denominadas aceptoras. A energia necessária para a remoção deste elétron é denominada E_A e está ilustrada na Figura 1.6. Impurezas isoeletrônicas são substâncias que não contribuem para a condutividade elétrica de um semicondutor, mas estas substâncias podem influenciar nas propriedades luminescentes do material atuando como centros de recombinação de elétrons excitados e buracos³⁶.

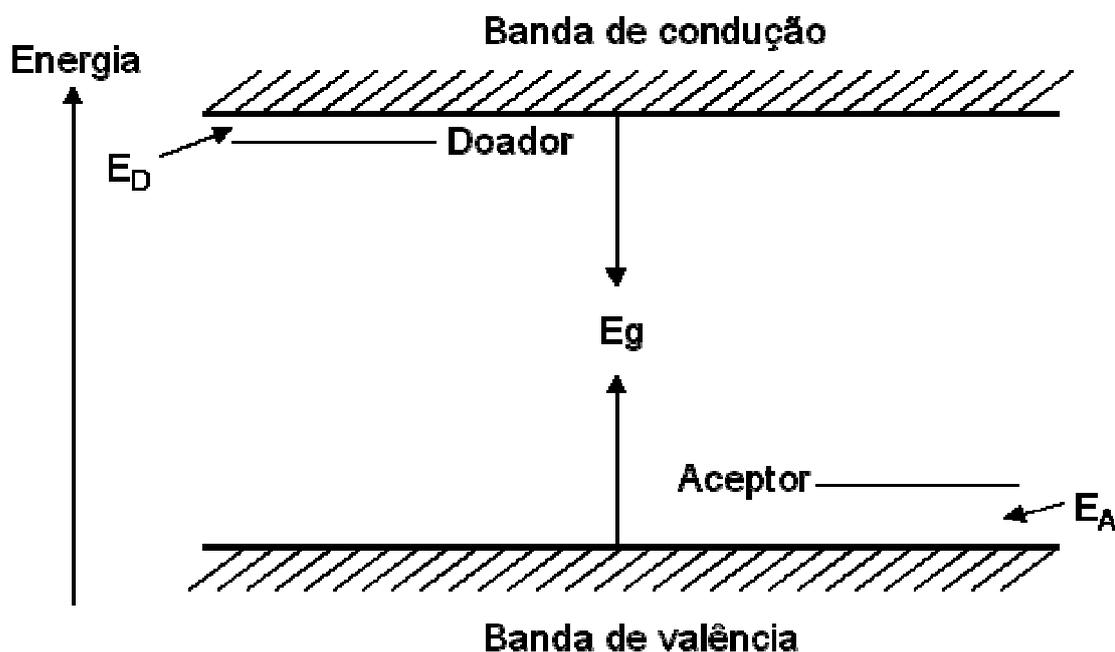


FIGURA 1.6 - Representação esquemática dos níveis de energia gerados por impurezas doadoras e aceptoras em um material semiconductor. E_g é a energia da banda *gap*.

Na Figura 1.7, estão representadas diferentes transições radiativas pela recombinação do par elétron-buraco através da banda *gap* de semicondutores, ocasionadas pela presença de impurezas. O processo $C \rightarrow V$ é referente à transição da banda de condução para a banda de valência, a qual pode ocorrer à altas temperaturas. $E \rightarrow V$ é o decaimento de excitação. Dois tipos de decaimentos são possíveis, o de excitações livres e o de excitações ligadas a impurezas. $D \rightarrow V$ é a transição de um elétron do doador neutro que se recombina com um buraco na banda de valência. $DD \rightarrow V$ são transições em que os doadores apresentam um alto valor para E_D , ocorrendo bem abaixo da energia da banda *gap*. $C \rightarrow A$ é a transição de um elétron da banda de condução do semiconductor para um acceptor. Se o acceptor apresentar um alto valor para E_A , a transição ocorrida é $C \rightarrow DA$, em um valor bem abaixo da banda *gap*. Nos processos $D \rightarrow A$ doadores e aceptores estão presentes em quantidades suficientes no mesmo material semiconductor, ocorrendo transições nas quais um elétron deixa o doador neutro e vai para o acceptor neutro³⁶.

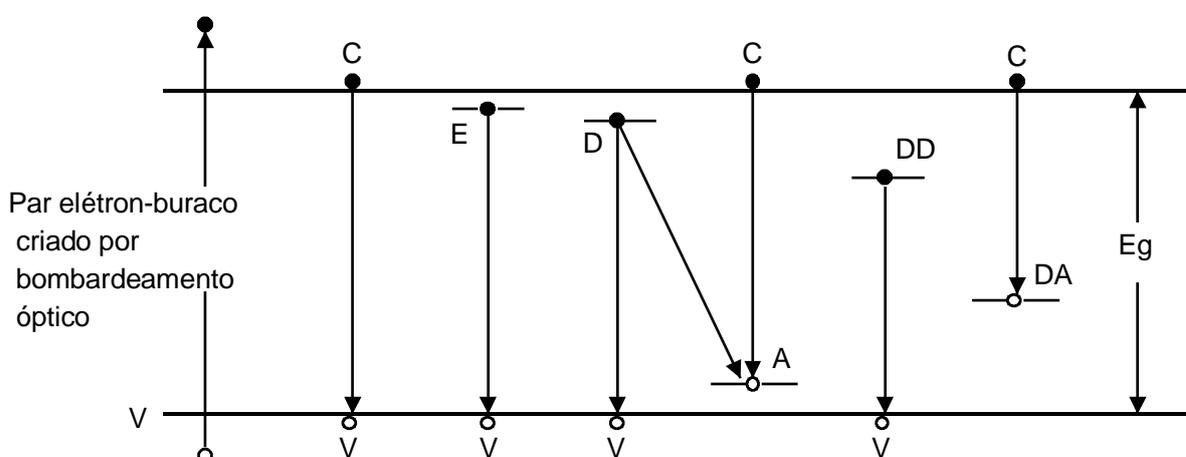


FIGURA 1.7 - Processos de recombinação do par elétron-buraco através da banda *gap* de um semicondutor.

1.7.2 - Materiais Luminescentes

O campo científico de estruturas semicondutoras é uma importante área da ciência de materiais, que apresenta significativas aplicações tecnológicas. O Si poroso não é um material novo, mas só recentemente que sua verdadeira microestrutura e surpreendentes propriedades foram examinadas. O interesse em Si poroso resultou em 1990, a partir da demonstração de eficiente emissão de luz sintonizável deste material à temperatura ambiente. Sendo que, a partir deste fato, o número de publicações sobre Si poroso cresceu abruptamente, atingindo 1500 em seis anos³⁹.

A origem da luminescência, entretanto, rapidamente tornou-se um tópico polêmico e muitos modelos surgiram, suportados pelas observações específicas da microestrutura do material e da natureza espectroscópica do processo de emissão de luz. O Si é um material tecnologicamente muito importante, dispositivos de emissão de luz de Si, poderiam eventualmente resultar em uma nova geração de *chips* de Si e estender a funcionalidade da tecnologia do Si de microeletrônicos em óptico-eletrônicos. Espera-se que um grande número de semicondutores porosos, possam exibir luminescência sintonizável em uma maneira similar ao Si poroso, para que então, características comuns e diferenças possam revelar os mecanismos

envolvidos no processo³⁹.

O aparecimento do laser em 1960 aumentou a aplicação da espectroscopia óptica como uma ferramenta usual para a caracterização de materiais. Esta poderosa fonte de luz monocromática é a responsável pelo desenvolvimento do campo de propriedades ópticas não lineares. A evolução de técnicas de detecção espectroscópica, tem sido também acelerada pelo laser, que se tornou indispensável em detecção de luminescência foto-excitada de materiais. Então, como um resultado da descoberta do laser, a espectroscopia tem crescido como uma poderosa ferramenta para a caracterização de materiais e dispositivos semicondutores. O fator de motivação para a rápida evolução da espectroscopia óptica envolve a ampla aplicação de dispositivos de emissão de luz e à sempre presente necessidade de surgimento de novos dispositivos, baseados em novos materiais⁴⁰. A criação de novos dispositivos, depende em geral, da obtenção de materiais que possam ser sintetizados, sem que haja a necessidade de utilização de condições especiais de síntese. Um material obtido a baixas temperaturas e que possa ser processado em diferentes formas, para as quais as propriedades possam ser modeladas para dar o melhor desempenho, preferencialmente à temperatura ambiente, pode ser um bom candidato.

2 - Objetivos

Este trabalho teve como objetivo a obtenção da fase PbTiO_3 (PT), em uma temperatura inferior à sua temperatura de Curie (~ 490 C), utilizando-se o método dos precursores poliméricos. Visou-se um estudo do processo de evolução da cristalização da fase PT, verificando-se a influência de duas variáveis, a temperatura e o tempo de calcinação. Para um melhor entendimento do processo de cristalização, teve-se como interesse realizar um estudo do pó amorfo, obtido como um precursor desta fase, correlacionando-se características estruturais para uma compreensão da origem da propriedade fotoluminescente, que foi detectada para este material.

3 - Materiais e Métodos

3.1 - Preparo da Solução Precursora

A solução precursora contendo os cátions metálicos, foi preparada com uma relação molar de 1 Pb(II) : 1 Ti(IV). Para isto, inicialmente, preparou-se uma solução de titânio em meio ácido cítrico e etilenoglicol. O procedimento básico para o preparo desta solução constituiu-se em dissolver o isopropóxido de titânio, em uma solução aquosa de ácido cítrico, a 90 C sob agitação, com a relação de 1 mol de Ti(IV) para 3 mols de ácido cítrico. Ainda sob as mesmas condições reacionais, adicionou-se etilenoglicol obedecendo-se à proporção de 40% em massa de etilenoglicol para 60% de ácido cítrico.

A porcentagem em massa de titânio na solução foi determinada por gravimetria. Para isto, calcinou-se utilizando-se cadinhos de alumina, massas conhecidas da solução a 1000 C por 10 horas, em forno tipo Mufla.

Para a obtenção da estequiometria desejada, adicionou-se à solução de titânio uma solução aquosa de acetato de chumbo trihidratado. Todos os reagentes utilizados, foram de grau analítico, seus fornecedores e graus de pureza são mostrados na Tabela 3.1.

TABELA 3.1 - Reagentes utilizados na obtenção dos pós de PT.

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Ácido Cítrico	$C_6O_7H_{10}$	Merck	99,5
Isopropóxido de Titânio	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	Hulls-AG	97,0 - 98,0
Etilenoglicol	$C_2O_2H_6$	Merck	99,5
Acetato de Chumbo Trihidratado	$(CH_3CO_2)_2Pb.3H_2O$	Aldrich	99,0

A seguir, submeteu-se a solução precursora à uma pré-calcinação a 250 C por três horas e a 300 C por uma hora respectivamente, para o início da pirólise do poliéster. Então, o material resultante, foi desaglomerado com auxílio de almofariz e pistilo. O pó obtido após esta pré-calcinação é denominado nos textos seguintes

como precursor pré-calcinado.

A seguir, o precursor pré-calcinado foi submetido à calcinação em diferentes temperaturas e tempos, sob ou não, fluxo de gases, a fim de se obter os pós de PT desejados. Estas etapas são descritas no item 3.2.

Um fluxograma representando o procedimento experimental para obtenção dos pós de PT é representado pela Figura 3.1.

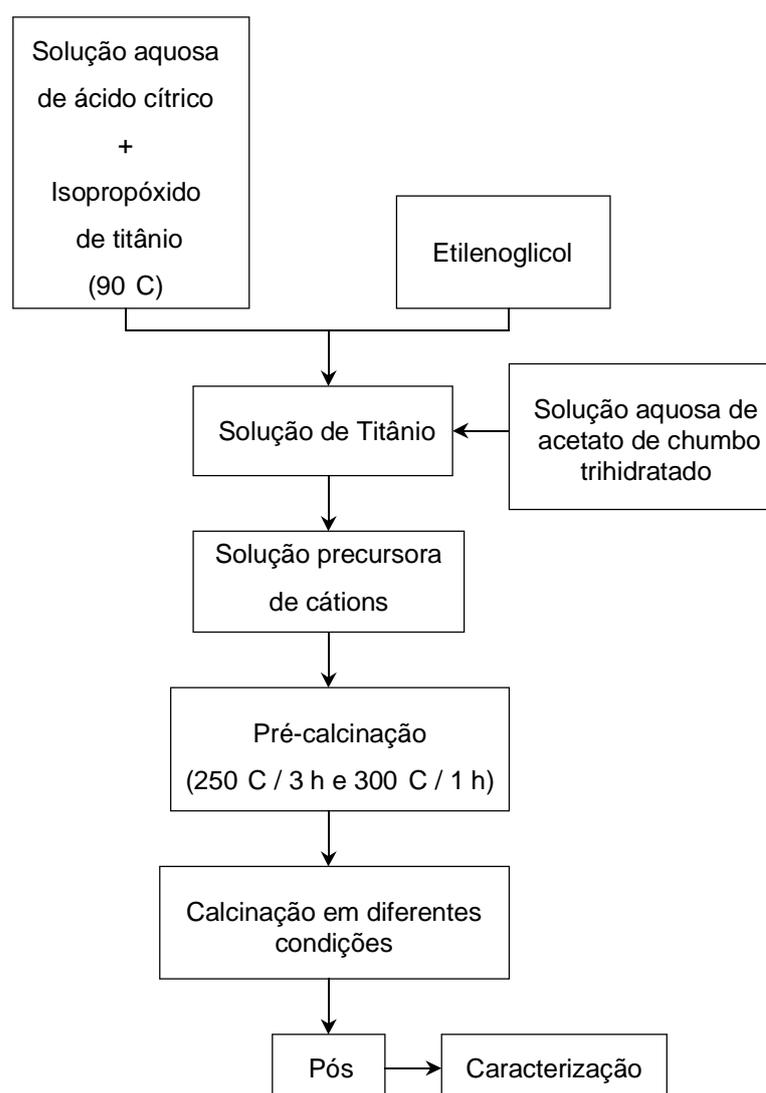


FIGURA 3.1 - Representação esquemática do procedimento para obtenção dos pós de PT pelo método Pechini.

3.2 - Etapas de Calcinação

3.2.1 - Primeira Etapa de Calcinação

Na primeira etapa de calcinação, o precursor pré-calcinado, foi submetido a posterior calcinação em forno EDG tipo tubo, a temperaturas entre 300 e 600°C por uma e duas horas. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto em ar estagnado.

3.2.2 - Segunda Etapa de Calcinação

Para a segunda etapa de calcinação, o precursor pré-calcinado foi tratado termicamente à temperaturas entre 300 e 500 C por diferentes tempos, sob fluxo de oxigênio. Para isto, utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10 C por minuto e um forno EDG tipo tubo.

3.2.3 - Terceira Etapa de Calcinação

Na terceira etapa de calcinação, inicialmente, submeteu-se precursor pré-calcinado à moagem em moinho de bolas, utilizando-se bolinhas de dióxido de zircônio em meio de isopropanol, durante 4 horas. Após a moagem, o pó foi seco em estufa, para eliminação do isopropanol e posteriormente, foi desaglomerado com o auxílio de almofariz e pistilo.

A seguir, o precursor pré-calcinado foi submetido à calcinação a 300 C por 16 horas, em ar estagnado, utilizando-se um forno tipo mufla. O material obtido após esta etapa de tratamento térmico é denominado nos textos seguintes de precursor amorfo.

Então, o precursor amorfo foi calcinado em fluxo de ar sintético, utilizando-se um forno EDG tipo tubo. Para isto, empregou-se temperaturas entre 200 e 600 C por 5 minutos, com uma taxa de aquecimento de 10 C por minuto. Calcinou-se também, amostras nas mesmas condições, a 444 C por tempos que variaram de 5 a 960 minutos. As amostras foram removidas do interior do forno, ainda na

temperatura empregada para calcinação, após o período de tratamento desejado. Sendo seu resfriamento, realizado à temperatura ambiente.

3.2.4 - Quarta Etapa de Calcinação

Partindo-se do precursor amorfo, cujo procedimento para a obtenção do mesmo está descrito no item 3.2.3., calcinou-se pós a 300 C entre 4 e 10 horas, interrompendo-se o tratamento térmico a cada duas horas para desaglomerar o pó, utilizando-se almofariz e pistilo. Os pós foram calcinados sob fluxo de oxigênio, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 C por minuto, em forno EDG tipo tubo. Analogamente ao item 3.2.3., os pós também foram removidos do forno, após o tempo desejado e resfriados à temperatura ambiente.

3.3 - Técnicas de Caracterização

3.3.1 - Difração de Raios X

Para um acompanhamento da evolução da fase PT, utilizou-se difração de raios X (DRX), em um difratômetro Siemens D5000, com radiação Cu k e um monocromador de grafite. Utilizou-se uma variação de 2θ de 5 a 75°.

Para as medidas de parâmetros de rede, utilizou-se 30% em massa de silício metálico como padrão interno, aplicando-se o método matemático de deconvolução de picos para a realização dos cálculos.

Nos cálculos de tamanho de cristalito, utilizou-se a Equação 3.1, denominada Equação de Scherrer⁴¹:

$$t = \frac{k\lambda}{\Delta \cos \theta} \quad , \quad (3.1)$$

em que, t é o diâmetro médio dos cristalitos, k é uma constante empírica igual a 0,9, λ o comprimento de radiação eletromagnética aplicada, sendo neste estudo o do cobre, θ o ângulo de Bragg e Δ a largura a meia altura, que é corrigido pela Equação 3.2:

$$\Delta^2 = B^2/b^2, \quad (3.2)$$

em que, B é a largura a meia altura do pico difratado da amostra, com intensidade de 100% e b a largura a meia altura de um pico difratado do padrão a uma região próxima ao pico 100% da amostra.

3.3.2 - Espectrofotometria no Infravermelho

Na caracterização por espectrofotometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizou-se um espectrofotômetro BOMEM, Hartmann & Braun, MB - series. Para esta análise, utilizou-se a técnica das pastilhas prensadas com KBr.

3.3.3 - Isotermas de Adsorção/Dessorção de N₂

Para a caracterização por isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (BET), utilizou-se um equipamento ASAP 2000. Utilizando-se os valores de área superficial obtidos e da densidade do material, pode-se obter o diâmetro médio de partícula, utilizando-se a Equação 3.3⁴²:

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho_T S_{BET}}, \quad (3.3)$$

em que, ρ_T é a densidade teórica do PT, S_{BET} é a área superficial obtida pelo BET e D_{BET} é o tamanho do diâmetro da partícula.

3.3.4 - Espectroscopia Raman

Para a análise por espectroscopia Raman, foi utilizado um espectrofotômetro Jobin-Ivon U1000, com monocromador duplo, fotomultiplicadora de GaAs resfriada, um sistema convencional de contagem de fótons e laser de argônio. Os

comprimentos de onda de excitação utilizados foram: 458, 488 e 514 nm, de acordo com a caracterização desejada. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

A técnica de espectroscopia Raman é discutida no Anexo 7.1.

3.3.5 - Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

Para a caracterização dos pós por análise termogravimétrica (TGA) e por calorimetria de varredura diferencial (DSC), utilizou-se um equipamento NETZSCH, modelo STA 409. Os ensaios foram realizados para aproximadamente 10,0 mg dos pós, utilizando-se taxas de aquecimento iguais a 5 e 10 C por minuto, a uma temperatura limite de 750 C, sob fluxo de ar sintético a uma vazão de 20 cm³ min⁻¹.

3.3.6 - Dilatometria

Para dilatometria prensou-se uniaxial e isostaticamente, uma pastilha do precursor amorfo. Para a análise, foi utilizado um dilatômetro Netzsch modelo 402E. Empregou-se uma taxa de aquecimento de 10 C por minuto, em ar estagnado, a uma temperatura limite de 800 C.

3.3.7 - Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

Os pós foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), utilizando-se um microscópio de 300 kV, Jeol EEM 3010 ARP. As análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, SP. Para este estudo, uma gota da suspensão do pó foi depositada sobre uma rede de níquel recoberta com carbono amorfo de espessura de aproximadamente 20 nm.

A técnica de HRTEM é discutida no Anexo 7.2.

3.3.8 - Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização microestrutural dos pós por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada, utilizando-se um equipamento modelo Zeiss DSM940A. Para esta análise, os pós foram depositados sobre substratos de vidro, em que foi aplicado tinta de prata em duas de suas extremidades e recobertos com ouro.

3.3.9 - *Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) e X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)*

Os experimentos de EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) e XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) foram realizados no LNLS. As medidas foram realizadas para a borda da camada K do Ti (4966 eV), no modo de transmissão e à temperatura ambiente. A calibração foi realizada entre cada espectro, utilizando-se uma folha de titânio metálico. Os pós analisados foram depositados sobre uma membrana polimérica com poros de 0,2 μm . Utilizou-se um passo em energia de 0,3 eV, em um monocromador tipo *channel-cut* de silício (111). Como estruturas de referência para o espectro XANES, foram utilizadas amostras cristalinas na forma de pó de $\text{-Ba}_2\text{TiO}_4$, $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (fresnoita) e r-TiO_2 (rutilo). Os átomos de Ti nestas estruturas são coordenados por 4, 5 e 6 átomos de oxigênio respectivamente.

Os dados de EXAFS foram analisados, utilizando-se o programa de MICHALOWICZ⁴³. Ao sinal de EXAFS obtido foi aplicado transformada de Fourier na distância (R) de 3,8 a 12,5 \AA^{-1} . A contribuição da primeira camada de coordenação do Ti foi analisada por transformada de Fourier inversa e ajustada utilizando-se funções de fase e amplitude teóricas.

As funções de fase e amplitude teóricas foram utilizadas de acordo com o modelo para Ti-O, como reportado nas tabelas de MACKALE⁴⁴. Estas funções, foram inicialmente analisadas para a amostra de PT cristalino ($R_{\text{Ti-O}} = 1,75 \text{ \AA}$ (x1), $R_{\text{Ti-O}} = 1,98 \text{ \AA}$ (x4) e $R_{\text{Ti-O}} = 2,42 \text{ \AA}$ (x1))⁴⁵. Para o ajuste realizado para a primeira camada de coordenação do Ti, o erro foi estimado para ser aproximadamente igual

a 0,01 Å em distância e 5% em números de coordenação.

A espectroscopia por absorção de Raios X, por intermédio dos espectros EXAFS e XANES é discutida no Anexo 7.3.

3.3.10 - Medidas de Reflectância Óptica

Para as medidas de reflectância óptica, utilizou-se um espectrofotômetro UV-Vis NIR Cary, modelo 5G. Para a caracterização, utilizou-se comprimento de onda na região de 300 a 750 nm.

3.3.11 - Cálculos Teóricos

Os cálculos teóricos foram realizados em nível Hartree-Fock *ab-initio* implementado no programa GAUSSIAN 98⁴⁶. Os centros de Ti e O foram representados respectivamente pelos conjuntos de base 6-31G(f) e 6-31G(d)^{47,48}, enquanto o centro de Pb foi representado pelo LanL2DZ. Para o cálculo da banda *gap* e das densidades de estado eletrônicos (DOS), utilizou-se o método de *cluster*. Na aproximação utilizada para o cálculo, o Ti hexacoordenado pelo oxigênio foi representado pelo *cluster* Pb_4TiO_6 (Figura 3.2), derivado de dados cristalográficos. O modelo estrutural para o Ti pentacoordenado pelo oxigênio foi construído por aumentos sucessivos da distância Ti(1)-O(7), admitindo para cada distância Ti(1)-O(7) o valor aumentado e o restante da estrutura foi relaxada, até que valores experimentais obtidos por EXAFS da distância de ligação Ti-O pentacoordenado fossem reproduzidos. Para isto, realizou-se o deslocamento do átomo O(7) até 1,0 Å.

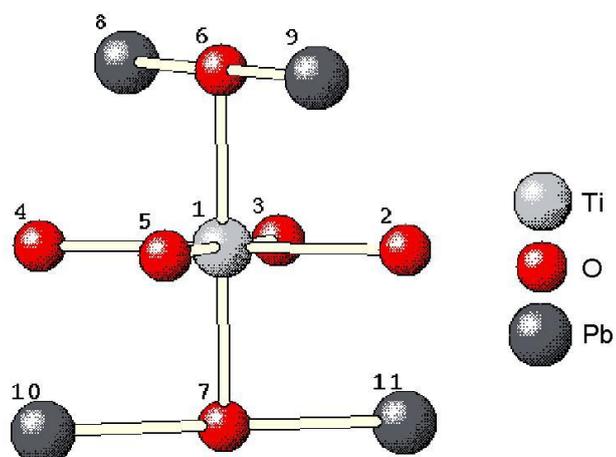


FIGURA 3.2 - *Cluster* do Pb_4TiO_6 hexacoordenado.

4 - Resultados e Discussão

4.1 - Primeira Etapa de Calcinação

Os resultados de difração de raios X referentes à evolução da fase titanato de chumbo com a temperatura, para a primeira etapa de calcinação, estão representados nas Figuras 4.1 e 4.2. Nesta etapa, o precursor pré-calcinado (250 C por 3 horas e 300 C por 1 hora), foi submetido à posterior calcinação em temperaturas entre 300 e 600°C por 1 e 2 horas. Na Figura 4.1 estão ilustrados os difratogramas referentes à calcinação do precursor pré-calcinado, em um tempo fixo de 1 hora. Observa-se nos difratogramas obtidos que a 300 C, além da fase PT, há uma fase secundária de óxido de chumbo (PbO). Para as temperaturas superiores, pode-se verificar que os picos referentes ao PbO desaparecem e que os picos correspondentes ao PT se definem melhor, sendo que a partir de 400 C observa-se a presença de PT monofásico e cristalino.

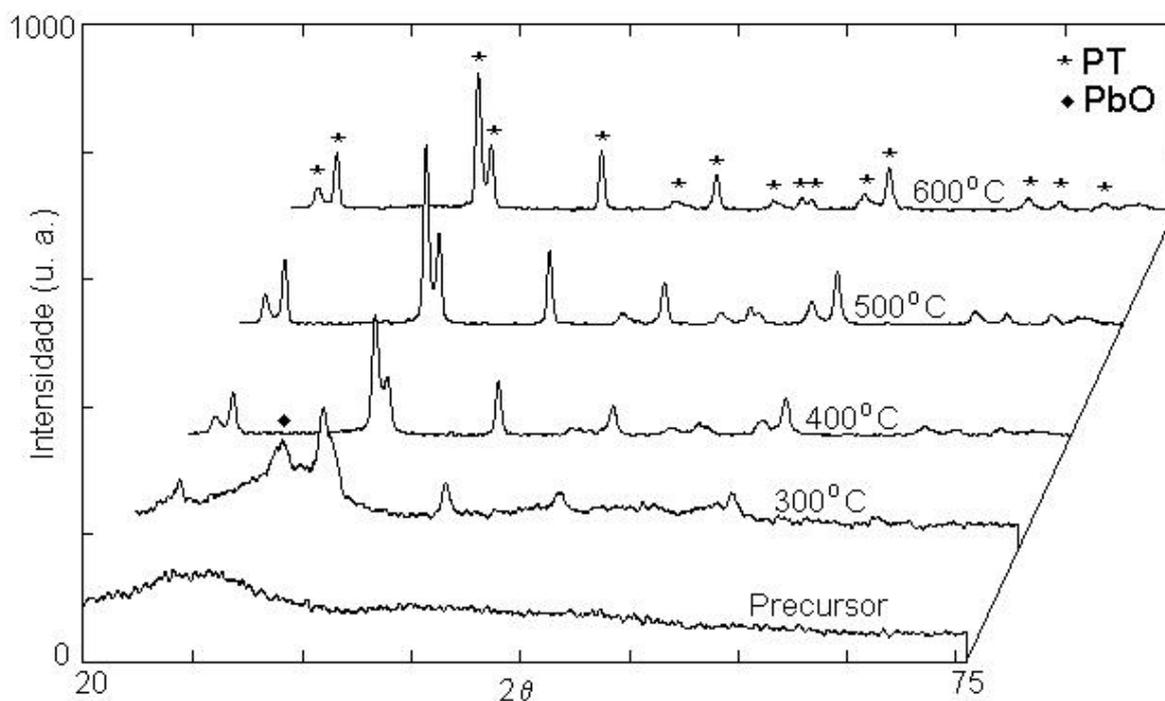


FIGURA 4.1 - Difratogramas de raios X do precursor pré-calcinado submetido ao tratamento térmico entre 300 e 600 C por 1 hora.

Na Figura 4.2, estão representados os difratogramas obtidos a partir da calcinação do precursor pré-calcinado em um tempo fixo de 2 horas. Analisando-se os difratogramas, observa-se a ausência de fases secundárias como a de PbO e que analogamente aos resultados ilustrados na Figura 4.1, a partir de 400 C estão presentes picos bem definidos referentes à fase titanato de chumbo.

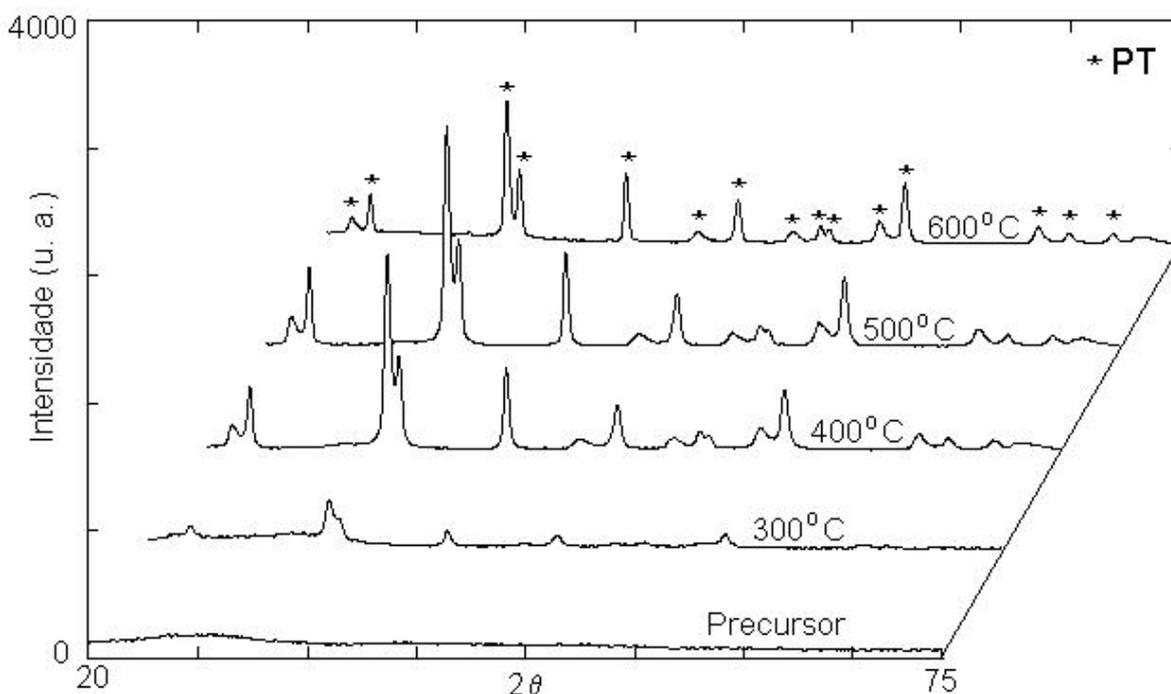


FIGURA 4.2 - Difratogramas de raios X do precursor pré-calcinado submetido ao tratamento térmico entre 300 e 600°C por 2 horas.

A fase PT cristalina foi obtida por vários autores utilizando o método sol-gel, BERSANI et al.⁷ sintetizaram na temperatura de 700 C, e AHMAD et al.¹⁴ a 600 C, ISHIKAWA et al.²⁵ a 650 C e CALZADA e DEL OLMO²⁴ a 500 C. No entanto, neste trabalho, os resultados de difração de raios X (Figuras 4.1 e 4.2) mostram claramente que a partir de 400 C a fase PT foi obtida apresentando alta cristalinidade para ambos os tempos empregados (1 e 2 horas).

A Figura 4.3, apresenta os resultados obtidos por espectrofotometria no infravermelho (FTIR) referentes aos pós sintetizados, com tempo de calcinação igual a 1 hora. Nesta figura, pode-se observar que a partir de 400 C há a melhor

definição de uma banda com um desdobramento na região de aproximadamente 598 a 727 cm^{-1} , que é referente à vibração da ligação Ti-O em coordenação octaedral²⁸. Concordando com os resultados de DRX, que mostram a formação da fase perovisquita PT nesta temperatura. O titanato de bário (BaTiO_3), que também possui estrutura perovisquita, apresenta a vibração da ligação Ba-Ti na região de aproximadamente 225 cm^{-1} ⁴⁹. Considerando-se este fato e acrescentando-se à formação da estrutura perovisquita do PT ter se dado a 400 C, a banda que surge nesta temperatura, na região de aproximadamente 287 cm^{-1} , possivelmente, pode ser atribuída à vibração da ligação Pb-Ti, por analogia ao BaTiO_3 . Este dado a respeito do PT, não foi encontrado na literatura.

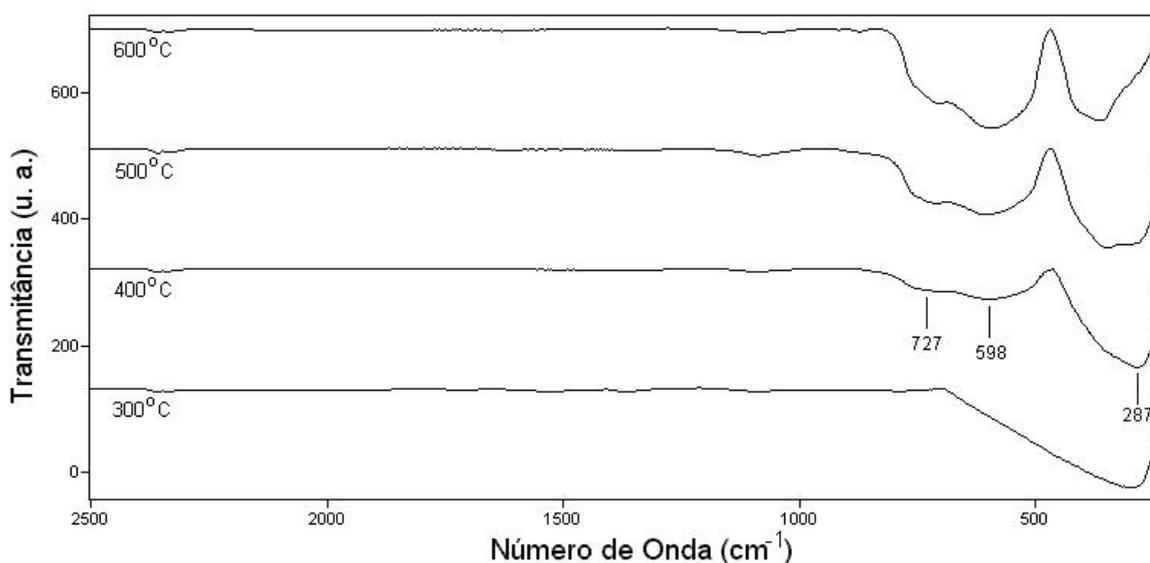


FIGURA 4.3 - Espectros na região do infravermelho dos pós calcinados entre 300 e 600 C por 1 hora.

No espectro na região do infravermelho obtido, verifica-se que o material orgânico foi eliminado totalmente, caracterizando a partir de 400 C a fase titanato de chumbo. Deve-se ressaltar que não houve a formação de fase carbonato, que aparece como uma fase intermediária na síntese de outras perovisquitas, pelo método dos precursores poliméricos^{28,30}.

Na Figura 4.4 está representada a variação do volume da cela unitária com a temperatura para a calcinação do precursor pré-calcinado, referente ao tempo de 1 hora. Analisando-se a figura é possível verificar um decréscimo no volume até aproximadamente 450 C, quando este então, estabiliza-se em um valor próximo a

62,85 Å³. A diminuição do volume da cela unitária pode estar associada à eliminação de defeitos do retículo cristalino, como por exemplo eliminação de vacâncias de oxigênio, com o aumento da temperatura de calcinação. No início da cristalização do material, durante a calcinação, com a crescente eliminação da fase orgânica por intermédio da liberação de CO e CO₂, pode ter sido ocasionada uma crescente formação de vacâncias de oxigênio no retículo cristalino. Com o aumento da temperatura de calcinação, estes defeitos podem ter sido eliminados, causando uma diminuição no volume da cela unitária.

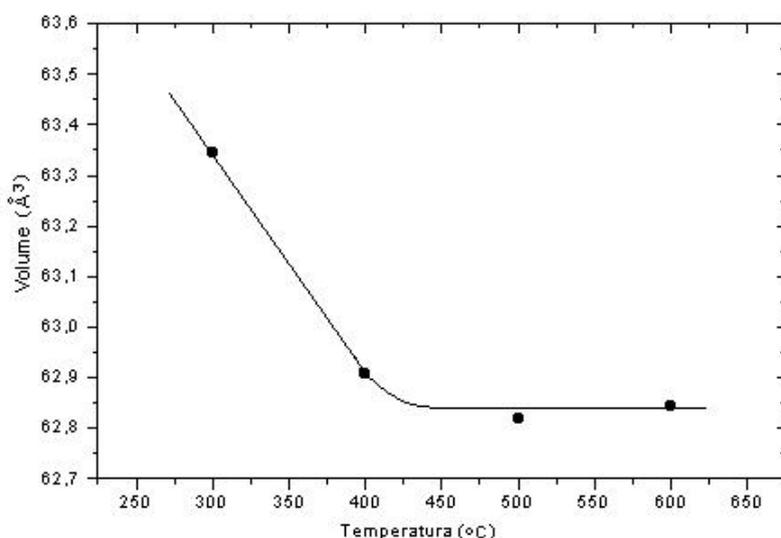


FIGURA 4.4 - Variação do volume da cela unitária com a temperatura para os pós calcinados entre 300 e 600 C por 1 hora.

SAFARI et al.²¹ obtiveram pós de PT por coprecipitação, com tamanho de partículas de aproximadamente 3 μm. Neste trabalho, os resultados obtidos por isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (BET), mostraram que os pós calcinados a 600 C para os tempos referentes a 1 e 2 horas, apresentam valores de área superficial de 5,08 e 5,70 m² g⁻¹, respectivamente. Aplicando-se a equação 3.3, para estes valores, pode-se verificar, que estes pós apresentam tamanho de partículas na ordem de 0,15 e 0,13 μm, respectivamente. MILLAR et al.²² sintetizaram pós de PT, utilizando o método de síntese hidrotérmica e obtiveram pós com tamanho de partículas de 0,1 a 0,2 μm, valores bastante próximos aos obtidos neste trabalho.

4.2 - Segunda Etapa de Calcinação

A evolução do processo de cristalização da fase titanato de chumbo, obtida pelo método dos precursores poliméricos, referente aos pós obtidos na segunda etapa de calcinação, pode ser verificada utilizando-se os resultados de difração de raios X ilustrados na Figura 4.5. Nesta figura, estão ilustrados os difratogramas referentes ao precursor pré-calcinado e submetido à posterior calcinação a 300 C, por 10 horas e a 450 e 550 C por 8 horas, em fluxo de oxigênio. Observa-se nos difratogramas obtidos, que mesmo a 300 C há a presença de PT monofásico e cristalino. Para as temperaturas superiores, nota-se que os picos referentes ao PT se definem melhor, demonstrando um aumento da cristalinidade do material com o aumento da temperatura de calcinação.

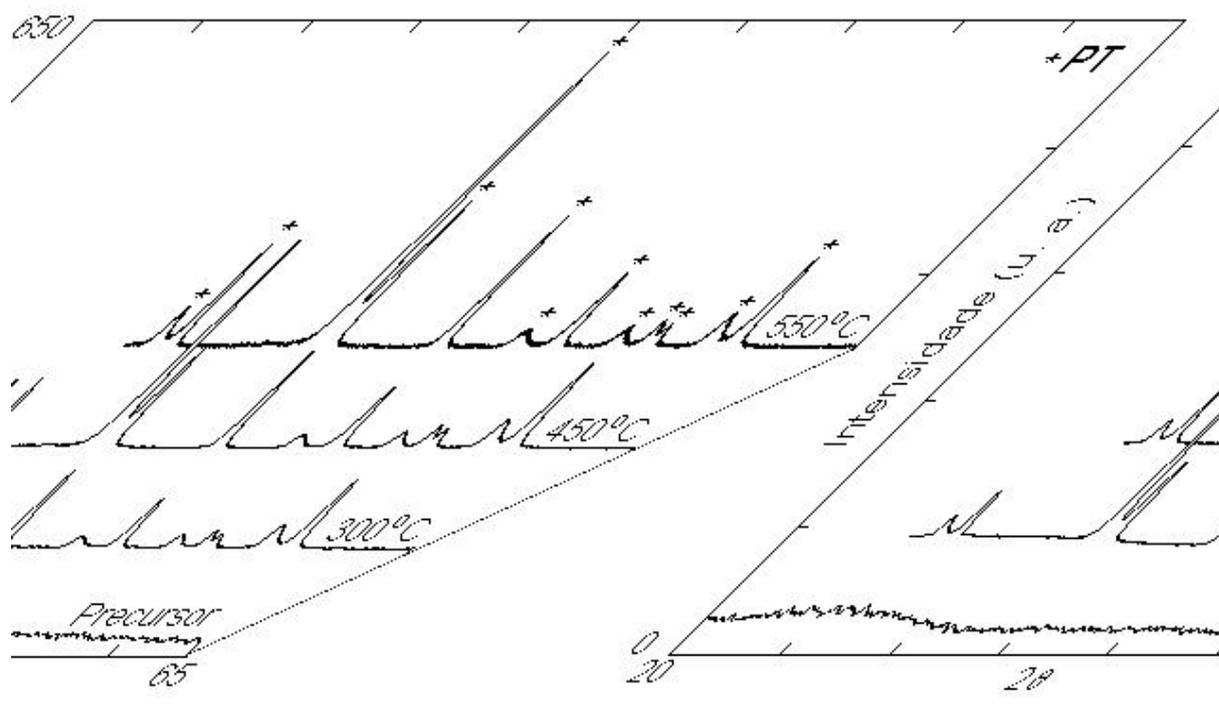


FIGURA 4.5 - Difratogramas de raios X do precursor pré-calcinado submetido ao tratamento térmico a 300 C por 10 horas e a 450 e 550 C por 8 horas.

Na Figura 4.6, estão ilustrados os resultados de espectroscopia Raman, obtidos utilizando-se um comprimento de onda de excitação de 488 nm, referentes ao precursor pré-calcinado, submetido à calcinação a 300 C por 10 horas e a 450 e

550 C por 8 horas, em fluxo de oxigênio. Pode-se verificar, que analogamente aos resultados de difração de raios X, os resultados de espectroscopia Raman mostram um aumento da cristalinidade da fase PT com o aumento da temperatura de calcinação. Este fato, pode ser verificado levando-se em consideração somente o modo vibracional de menor número de onda, o *soft mode*, que é o mais sensível aos efeitos de mudanças de parâmetro de rede. Pode-se notar, que este modo vibracional, que se encontra na região de aproximadamente 80 cm^{-1} , apresenta um aumento de intensidade com o aumento da temperatura de calcinação, que é decorrente de uma melhora da cristalinidade do material. Além disto, pode-se verificar também, uma melhor definição com o conseqüente aumento de intensidade, dos três modos vibracionais nas regiões de aproximadamente 500 , 600 e 750 cm^{-1} , que são referentes aos fónons longitudinais da ligação Ti-O em estrutura perovisquita⁵⁰. Reforçando assim, o fato de uma melhora no arranjo cristalino do material. Todos os modos vibracionais que se encontram no espectro são referentes à fase PT⁵¹.

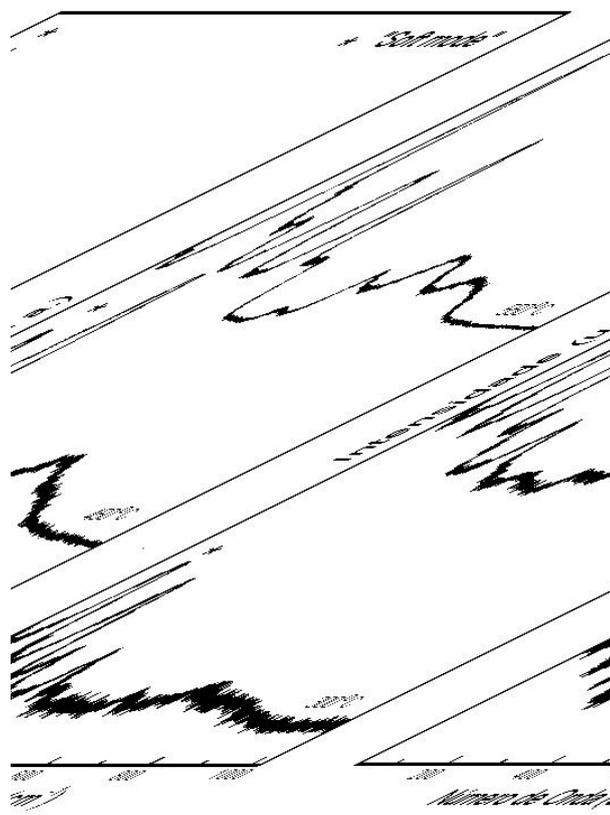


FIGURA 4.6 - Espectros Raman referentes aos pós calcinados a 300 C por 10 horas e a 450 e 550 C por 8 horas.

Na Figura 4.7, estão ilustrados os difratogramas referentes ao precursor pré-calcinado (Figura 4.7a), ao tratamento térmico do precursor pré-calcinado a 300 C por 10 horas (Figura 4.7b) e ao tratamento térmico do precursor pré-calcinado a 300 C por 10 horas, seguido de uma posterior calcinação a 450 C por 8 horas (Figura 4.7c). Comparando-se os difratogramas b com o c da Figura 4.7, pode-se verificar que os picos que não são referentes à fase cúbica estão desaparecendo. Este fato, induz a pensar, que está se iniciando uma mudança de fase tetragonal para cúbica. Isto, leva a concluir que a calcinação a longos períodos de tempo, para a obtenção da fase PT pelo método dos precursores poliméricos, não é favorável, pois o PT tende a passar de ferrelétrico para paraelétrico, perdendo assim suas propriedades ferrelétricas.

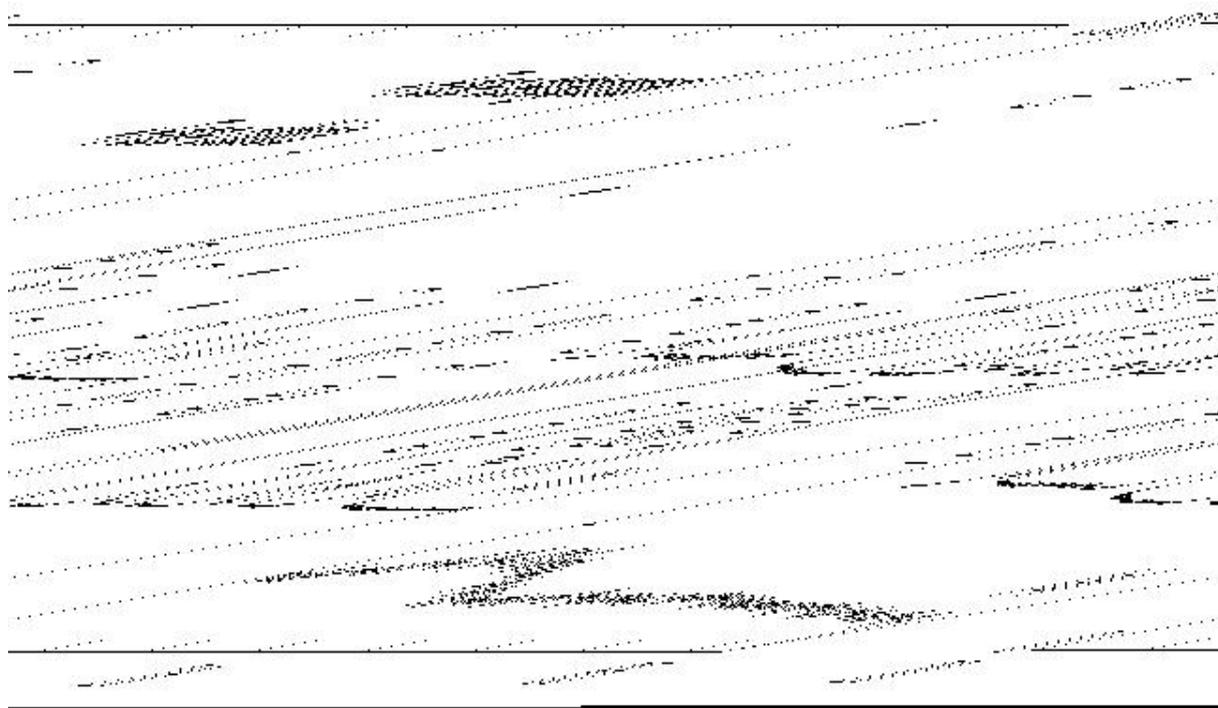


FIGURA 4.7 - Difratogramas de raios X referentes a: (a) precursor pré-calcinado amorfo; (b) precursor pré-calcinado e submetido à calcinação a 300 C por 10 horas; (c) precursor pré-calcinado e submetido à calcinação a 300 C por 10 horas e a 450 C por 8 horas.

Analisando-se os espectros Raman para essas amostras (Figura 4.8), observa-se que o modo vibracional de menor número de onda ($\sim 80 \text{ cm}^{-1}$) diminui sensivelmente de intensidade, concordando com a idéia de transição de fase.

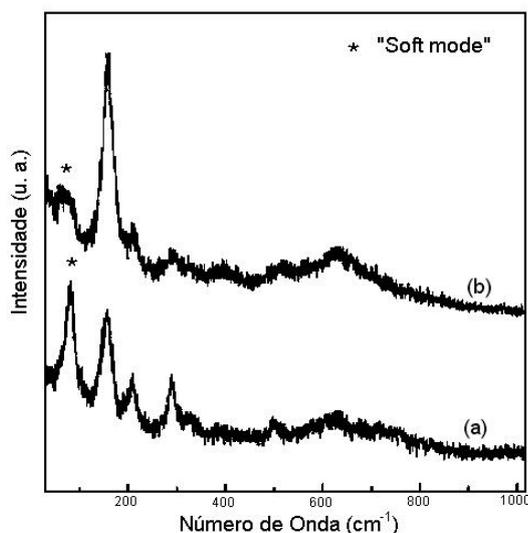


FIGURA 4.8 - Espectros Raman referente a: (a) precursor pré-calcinado e submetido à calcinação a 300 C por 10 horas; (b) precursor pré-calcinado e submetido à calcinação a 300 C por 10 horas e a 450 C por 8 horas.

Analisando-se os fatores de tetragonalidade obtidos por cálculos de parâmetro de rede (Tabela 4.1), para as amostras tratadas a 300 C por 10 horas e a 450 e 550 C por 8 horas, observa-se que os mesmos estão muito próximos ao teórico (1,065), concordando com os resultados de difração de raios X e espectroscopia Raman obtidos para estas amostras.

TABELA 4.1 - Valores de fator de tetragonalidade (c/a) para os tratamentos térmicos realizados.

Tratamento Térmico	c (Å)	a (Å)	c/a
300 C / 10 h	4,128	3,905	1,057
450 C / 8 h	4,110	3,913	1,058
550 C / 8h	4,130	3,905	1,054
300 C / 10 h e 450 C / 8 h	4,119	3,907	1,051

Para a amostra tratada a 300 C por 10 horas e submetida novamente ao tratamento a 450 C por 8 horas, verifica-se que seu fator de tetragonalidade também está próximo ao teórico. Resultado que se opõe claramente ao obtido por

espectroscopia Raman para esta amostra (Figura 4.8), que indica a presença de uma estrutura de baixa tetragonalidade. Fato, que pode ser explicado pelo início da mudança de fase tetragonal para cúbica. Com isto, pode-se verificar que a espectroscopia Raman é mais sensível às mudanças de parâmetro de rede que a difração de raios X. Pois, somente pela análise do fator de tetragonalidade, poderia ser concluído que esta amostra também se apresentava altamente tetragonal.

4.3 - Terceira Etapa de Calcinação

A Figura 4.9 ilustra a análise termogravimétrica (TGA) do precursor amorfo (precursor pré-calcinado submetido ao tratamento térmico a 300 C por 16 horas). A perda total de massa de 10,3% observada, sugere que a maior parte do material orgânico foi decomposta durante o tratamento de calcinação, resultando em um material amorfo, ainda com a presença de carbono residual. Dois picos podem ser observados na curva da derivada da análise termogravimétrica (DTG), que está ilustrada na Figura 4.9. Ambos os picos a 410 e a 510°C, provavelmente são atribuídos à decomposição térmica do material carbônico residual.

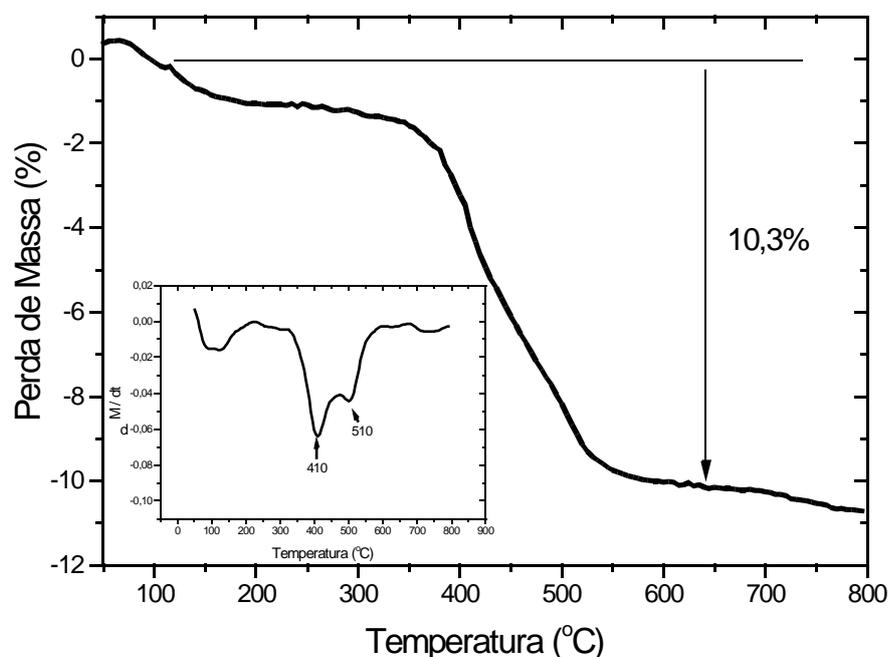


FIGURA 4.9 - Curva referente à análise termogravimétrica e sua derivada para o precursor amorfo.

A curva de DSC do precursor amorfo, obtida com uma taxa de aquecimento de 10 C por minuto é ilustrada na Figura 4.10. Esta figura, ilustra quatro picos exotérmicos. Os picos a 410°C e 502°C devem ser atribuídos à decomposição térmica do material carbônico residual, como pode ser observada na análise de DTG (Figura 4.9). O pico a 444°C é provavelmente relacionado à cristalização da fase PT, enquanto o pico a 473°C pode ser atribuído à transição de fase tetragonal para a cúbica do material.

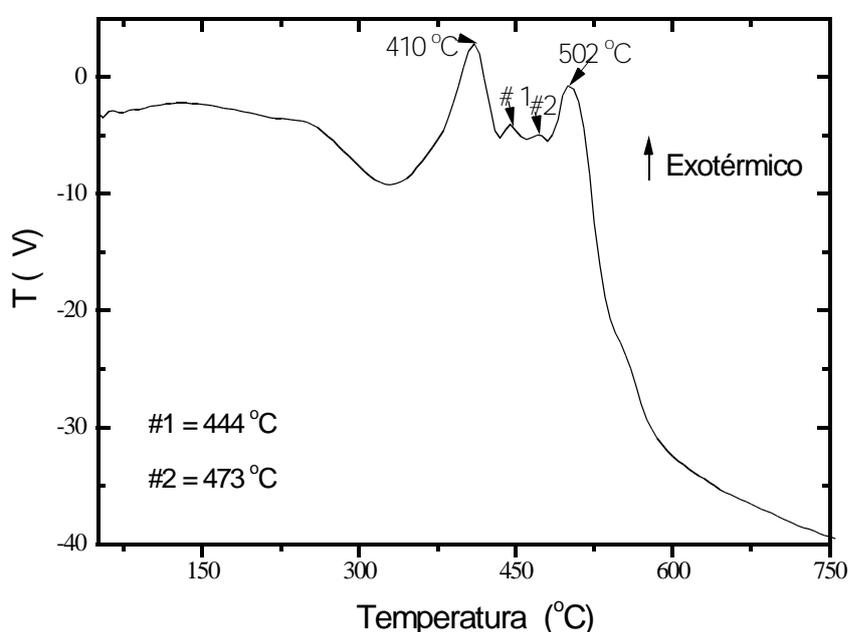


FIGURA 4.10 - Curva obtida por DSC referente ao precursor amorfo.

O resultado obtido por dilatometria, está representado na Figura 4.11. Esta Figura ilustra, que o material passa a se retrair mais acentuadamente a partir de 280°C. Esta retração, pode ser atribuída à eliminação de material orgânico residual, seguida do conseqüente processo de cristalização do material, com o aumento da temperatura de calcinação. Na curva da derivada de dilatometria, verificam-se alguns picos, referentes às temperaturas de máxima retração do material. O pico em 116 C, pode ser atribuído à eliminação de água presente na amostra. Os picos em 344 e 375 C, provavelmente se referem à eliminação de material orgânico residual (CO e CO₂). O pico em 451 C, possivelmente se refere à formação dos núcleos de

cristalização, já que a temperatura está bem próxima aos 444 C atribuídos a isto, na análise por DSC (Figura 4.10). O pico em 477 C, analogamente aos resultados de DSC, pode ser atribuído à transição de fase tetragonal para cúbica do PT. Concordando com os resultados de DTG (Figura 4.9), o pico em 512 C, pode ser atribuído à eliminação de carbono residual.

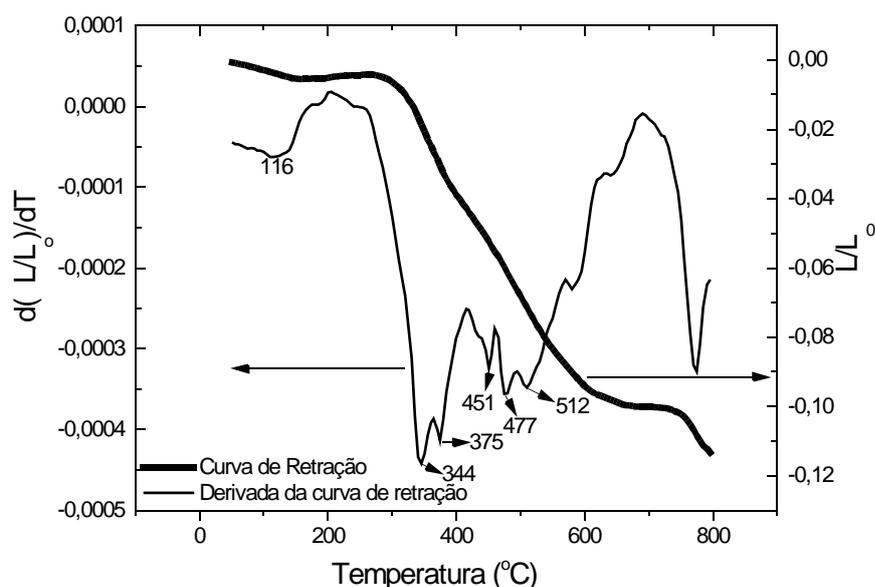


FIGURA 4.11 - Curva obtida por dilatométrica e sua derivada para o precursor amorfo.

Com o interesse em verificar a influência da temperatura de calcinação no precursor amorfo, realizou-se um tratamento térmico para o mesmo, em um tempo fixo de 5 minutos, sob fluxo de ar sintético, utilizando-se as principais temperaturas referentes aos picos obtidos na curva de DSC (Figura 4.10). A evolução do processo de cristalização da fase titanato de chumbo, pode ser verificada pelos resultados de difração de raios X apresentados na Figura 4.12. Observa-se nos difratogramas obtidos, que a 473 C há a presença de PT monofásico e cristalino. Para as temperaturas superiores, nota-se que os picos referentes ao PT se definem melhor, demonstrando um aumento da cristalinidade do material com o aumento da temperatura de calcinação.

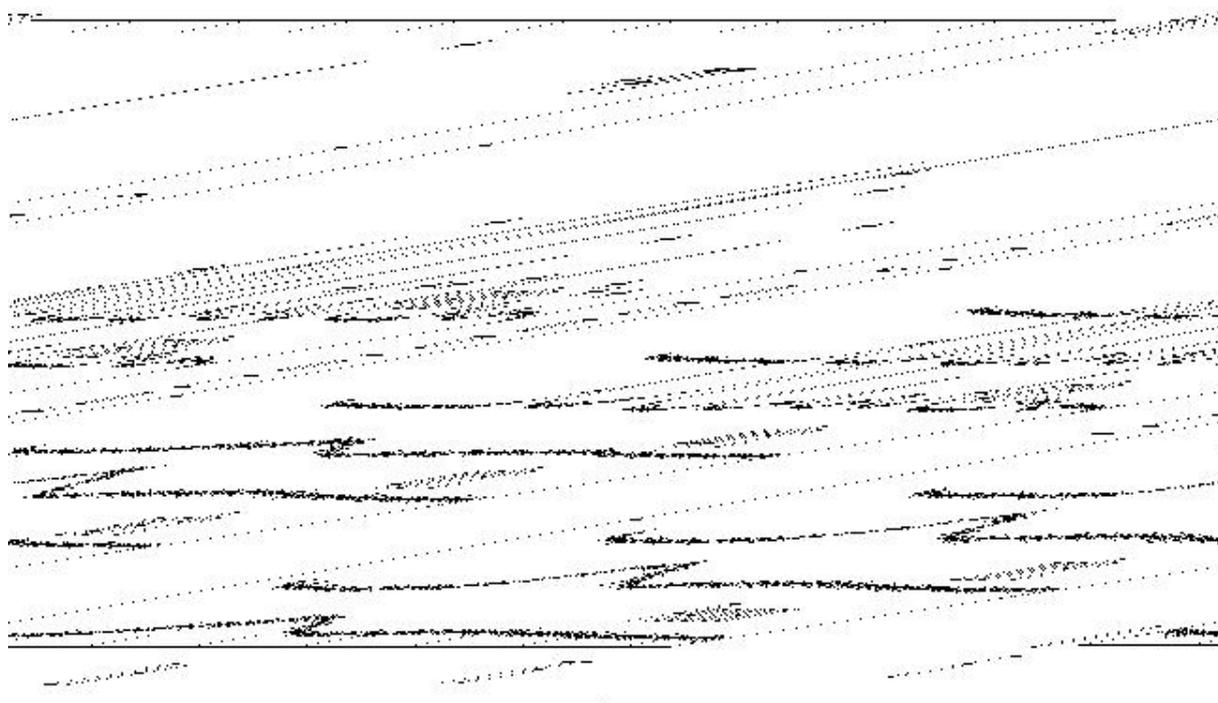


FIGURA 4.12 - Difratoogramas de raios X referentes ao precursor amorfo calcinado entre 200 e 600 C por 5 minutos.

Na Figura 4.13 estão ilustrados os resultados de espectroscopia Raman, realizada com um comprimento de onda de excitação de 488 nm, referentes às amostras cristalinas, obtidas após a calcinação do precursor amorfo (473, 502 e 600 C). Pode-se verificar, que o espectro obtido é semelhante ao das amostras obtidas na segunda etapa de calcinação (Figuras 4.6 e 4.8). Analogamente aos resultados de difração de raios X, os resultados de espectroscopia Raman mostram um aumento da cristalinidade da fase PT com o aumento da temperatura de calcinação, a partir de 473 C. Considerando-se somente o modo vibracional de menor número de onda, o *soft mode*, que se encontra na região de aproximadamente 80 cm^{-1} , pode-se notar um aumento de intensidade do mesmo, com o aumento da temperatura de calcinação, que é decorrente de um aumento da cristalinidade do material. Além disto, pode-se verificar também, uma melhor definição com o conseqüente aumento de intensidade, dos três modos vibracionais nas regiões de aproximadamente 500 , 600 e 750 cm^{-1} , que são referentes à ligação Ti-O em coordenação octaedral.

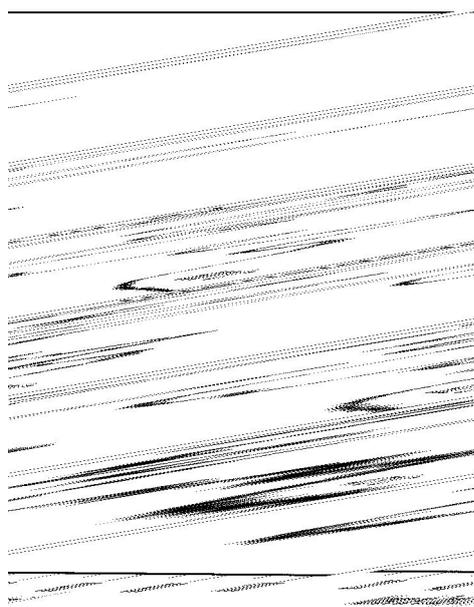


FIGURA 4.13 - Espectros Raman referentes ao precursor amorfo calcinado a 473, 502 e 600 C por 5 minutos.

Na Figura 4.14 estão representados os espectros do precursor amorfo e do precursor amorfo submetido ao tratamento térmico entre 200 e 600 C por 5 minutos. A banda na região de aproximadamente 1701 cm^{-1} é característica da vibração da C=O do éster (R-COO-R). As quatro bandas nas regiões de 1653 a 1349 cm^{-1} , podem ser atribuídas ao estiramento do grupo COO⁻ complexado com os cátions metálicos²⁸. Nas regiões superiores a 2500 cm^{-1} , não foi observada a presença de nenhuma banda vibracional.

Com o aumento da temperatura de calcinação, pode-se observar uma diminuição gradual das bandas referentes ao material orgânico residual, porém, mesmo para o pó calcinado a 444 C, ainda verifica-se a presença de material orgânico. Para os pós calcinados a 473 C, que é a temperatura de cristalização do material, de acordo com os resultados de DRX, há uma melhor definição da banda na região de aproximadamente $633\text{ a }756\text{ cm}^{-1}$, que é referente à vibração da ligação Ti-O em coordenação octaedral²⁸. Pode-se observar, que o espectro obtido para estas amostras é similar ao obtido para os pós sintetizados na primeira etapa de calcinação (Figura 4.3). Então, de modo análogo, a banda na região de 364 cm^{-1} , possivelmente também é atribuída à vibração da ligação Pb-Ti. Resultado que concorda com a análise de DRX (Figura 4.12), que indica a formação da estrutura perovisquita do PT nesta temperatura. De acordo com a literatura⁵², a vibração do

grupo carbonato, tem como característica o surgimento de uma banda intensa na região de 1450 cm^{-1} . Como esta banda não foi encontrada neste espectro, mesmo nos estágios iniciais de formação do material, pode-se concluir, que assim como os pós obtidos na primeira etapa de calcinação (Figura 4.3), a cristalização da fase PT pelo método dos precursores poliméricos, ocorre sem a formação de fase intermediária, indesejável de carbonato. Para as temperaturas superiores a 502 C , verifica-se que todo o material orgânico foi eliminado, havendo somente as bandas referentes à fase PT cristalina.

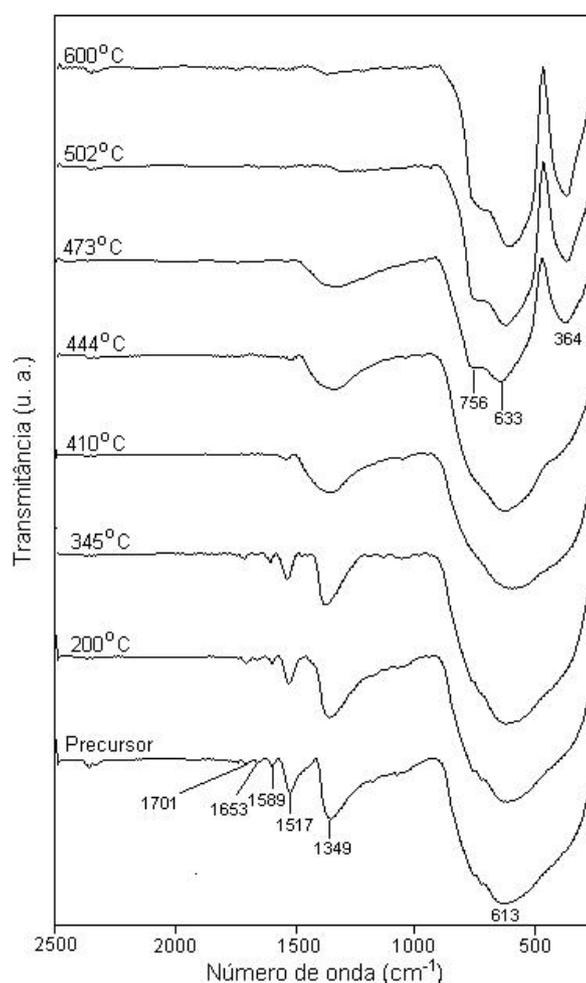


FIGURA 4.14 - Espectros na região do infravermelho referentes ao precursor amorfo calcinado de 200 a 600 C por 5 minutos.

HIRAKATA et al.²⁰ sintetizaram PT por mistura de óxidos e obtiveram uma área superficial de 4 a $6\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Neste trabalho, os resultados obtidos por isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , mostram que o PT obtido a 473 C apresenta uma área superficial correspondente a $11,34\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$.

Na Figura 4.15 está representada a variação da área superficial com a temperatura de calcinação para as amostras cristalinas, calcinadas a 473, 502 e 600 C. Nesta Figura, pode-se observar, que o valor da área superficial decresce com o aumento da temperatura de calcinação. Fato, que se deve possivelmente, ao aumento do tamanho de partículas e à formação de aglomerados com o aumento da temperatura de calcinação. Concordando com este resultado, verifica-se um aumento do tamanho de cristalito destas amostras, com o aumento da temperatura empregada (Figura 4.16).

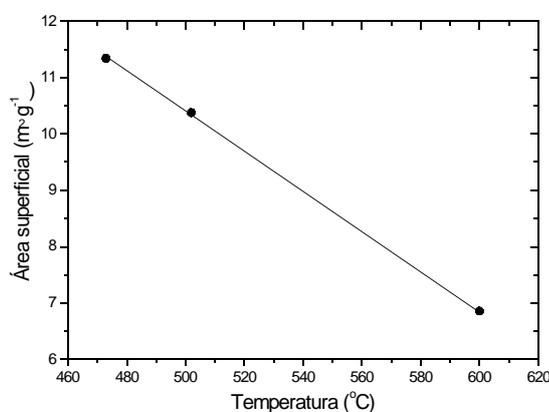


FIGURA 4.15 - Variação da área superficial com a temperatura referente às amostras calcinadas a 473, 502 e 600 C, por 5 minutos, a partir do precursor amorfo.

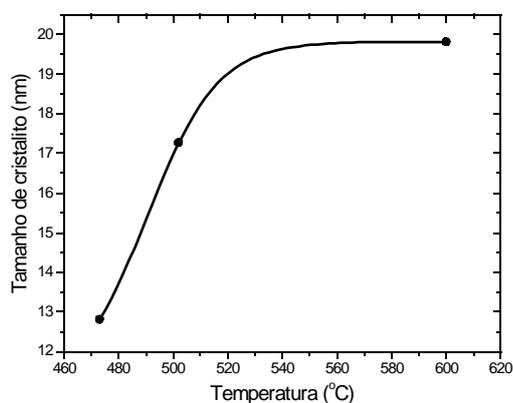


FIGURA 4.16 - Variação do tamanho de cristalito com a temperatura referente às amostras calcinadas a 473, 502 e 600 C, por 5 minutos, a partir do precursor amorfo.

Comparando-se o início da cristalização do PT obtido nesta etapa de calcinação, com o obtido na primeira etapa de calcinação (item 4.1), pode-se verificar que a obtenção da fase PT cristalina ocorre a tempos mais prolongados de calcinação. Este fato, pode ser explicado pelo aumento da área superficial do material, ocasionada pela moagem do precursor pré-calcinado em moinho de bolas. Para o PT cristalino obtido na primeira etapa de calcinação, foi verificada uma área superficial ao redor de $5,00 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto para o PT cristalino obtido nesta etapa de calcinação a área superficial foi de $11,34 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Uma menor área, com um conseqüente maior número de partículas aglomeradas, somado a uma grande perda de massa em uma reação altamente exotérmica, favorecem a formação de núcleos de cristalização, o que pode explicar a necessidade de um menor tempo de calcinação para os pós obtidos na primeira etapa de calcinação.

No intuito de verificar a influência do tempo de calcinação no precursor amorfo, submeteu-se o mesmo, ao tratamento térmico a 444°C em diferentes tempos. Esta temperatura foi escolhida, por ser considerada a temperatura provável de cristalização, baseado nas análises de DSC (Figura 4.10). A Figura 4.17 apresenta a evolução da fase PT com o tempo de calcinação, caracterizada por DRX para o precursor amorfo calcinado a 444°C . Um pico largo foi observado para ambos os precursores amorfo e calcinado, por 5 minutos, caracterizando uma estrutura amorfa. Após 20 minutos de calcinação, pode-se verificar o início da cristalização do material, por intermédio de uma fase PbTiO_3 cúbica. Para os tempos de calcinação superiores, pode-se observar uma transição gradual do PT cúbico para o tetragonal. Para o tempo de calcinação de 960 minutos, observa-se a presença de todos os picos bem definidos, referentes à fase PT tetragonal. Estes resultados sugerem que o PT cúbico, nucleou antes do PT tetragonal.

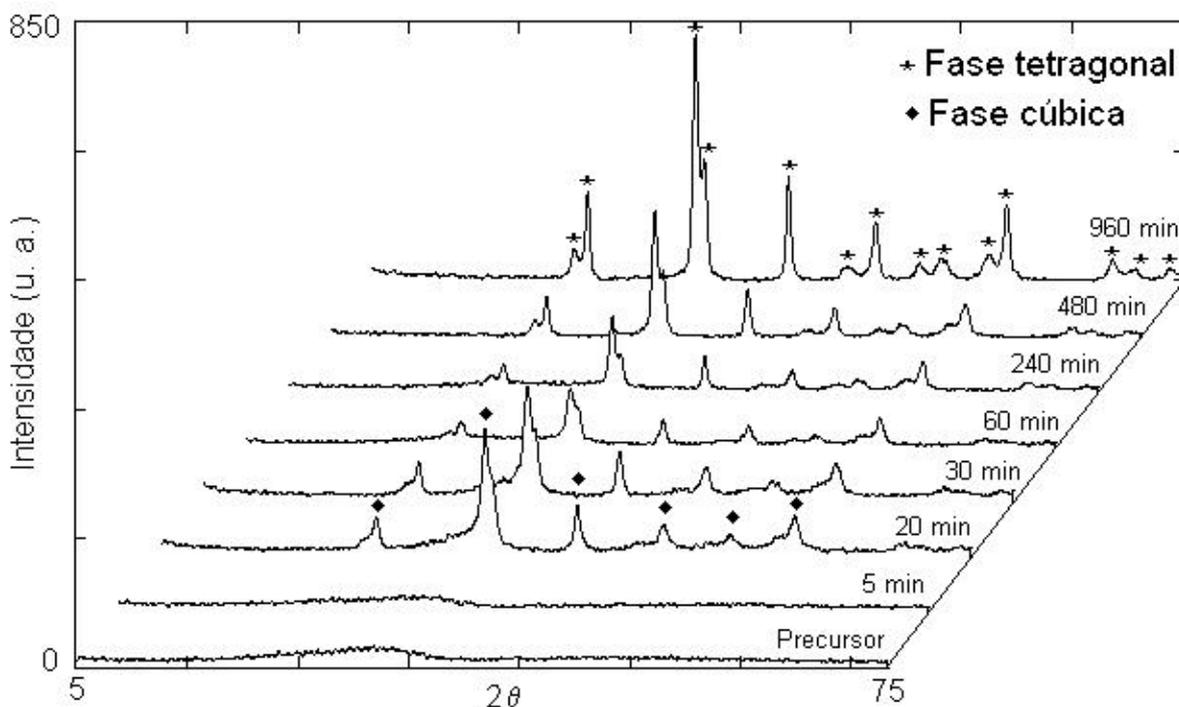


FIGURA 4.17 - Difratogramas referentes ao precursor amorfo calcinado a 444 C por tempos que variaram entre 5 e 960 minutos.

A Figura 4.18 ilustra os resultados obtidos por espectroscopia Raman, obtidos com um comprimento de onda de excitação de 488 nm, para precursor amorfo calcinado a 444 C entre 5 e 960 minutos. Pode-se observar, que para o precursor amorfo não há a presença de nenhum modo vibracional. Entretanto, para o precursor calcinado por 5 minutos, verifica-se dois modos vibracionais nas regiões de aproximadamente 100 e 750 cm^{-1} . O modo vibracional a 750 cm^{-1} , como anteriormente discutido é característico de fónons ópticos longitudinais⁵⁰, típicos de estrutura perovisquita. Com o aumento do tempo de calcinação, os modos vibracionais do espectro Raman se definem melhor, sendo característicos de uma estrutura PT cristalina. Pode-se verificar, que o espectro obtido, assim como o do estudo do precursor amorfo em função da temperatura de calcinação (Figura 4.13), também é semelhante ao dos pós da segunda etapa de calcinação (Figuras 4.6 e 4.8).

Na obtenção de PT e PZT^{53,54}, por métodos químicos, há a formação de uma fase cristalina intermediária, pirocloro ou fluorita, antes da formação da fase perovisquita. Este resultado, sugere que houve segregação de fase ou desvio estequiométrico durante o processo de síntese. Neste trabalho, por intermédio dos

resultados de DRX e espectroscopia Raman, pode-se verificar que não houve a formação de fase pirocloro ou alguma outra fase cristalina intermediária durante o processo de síntese, somente a fase PT cúbica foi encontrada.

É importante ressaltar, que para a amostra calcinada por 5 minutos não foi observado pico de difração na análise de DRX. Entretanto, os resultados de espectroscopia Raman desta amostra, mostram modos vibracionais. Este resultado, pode indicar que há um curto limite de ordem nesta amostra, assim como, ligações Ti-O em coordenação octaedral, que reforçam os dados de espectrofotometria no infravermelho para a complexação do titânio no precursor.

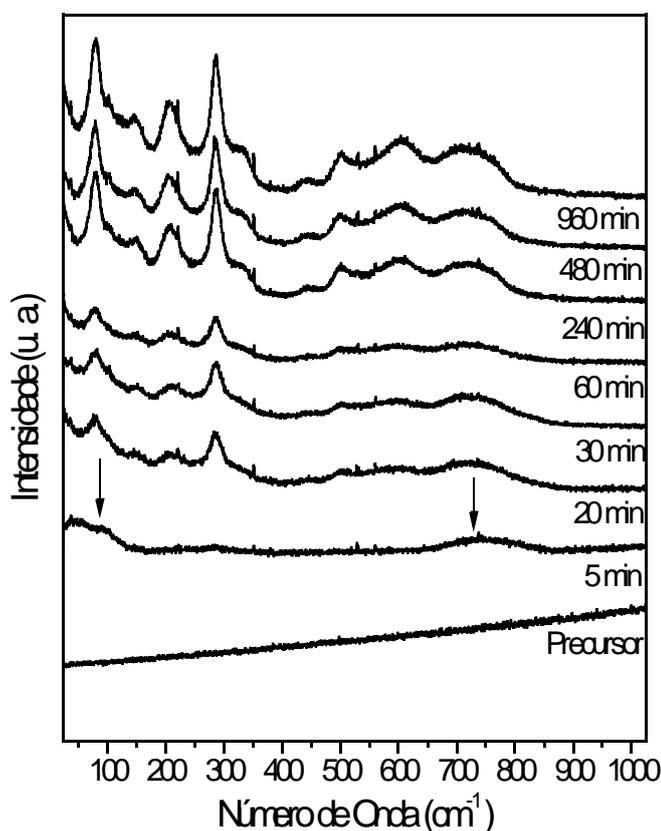


FIGURA 4.18 - Espectros Raman referentes ao precursor amorfo calcinado a 444 C entre 5 e 960 minutos.

A Figura 4.19 ilustra uma micrografia obtida por HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*), para o precursor amorfo calcinado por 5 minutos. Nesta micrografia, pode-se verificar a presença de algumas linhas, que são referentes aos possíveis planos cristalinos da amostra, indicando uma ordem a

curta distância no material, concordando então, com os resultados de espectroscopia Raman.

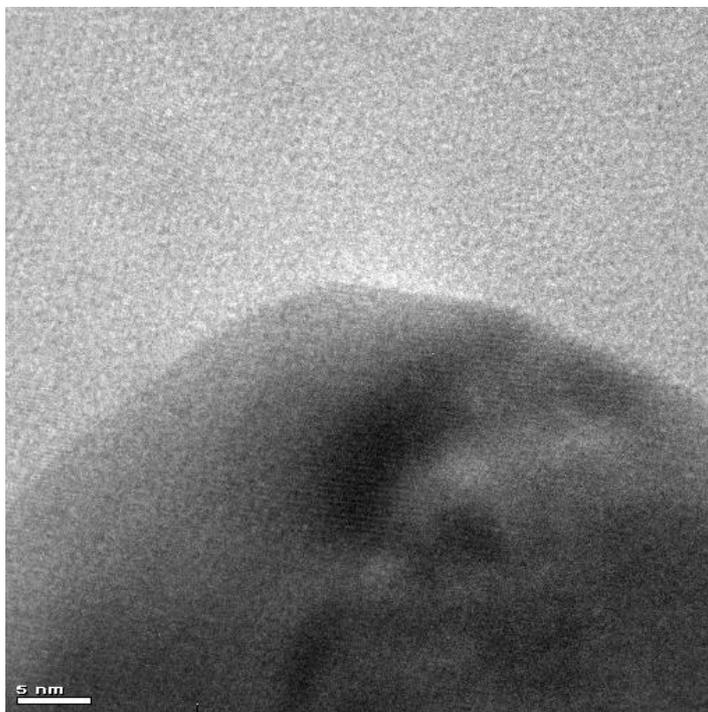
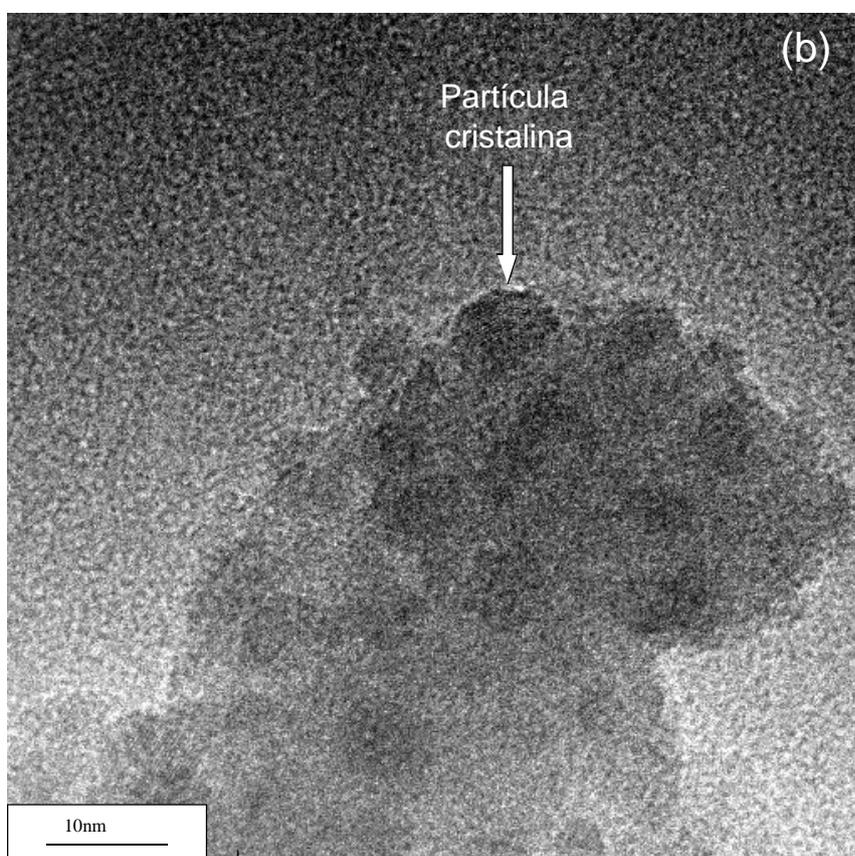
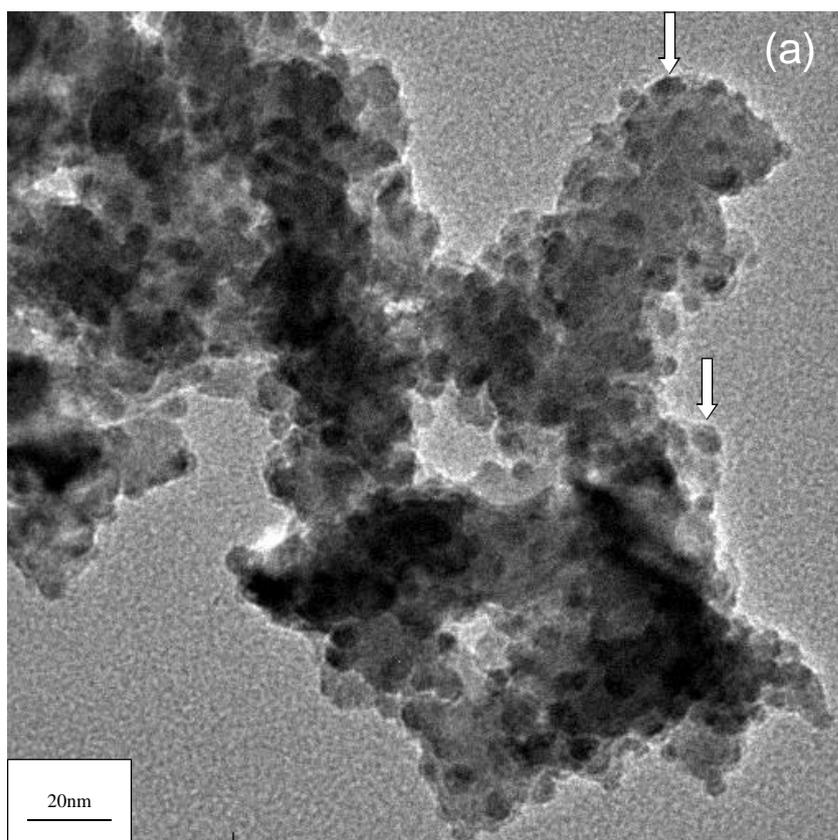


FIGURA 4.19 - Micrografia obtida por HRTEM referente ao precursor amorpho calcinado a 444 C por 5 minutos.

A Figura 4.20 ilustra as micrografias obtidas HRTEM do precursor amorpho calcinado a 444°C por 20 min. A Figura 4.20a ilustra uma imagem de HRTEM em baixo aumento, em que se pode verificar partículas amorphas maiores, com partículas cristalinas pequenas. A Figura 4.20b ilustra uma micrografia altamente ampliada, em que se pode verificar linhas, que representam os diferentes planos cristalográficos de uma das partículas cristalinas. Pode-se verificar também nesta micrografia, que o tamanho das partículas cristalinas são da ordem de 5 nm. O padrão de difração de elétrons desta amostra (Figura 4.20c), o qual foi classificado como referente ao PT cúbico, mostra a combinação de pontos e anéis característicos de partículas cristalinas. Com isto, pode-se verificar, que os resultados de HRTEM, concordam com os de DRX (Figura 4.17), que mostra um difratograma referente à fase cúbica do PT cristalino, para 20 minutos de calcinação.



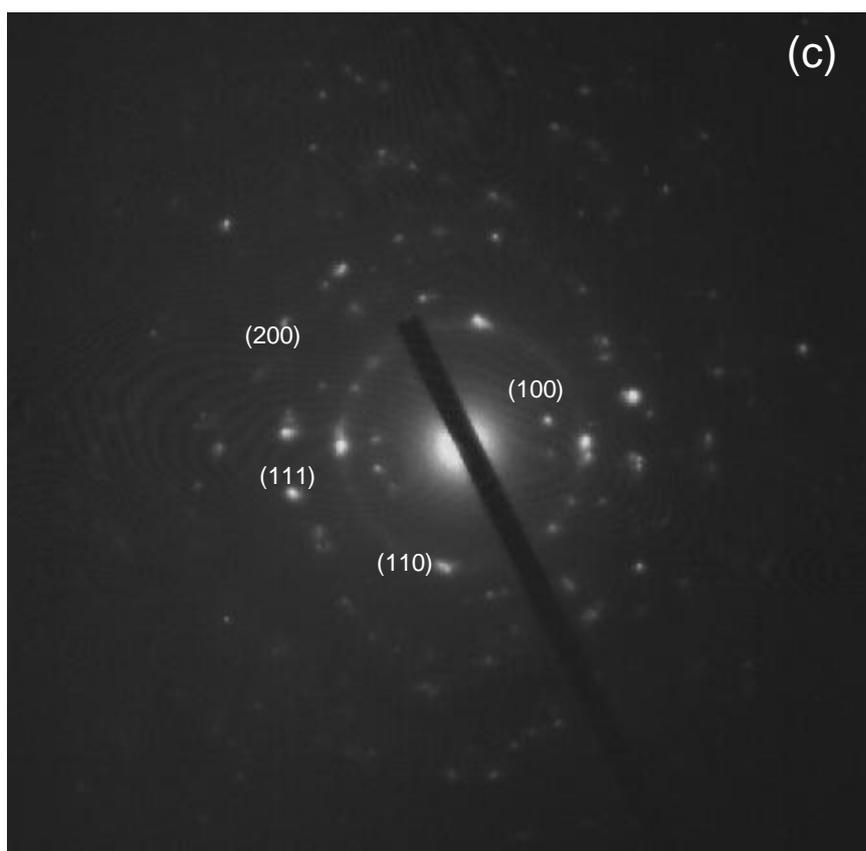


FIGURA 4.20 - Micrografias obtidas por HRTEM referentes ao precursor amorfo calcinado a 444 C por 20 minutos. (a) Imagem de HRTEM com baixo aumento, (b) imagem de HRTEM altamente ampliada e (c) padrão de difração. As setas indicam partículas nanocristalinas.

Por intermédio dos resultados de DRX e HRTEM, pode-se verificar que a formação da fase PT a 444 C obtida a partir do precursor amorfo, se dá com a formação de uma fase intermediária PT cúbica, que com o aumento do tempo de calcinação tende a passar para a fase tetragonal.

Na Figura 4.21 estão ilustradas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), referentes ao precursor amorfo calcinado a 444 C por 60 minutos (a) e a 444 C por 240 minutos (b). Pode-se se observar a presença de algumas partículas isoladas, que para ambos os casos apresentam um tamanho ao redor de 150 nm.

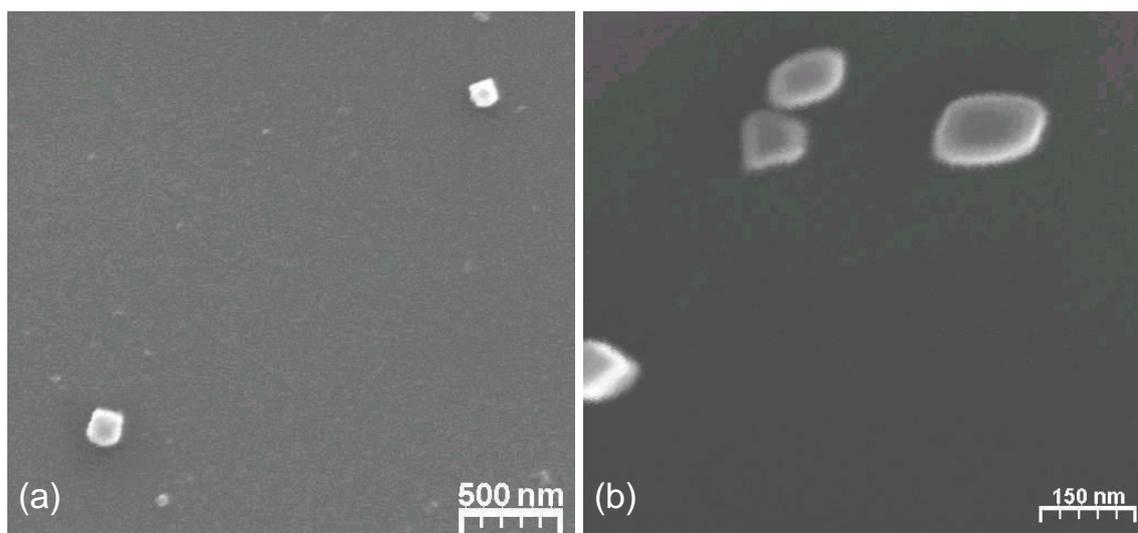


FIGURA 4.21 - Micrografias obtidas por MEV referentes ao precursor amorfo calcinado a 444 C por: (a) 60 minutos e (b) 240 minutos.

Em um estudo preliminar, KAKIHANA et al.⁵⁵ reportaram uma transformação direta do precursor amorfo para o tetragonal, durante a síntese desta perovisquita utilizando o mesmo método químico, em que não foi observada a fase PT cúbica. No estudo realizado por estes autores, o menor tempo de calcinação na temperatura de 400°C foi a 120 minutos. Somente a fase tetragonal foi identificada sob estas condições de calcinação. Deve também ser enfatizado, que no trabalho de Kakihana, o tratamento de pré-calcinação foi a 300°C por 2 horas, o qual ocasionou uma perda de massa significativa durante o posterior processo de calcinação. Estes dois pontos, isto é, o longo tempo de calcinação e a significativa perda de massa em uma reação altamente exotérmica, pode explicar porque a fase PT cúbica não foi observada.

A gradual transição do PT cúbico para o tetragonal com o aumento do tempo de calcinação, sugere que a transformação de fase é controlada por parâmetros cinéticos. Considerando-se esta hipótese, a transformação pode estar relacionada ao crescimento de partícula, decorrente de um processo de difusão. O crescimento de partículas é favorecido a longos tempos de calcinação, podendo resultar em uma transformação de estrutura cúbica para tetragonal. Fato, que pode ser sustentado pelos resultados obtidos por MEV, que mostram partículas ao redor de 150 nm, para os tempos referentes a 60 e 240 minutos de calcinação. Por outro lado, os resultados obtidos por HRTEM para o pó calcinado por 20 minutos, mostram

partículas na ordem de 5 nm.

A identificação do PT cúbico como única fase intermediária, suporta a hipótese que a homogeneidade química é mantida a nível molecular durante o processo de síntese, como sugerido por KAKIHANA et al.⁵⁵.

Com a finalidade de compreender, como ocorre o processo de cristalização do PT, obtido a partir do precursor amorfo, foram utilizadas técnicas de absorção de raios X, a fim de realizar uma análise comparativa das posições dos átomos de Ti no PT amorfo e cristalino. Para isto, foram obtidos espectros XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) e EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) destes materiais.

Os estudos da borda de absorção da camada K do átomo de titânio, espectros XANES, para as amostras calcinadas a 200 e 600°C por 5 minutos, amostras amorfa e cristalina respectivamente, estão representados na Figura 4.22. Estes espectros mostram uma absorção de pré-borda característica de compostos de Ti^{56,57}.

O espectro da amostra cristalina é semelhante ao espectro XANES do PbTiO₃ cristalino encontrado na literatura⁵⁸. Este espectro, é característico de uma estrutura perovisquita P4mm, o que concorda com os resultados de DRX, que mostra uma estrutura tetragonal para esta amostra.

Utilizando-se as notações de PILLEP et al.⁵⁷ para indicar as principais características deste espectro, pode-se verificar duas transições de pré-borda denominadas A₂ e A₄. De acordo com a literatura^{57,59}, as características A₂ e A₄ são causadas por transições eletrônicas 1s Ti 3d/O 2p. As características A₂ e A₄ ocorrem respectivamente, pela quebra da simetria de degenerescência dos orbitais t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) e e_g (d_{x²-y²}, d_{z²}) dos orbitais 3d do Ti, em um campo ligante octaedral. Estas transições eletrônicas, não ocorrem em um meio centrossimétrico (Regra de Laporte), como em um octaédro regular. Estes desdobramentos ocorrem no PT, devido à distorção tetragonal do Ti. Ocorrendo uma diminuição das intensidades dos picos de pré-borda, com a diminuição desta distorção⁵⁷.

No espectro XANES obtido (Figura 4.22), mostra que os picos A₂ e A₄ são mais intensos para a amostra de PT cristalina. Como é conhecido, a fase PT cristalina tetragonal é muito distorcida em sua primeira camada de coordenação⁴⁵. Então, a partir destes resultados, pode-se considerar que a primeira camada de

coordenação da amostra amorfa, possa ser mais ordenada à curta distância, que a da amostra cristalina.

As características de pré-borda obtidas para as amostras de PT são muito similares às obtidas por BEHRENS et al.⁶⁰ no estudo de silicato de titânio. Baseando-se na maior largura das características de absorção de pré-borda, estes autores assumiram a existência de diferentes coordenações do átomo de Ti coexistindo com Ti octaedral dominante. Neste estudo, estes autores demonstraram que seus compostos amorfos eram formados basicamente por Ti tetracoordenado por oxigênio, formando uma estrutura tetraédrica, por Ti pentacoordenado por oxigênio, formando uma estrutura pirâmide de base quadrada e por Ti hexacoordenado, formando uma estrutura octaedral. Assim, pelos resultados obtidos nos espectros XANES, possivelmente pode-se fazer esta mesma suposição para os pós de PT sintetizados, ou seja, que o PT amorfo apresente uma ordem à curta distância, com átomos de Ti em diferentes coordenações, em um meio de titânio octaedral dominante.

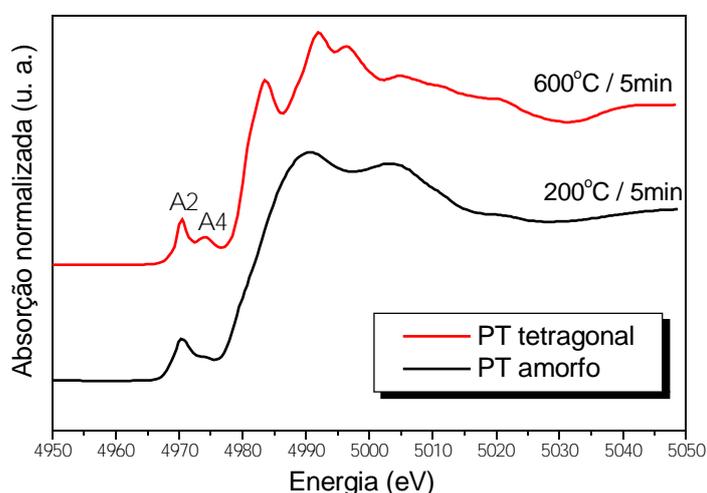


FIGURA 4.22 - Espectro XANES das amostras de PbTiO_3 cristalina e amorfa.

A análise dos espectros após a borda de absorção da camada K do átomo de titânio, está representada na Figura 4.23, que apresenta a magnitude da transformada de Fourier dos espectros EXAFS. Nesta figura estão demonstrados os espectros da amostra de PT amorfa, calcinada a 200 C por 5 minutos e da

crystalina (tetragonal) calcinada a 600 C, também por 5 minutos. O primeiro pico, referente à primeira camada de coordenação, ou seja, às ligações Ti-O, encontra-se bem definido para ambas as amostras. Pode-se observar, que este pico é mais intenso para a amostra amorfa, que para a cristalina. Isto pode indicar, que a desordem da amostra amorfa é menor que a da amostra cristalina, o que concorda com os resultados da borda de absorção (espectros XANES). Pode-se observar também, que o primeiro pico do material amorfo, indica uma maior distância de ligação Ti-O que o do material cristalino.

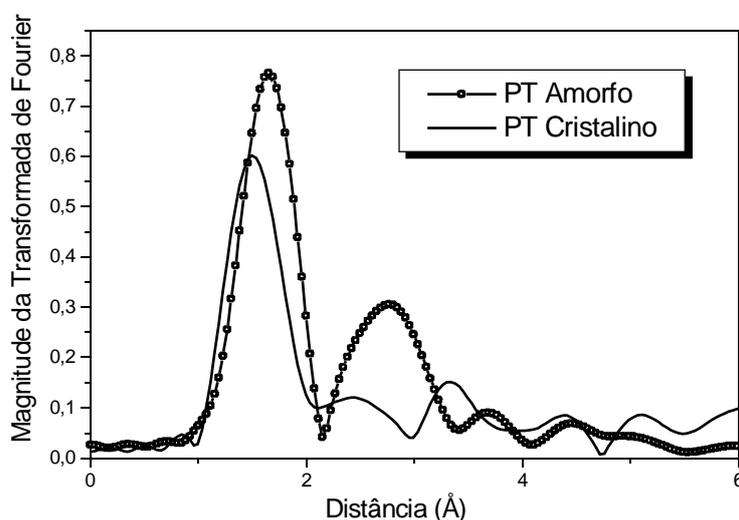


FIGURA 4.23 - Magnitude da transformada de Fourier dos compostos de PbTiO_3 cristalino e amorfo.

Os resultados de ajuste para a primeira camada de coordenação das ligações (Ti-O) para a amostra cristalina (tetragonal), estão representados na Tabela 4.2. Para o ajuste nesta primeira camada, o número de coordenação (N) foi mantido fixo e foram obtidos as distâncias interatômicas (R), fatores de Debye-Waller () e a energia de mudança de fase (E . De acordo com a estrutura tetragonal, três números de coordenação foram utilizados para a simulação da primeira camada da amostra cristalina: um átomo oxigênio localizado a 1,76 Å, quatro átomos de oxigênio localizados a 1,98 Å e um átomo de oxigênio localizado a 2,39 Å. Para verificar a validade das simulações, também foram variados os números de

coordenação. Nestas condições, o fator de Debye-Waller ou o número de coordenação mudaram apreciavelmente. Muitas simulações de configurações para as ligações Ti-O foram realizadas para a amostra amorfa. Foram realizados ajustes, utilizando-se número de coordenação igual a seis para o Ti, mas não foram obtidos bons resultados. O mesmo ocorreu para o número de coordenação cinco. A melhor simulação foi obtida com um modelo de dois números de coordenação, representados na Tabela 4.2. Este fato, pode ser uma consequência da mistura das duas estruturas Ti-O, ou seja, uma mistura de Ti em coordenação octaedral, com Ti pentacoordendo formando uma pirâmide de base quadrada. A comparação entre as curvas teóricas experimentais para as amostras cristalina e amorfa está representada na Figura 4.24. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por XANES e com os resultados de EXAFS reportados por SENGUPTA et al.⁶¹ para PT amorfo preparado pelo método sol-gel.

TABELA 4.2 - Resultados de ajuste para a primeira camada de coordenação do átomo Ti, em que N é o número de coordenação do oxigênio, R o comprimento de ligação, σ é o fator de Debye Waller ao redor do átomo de Ti e E a energia de mudança de fase.

Amostra	N Ti-O	R Ti-O (0,01) (Å)	Ti-O (0,02) (Å)	E (eV)
PbTiO ₃ cristalino	*1	1,76	0,05	5,0
	*4	1,96	0,01	2,3
PbTiO ₃ amorfo	*1	2,40	0,12	5,2
	1	1,74	0,06	11,0
	5	1,96	0,08	9,0

*Valores mantidos constantes durante o procedimento de ajuste.

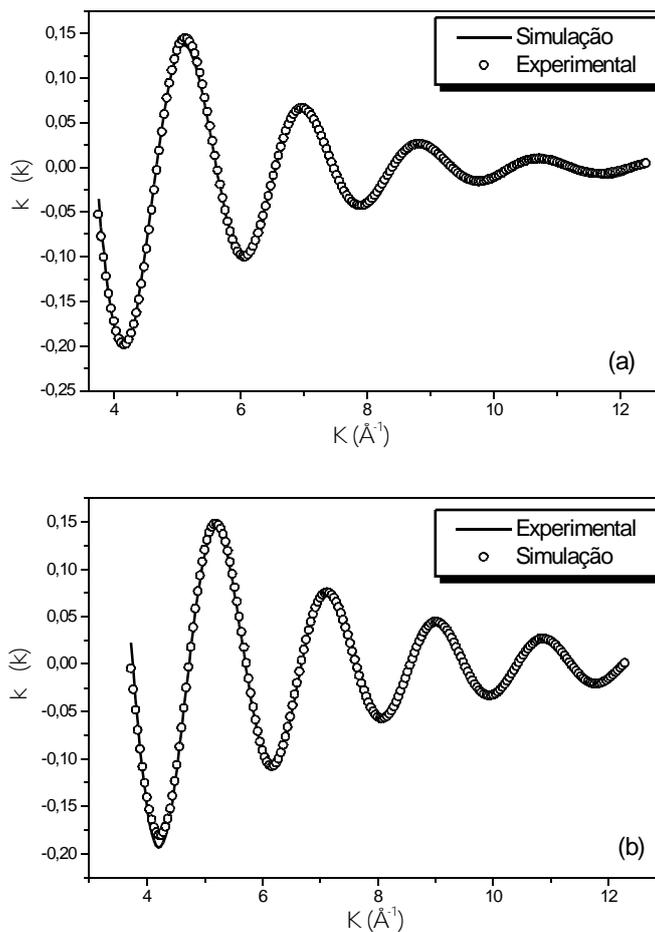


FIGURA 4.24 - Comparação entre as curvas teóricas e experimentais para as amostras: (a) cristalina (PT tetragonal) e (b) amorfa.

Cálculos mecânico quânticos *ab-initio*⁶², sugerem que a ligação química entre titânio e oxigênio (Ti-O) apresenta um caráter altamente covalente, enquanto ligações entre o cátion chumbo e o oxigênio são basicamente iônicas. Este fato, juntamente com os resultados de EXAFS e XANES, sugerem que o PT amorfo é formado por uma rede de O-Ti-O em uma ordem à curta distância. A carga positiva do cátion Pb deve ser compensada negativamente por ânions oxigênio que não participam da rede, ocupando posições aleatórias no material.

Baseando-se nesses dados experimentais é possível atribuir um modelo qualitativo para descrever o processo de cristalização do PT, que está ilustrado na Figura 4.25. Neste modelo, o cátion Pb atua como um modificador da rede, através de um processo de difusão à curta distância, devido às baixas temperaturas de calcinação. A difusão do íon Pb deve dirigir a transformação do Ti coordenado por

cinco oxigênios com a estrutura de uma pirâmide de base quadrada para o Ti coordenado por seis oxigênios com uma estrutura octaédrica. Durante a difusão à curta distância do Pb, deve ocorrer uma difusão simultânea dos íons oxigênio, alterando o número de coordenação do Ti de cinco para seis, ou seja, transformando a estrutura pirâmide de base quadrada do Ti para uma estrutura octaédrica. Então, no final deste processo uma perovisquita PT cúbica deverá ser formada. Como consequência do processo de difusão à curta distância, a configuração de equilíbrio, que neste caso é a PT tetragonal é cineticamente inibida, resultando em uma fase PT cúbica metaestável. A fase PT cúbica é formada preferencialmente, devido à sua similaridade com a fase PT amorfa. Então, pode-se verificar que a cristalização da perovisquita PT cúbica é cineticamente mais favorável que a da perovisquita PT tetragonal. Aproximações similares foram utilizadas para explicar a estabilidade da fase fluorita, durante a síntese de PZT pelo método sol-gel⁶³.

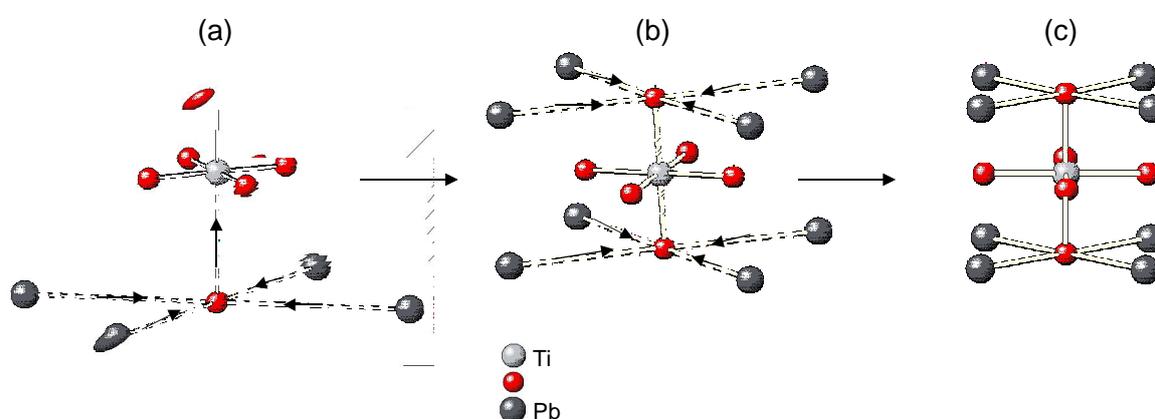


FIGURA 4.25 – Modelo esquemático atribuído ao processo de cristalização do PT: (a) aproximação dos átomos de Pb da estrutura pentacoordenada; (b) aproximação dos átomos de Pb da estrutura hexacoordenada e (c) formação da estrutura cúbica.

4.4 - Quarta Etapa de Calcinação

Na Figura 4.26 estão representados os difratogramas obtidos por DRX, referentes ao precursor amorfo calcinado a 300 C por 4 e 6 horas, em fluxo de oxigênio, sendo que, a cada 2 horas de calcinação o material foi removido do forno e desaglomerado. O objetivo disto, foi promover a máxima eliminação de material orgânico residual, nesta temperatura. Pode-se observar que para ambas as temperaturas, foram obtidos picos largos, característicos de pós amorfos.

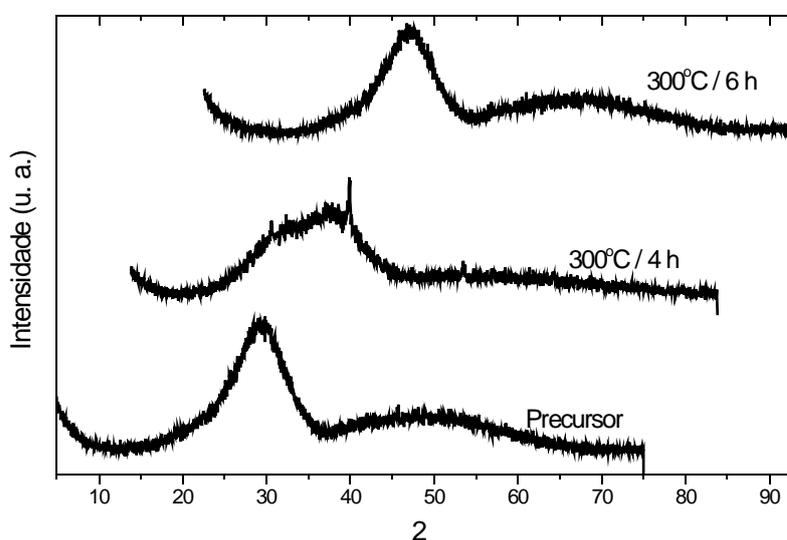


FIGURA 4.26 - Difratogramas referentes ao precursor amorfo calcinado a 300 C por 4 e 6 horas em fluxo de oxigênio.

Os resultados de espectrofotometria na região do infravermelho para o precursor amorfo e para o precursor amorfo calcinado a 300 C por 4 e 6 horas em fluxo de oxigênio, estão representados na Figura 4.27. De acordo com os resultados anteriormente analisados para a Figura 4.19 e comparando-se os espectros obtidos com o do precursor amorfo, pode-se observar que ainda há a presença de material orgânico residual nas amostras.

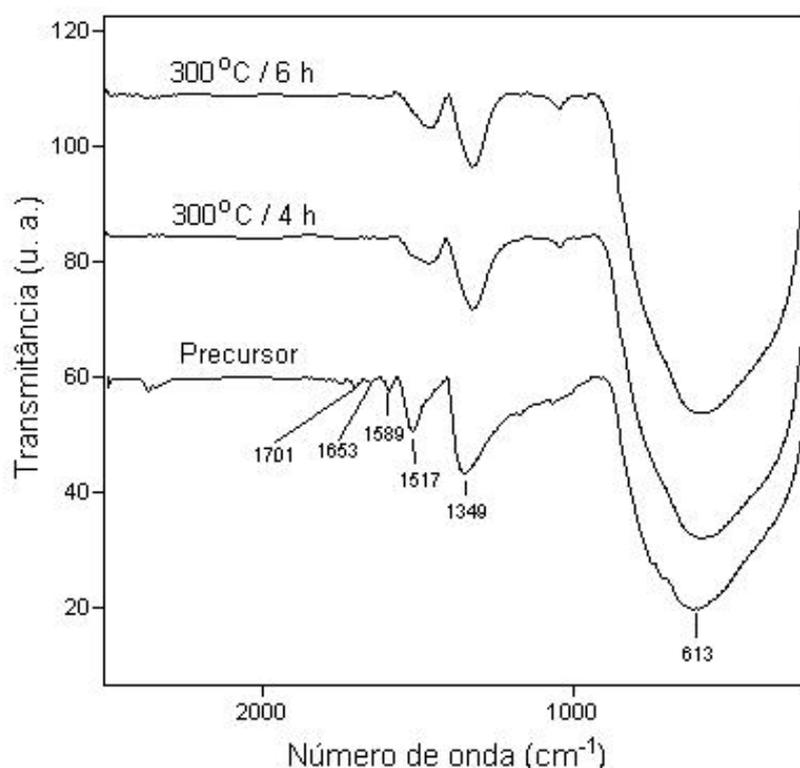


FIGURA 4.27 - Espectros na região do infravermelho referentes ao precursor amorfo calcinado a 300 C por 4 e 6 horas em fluxo de oxigênio.

Os resultados de DSC, obtidos a uma taxa de aquecimento de 5 C por minuto, para o precursor amorfo calcinado a 300 C, por 4 e 6 horas, em fluxo de oxigênio, estão representados na Figura 4.28. Os picos exotérmicos a 409 C, podem ser atribuídos à eliminação de material orgânico residual. Apesar de não ter sido detectada perda de massa na caracterização por TGA, pode ser comprovada a presença de material orgânico nestas amostras, pelos espectros na região do infravermelho (Figura 4.27). Os picos em 490 C, podem ser atribuídos à transição de fase tetragonal para cúbica do material. Estes resultados, concordam com a análise de DSC realizada para o precursor amorfo (Figura 4.28).

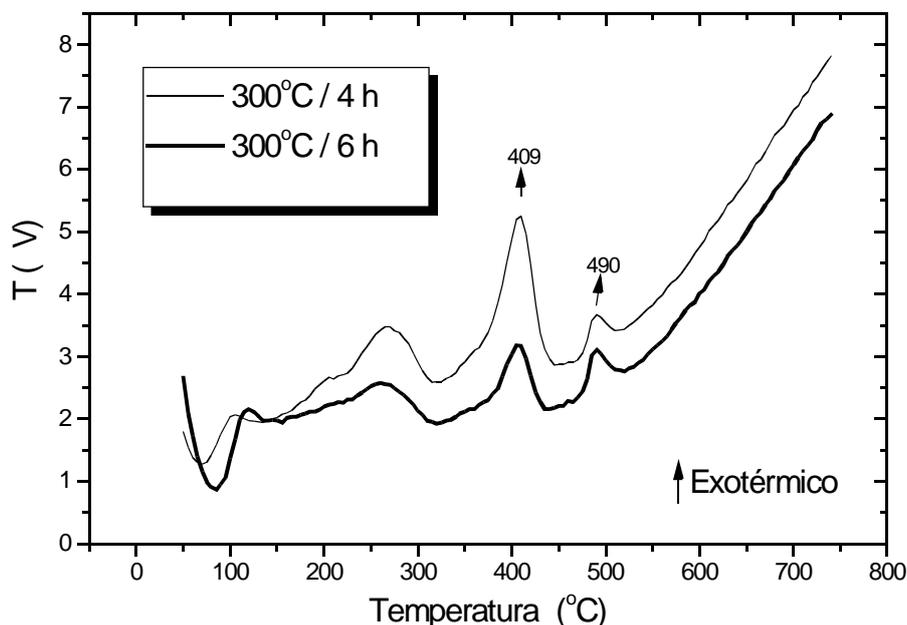
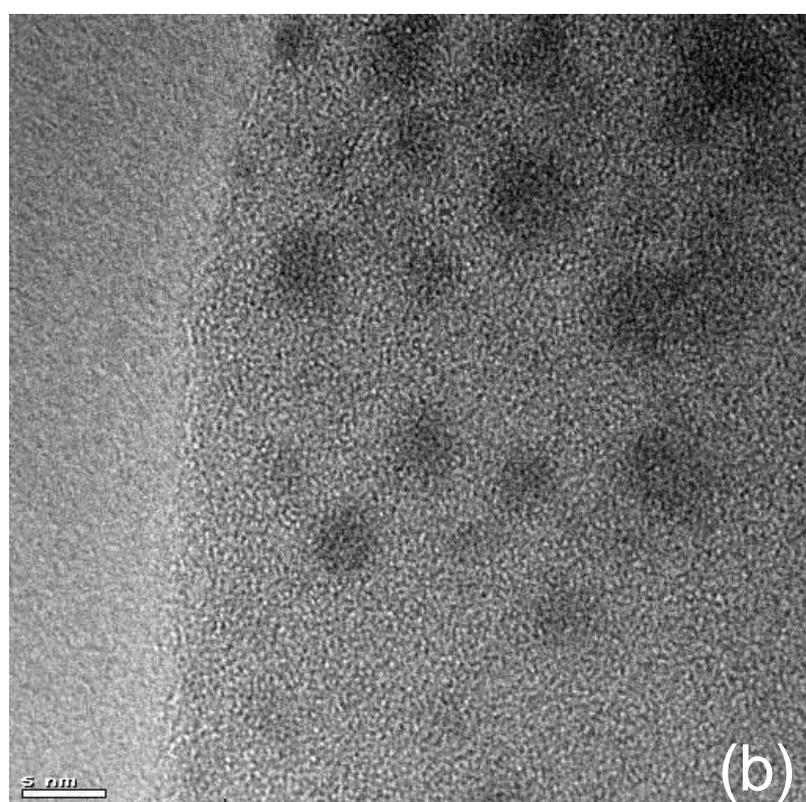
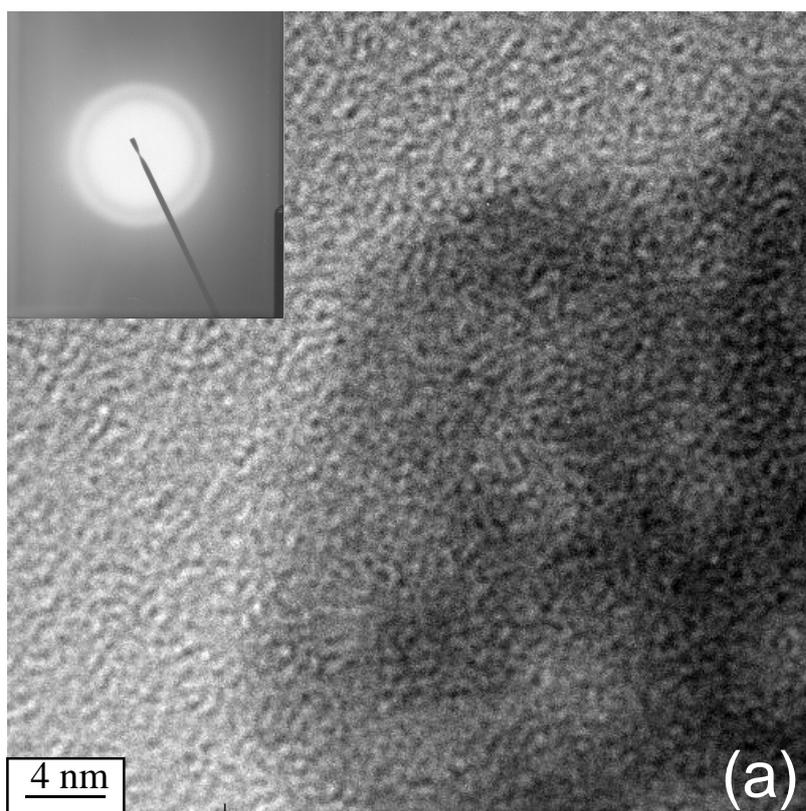


FIGURA 4.28 - Curvas obtidas por DSC referentes ao precursor amorfo calcinado a 300 C por 4 e 6 horas.

A Figura 4.29 ilustra as micrografias obtidas por HRTEM, para o precursor amorfo calcinado a 300 C por 6 horas em fluxo de O_2 . Na Figura 4.29a, verifica-se que não há a presença de planos referentes a partículas cristalinas, caracterizando um pó amorfo. Este fato é confirmado pelo padrão de difração de elétrons, que mostra anéis largos e difusos, típicos de sólidos amorfos. Concordando então, com os resultados de DRX para esta amostra. Entretanto, este pó se cristaliza sob o feixe de elétrons, como pode ser observado na Figura 4.29b, em que pode ser visualizada a presença dos primeiros núcleos de cristalização do material. Com o aumento do tempo de permanência da amostra sob o feixe de elétrons, é possível observar, a presença de linhas em diferentes orientações, que são referentes aos planos cristalográficos da amostra cristalizada (Figura 4.29c).



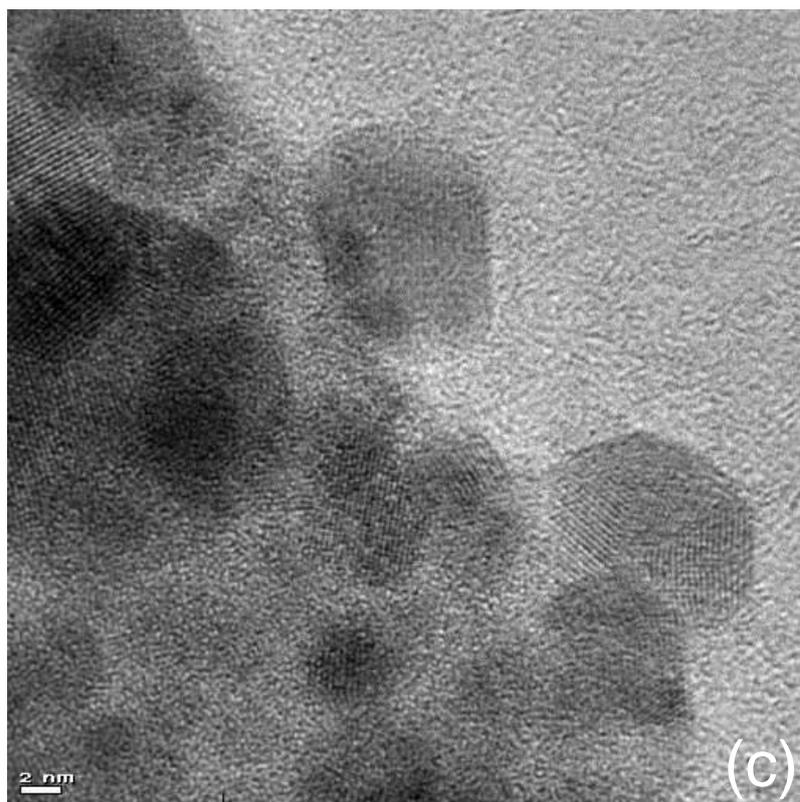


FIGURA 4.29 - Micrografias obtidas por HRTEM para o precursor amorfo calcinado a 300 C por 6 horas em fluxo de O₂: (a) Pó amorfo com o padrão de difração de elétrons; (b) formação de núcleos de cristalização sob o feixe de elétrons e (c) material cristalizado sob o feixe de elétrons.

4.5 - Propriedade Fotoluminescente

A Figura 4.30 ilustra o espectro da dependência da reflectância do PT como uma função da temperatura de calcinação. Neste espectro, pode-se observar que o PT amorfo apresenta bordas ópticas exponenciais (bordas de Urbach) (região II) e uma cauda (região III). Estas bordas são típicas de semicondutores amorfos, sendo atribuídas à presença de estados eletrônicos localizados próximos à região da banda *gap* e foram detectadas em As₂S₃ amorfo⁶⁴. Nesta Figura, pode-se observar as diferenças espectrais, dependentes da temperatura de calcinação entre o PT amorfo e o cristalino. As bordas ópticas exponenciais e a cauda variam sensivelmente com o tratamento térmico empregado. Com o aumento da temperatura de calcinação, as bordas exponenciais e a cauda tendem a

desaparecer (regiões II e III da Figura 4.30) e uma típica borda óptica de material cristalino aparece.

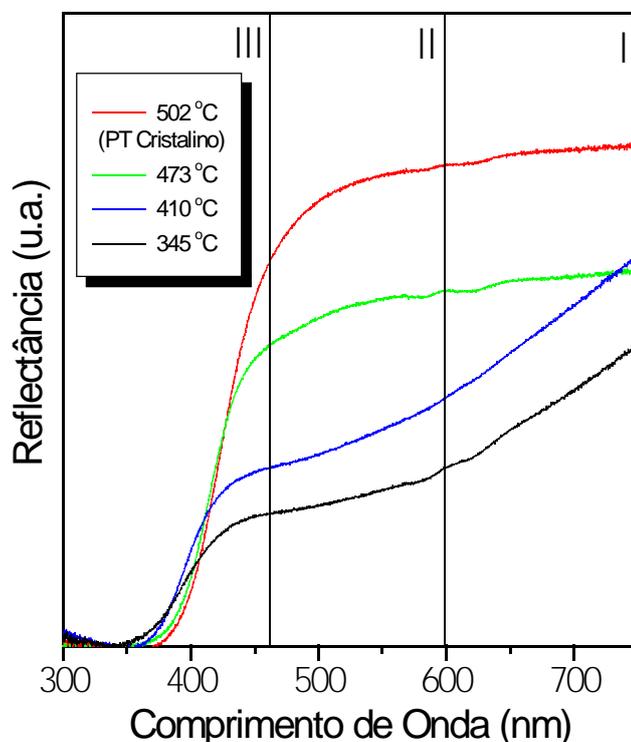


FIGURA 4.30 - Dependência espectral da reflectância para o precursor amórfico tratado termicamente entre 345 e 502 C.

A Figura 4.31, ilustra o comportamento fotoluminescente para o precursor amórfico calcinado entre 345 e 502 C. Pode-se verificar, que o comportamento fotoluminescente para o PT também é sensível à alterações no tratamento térmico. Com o aumento da temperatura de calcinação, a intensidade da fotoluminescência diminui ou desaparece. Quando o material torna-se ordenado na forma cristalina, a intensidade fotoluminescente é zero à temperatura ambiente. Este comportamento, concorda com os dados de reflectância obtidos para o material (Figura 4.30).

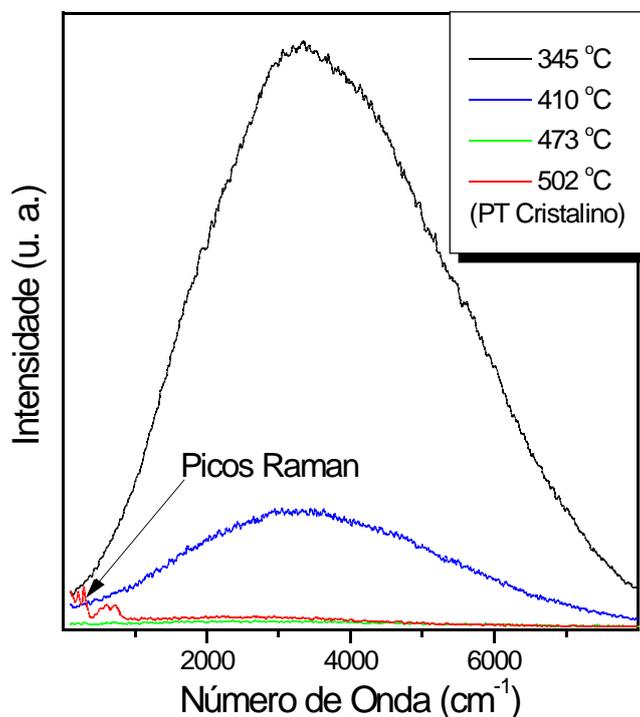


FIGURA 4.31 – Espectros de fotoluminescência do precursor amorfo tratado termicamente entre 345 e 502 C. Os picos observados para o PT cristalino são referentes ao espectro Raman típico deste material (Figura 4.13).

Os resultados de absorção óptica e fotoluminescência obtidos, indicam que o comportamento fotoluminescente está diretamente relacionado às bordas ópticas exponenciais e à cauda. A natureza destas bordas ópticas exponenciais e da cauda, apresentam uma relação direta com a estrutura amorfa e podem ser atribuídas à desordem estrutural do PT amorfo, assim como à penta e hexacoordenação dos cátions de Ti ou pelos defeitos promovidos pelos oxigênios que não estão ligados à rede, como foi verificado pelos resultados de XANES e EXAFS (item 4.3). Em adição a estes defeitos, outros defeitos podem estar presentes na estrutura amorfa, como por exemplo, vacâncias de oxigênio. Estes defeitos positivamente carregados, podem originar-se da possibilidade de diferentes estados de valência do íon Ti, assim como Ti^{+3} e Ti^{+4} .

A dependência da fotoluminescência com o tempo empregado na calcinação e conseqüentemente com a concentração de material carbônico residual, pode ser

verificada pelos espectros referentes à calcinação do precursor amorfo a 300 C entre 4 e 10 horas (Figura 4.32). A intensidade da fotoluminescência para estas amostras aumenta gradualmente do precursor amorfo para o material calcinado a 300°C por 6 horas, fato que pode ser atribuído à maior eliminação de carbono residual devido ao aumento do tempo de tratamento térmico. Depois diminui abruptamente para a amostra calcinada por 10 horas. Este fato, indica que a fotoluminescência aumenta com um aumento da ordem a curta distância do material, devido ao aumento no tempo de calcinação, com a conseqüente eliminação de carbono residual e diminui quando a estrutura do material torna-se mais próxima da cristalina.

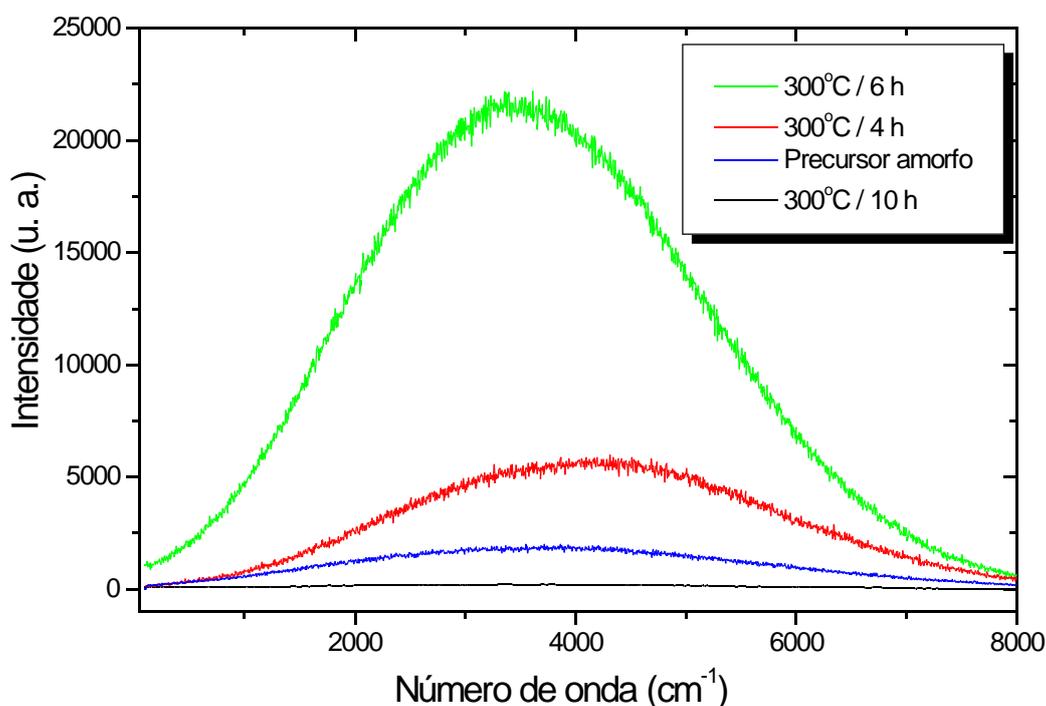


FIGURA 4.32 - Espectros de fotoluminescência do precursor amorfo tratado termicamente a 300 C entre 4 e 10 horas em fluxo de oxigênio.

Pode-se observar, que o material calcinado a 300 C por 10 horas, ainda não está cristalino, pois pode ser verificada propriedade fotoluminescente quando este é analisado isoladamente. Isto indica, que houve uma diminuição na intensidade, mas não uma total eliminação desta propriedade (Figura 4.33). Nesta figura, pode-se

observar sinais pouco intensos, na região de aproximadamente 300 e 700 cm^{-1} . Isto, pode indicar uma pequena ordem à curta distância neste material amorfo, fato que possivelmente é o responsável pela diminuição da fotoluminescência neste material.

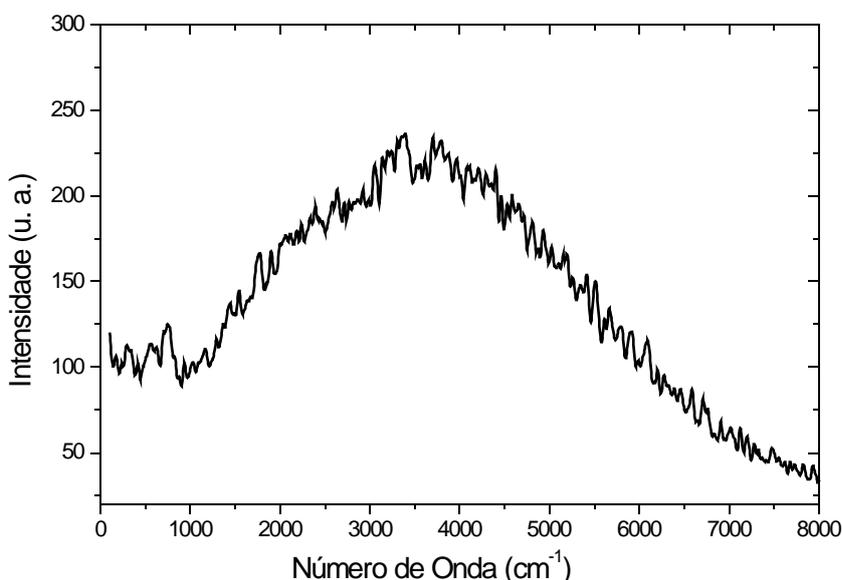


FIGURA 4.33 - Espectro de fotoluminescência do precursor amorfo calcinado a 300 C por 10 horas.

A Figura 4.34 ilustra o espectro da dependência da reflectância do PT como uma função do tempo empregado na calcinação, para o precursor amorfo calcinado a 300 C entre 4 e 10 horas em comparação com uma amostra de PT cristalino. Neste espectro, pode-se observar que as bordas ópticas variam com o tempo de calcinação empregado. Pode-se verificar também, que o material tratado a 4 e 6 horas apresenta as bordas ópticas exponenciais características de um material amorfo. A borda óptica que mais se assemelha à da amostra cristalina é a referente ao precursor amorfo tratado por 10 horas, mas ainda há significativas diferenças entre ambas.

Esses resultados, reforçam a idéia de que o comportamento fotoluminescente está diretamente relacionado com a estrutura amorfa do material, concordando com os resultados do estudo da fotoluminescência como dependente da temperatura de calcinação (Figura 4.32).

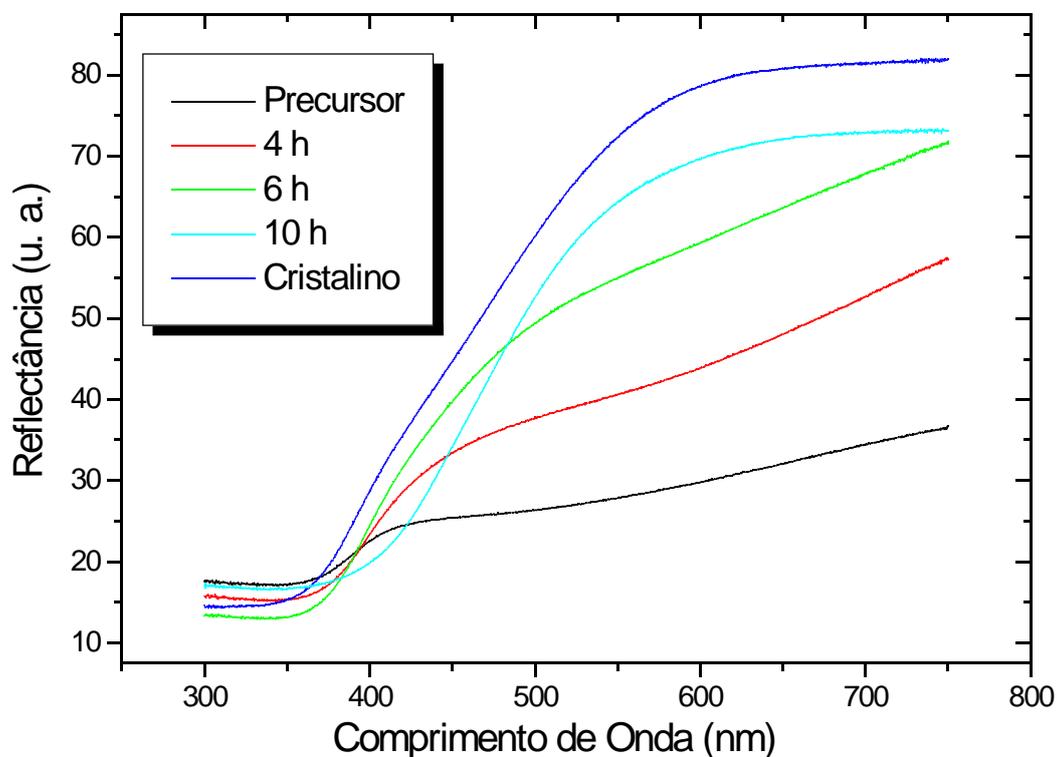


FIGURA 4.34 - Dependência espectral da reflectância para o precursor amorfo tratado termicamente a 300 C entre 4 e 10 horas em fluxo de oxigênio.

O comportamento fotoluminescente do precursor amorfo como uma função do comprimento de onda de excitação (457, 488 e 514 nm) está ilustrado na Figura 4.35. Analisando-se o espectro, verifica-se que a intensidade do comportamento fotoluminescente diminui com o aumento do comprimento de onda de excitação empregado. Com isto, pode-se observar, que o comprimento de onda para excitação é uma variável importante e pode ser otimizada durante a análise.

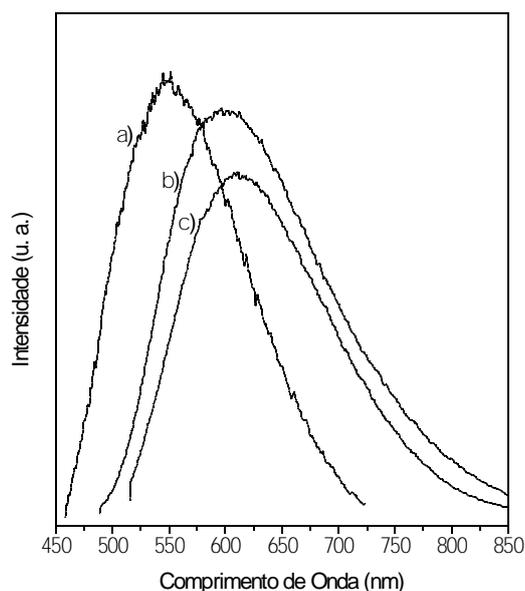


FIGURA 4.35 - Espectro de fotoluminescência do precursor amorfo em função do comprimento de onda de excitação: (a) 458 nm, (b) 488 nm e (c) 514 nm.

Utilizando-se os resultados obtidos por XANES e EXAFS (item 4.3), foi realizado um estudo complementar teórico-experimental, sobre as estruturas cristalina e amorfa do PT, a fim de verificar a influência dos defeitos sobre as propriedades ópticas deste material. Para a realização destes cálculos, foram utilizados os valores das distâncias de ligação Ti-O, obtidos através dos resultados de ajuste para os dados de EXAFS (Tabela 4.2). Os resultados obtidos para os *clusters* estudados das amostras cristalina e amorfa, com composição igual a Pb_4TiO_6 , estão ilustrados na Figura 4.36, por intermédio do gráfico de níveis eletrônicos ao redor da banda *gap* do material. Neste gráfico, pode-se associar o topo da banda de valência ao HOMO (mais alto orbital molecular ocupado) e o topo da banda de condução ao LUMO (mais baixo orbital molecular vazio) do material estudado. Analisando-se o gráfico, pode-se verificar que o PT cristalino (hexacoordenado), apresenta uma banda *gap* maior que a do PT amorfo (pentacoordenado). Apresentando valores de energia respectivamente iguais a 3,5 e 1,1 eV. É importante observar também, que há vários níveis eletrônicos do PT pentacoordenado (amorfo), localizados na região da banda *gap* do PT hexacoordenado (cristalino). Estes resultados sugerem, que a formação da pentacoordenação, através do deslocamento do oxigênio-7 (Figura 3.2), introduz

níveis eletrônicos na região delimitada por HOMO-5 e HOMO-6 e por LUMO-6 e LUMO-5. Estes níveis eletrônicos, possivelmente são os responsáveis pela presença da cauda no espectro de reflectância para as amostras amorfas (Figuras 4.30 e 4.34). Estes fatos, explicam o comportamento fotoluminescente do PT amorfo, ou seja, a presença de um menor valor de energia de banda *gap* em relação ao PT cristalino e a introdução de níveis eletrônicos, favorecem a recombinação do par elétron-buraco no material, fato que provavelmente é o responsável pela fotoluminescência.

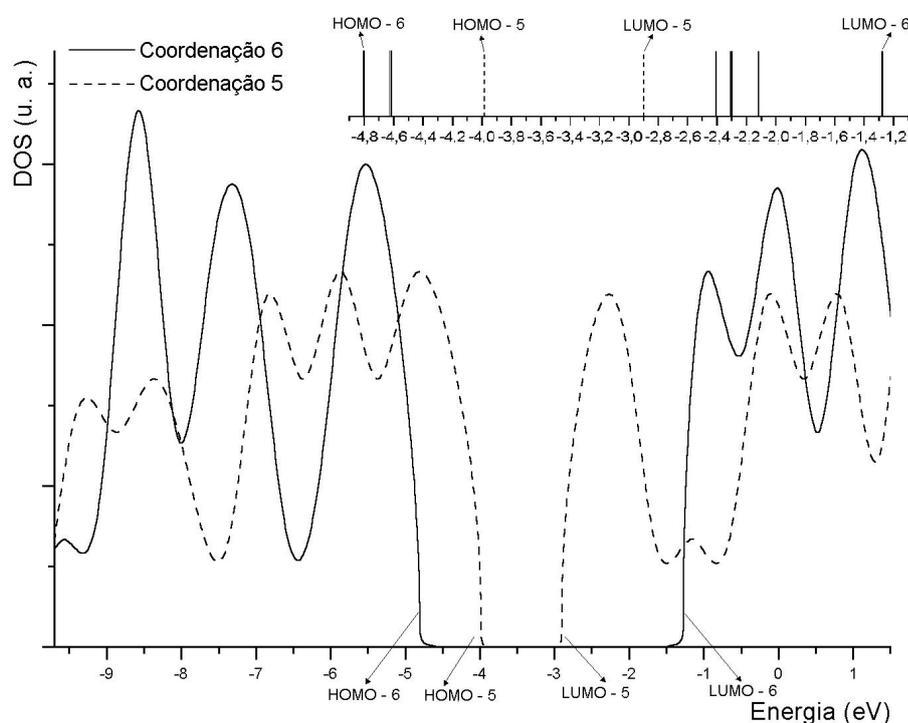


FIGURA 4.36 - Densidade de estados eletrônicos (DOS) ao redor da banda *gap* para os *clusters* estudados.

5 - Conclusões

O estudo da formação da fase titanato de chumbo (PT) pelo método dos precursores poliméricos (Pechini), mostrou que é possível a obtenção de pós com tamanho de partículas na ordem de 0,15 μm e livres de fases secundárias como PbO , em temperatura abaixo das reportadas na literatura (400 C). Este estudo também revelou, que a fase PT se dá sem a formação de fase intermediária de carbonato.

Verificou-se no estudo da influência do tempo de calcinação, sob fluxo de oxigênio, que é possível a obtenção de pós com estrutura tetragonal, altamente cristalinos mesmo a 300 C. Mas, prolongando-se o tempo de calcinação, pode-se notar que a formação da fase PT cúbica é favorecida. Devido a isto, conclui-se que na obtenção de pós de PT pelo método dos precursores poliméricos, deve-se evitar tempos de calcinação muito prolongados, pois estes podem fazer com que o material perca suas propriedades ferrelétricas (estrutura tetragonal) e passe para paraelétrico (estrutura cúbica).

Com a moagem do precursor pré-calcinado em moinho de bolas, pode-se verificar que a obtenção da fase PT cristalina ocorre a tempos mais prolongados de calcinação. No caso do estudo da influência da temperatura no processo de cristalização, verificou-se que a mesma ocorreu após o precursor pré-calcinado, ser submetido à calcinação a 300 C por 16 horas e a 473 C por 5 minutos. Verificou-se também, que a cristalização se dá em uma temperatura inferior à temperatura de Curie, obtendo-se pós com alta área superficial, monofásicos e cristalinos, sem formação de fase intermediária de carbonato.

O estudo do tempo de calcinação para o precursor amorfo (precursor pré-calcinado submetido à calcinação a 300 C por 16 horas) a 444 C em diferentes tempos, mostrou que a fase PT cúbica é formada a partir do tempo de calcinação de 20 minutos. Uma transição gradual do PT cúbico para o tetragonal foi observada quando o tempo de calcinação foi aumentado. As análises de HRTEM mostraram que o tamanho de partícula do PT cúbico é de aproximadamente 5 nm. Não foi identificada a presença de fase intermediária pirocloro ou fluorita, durante o processo de síntese do PT tetragonal. Neste caso, somente o PT cúbico foi identificado como uma fase intermediária, sugerindo que a homogeneidade química

é mantida durante o processo de síntese.

O estudo por EXAFS e XANES revelou, que o PT amorfo é formado por Ti hexacoordenado por oxigênio, coexistindo com Ti pentacoordenado, em uma ordem à curta distância. Devido à estrutura à curta distância do PT amorfo ser mais similar à fase cúbica, o início da cristalização do material ocorre por intermédio de uma fase PT cúbica. Toda transformação ocorrida durante o processo de cristalização, deve ser associado a um processo de difusão à curta distância, devido à baixa temperatura de calcinação.

Obteve-se pós de PT amorfos, com comportamento fotoluminescente à temperatura ambiente. Verificou-se que a propriedade fotoluminescente está intimamente ligada à estrutura amorfa do material, sendo que quando este se cristaliza a propriedade fotoluminescente desaparece. Este estudo revelou, que a presença de carbono residual influi de maneira prejudicial, causando um decréscimo na intensidade da propriedade fotoluminescente do material. O comprimento de onda de excitação, também mostrou-se como um fator importante, pois foi verificado que a intensidade da fotoluminescência varia quando este é alterado. Além disto, pode-se verificar que o estudo da fotoluminescência é uma ferramenta muito sensível para acompanhar o processo de tratamento térmico do material antes de sua cristalização.

Cálculos teóricos-experimentais, mostraram que a estrutura amorfa do PT apresenta uma região de banda *gap* menor que a do PT cristalino. Revelaram também, que a estrutura amorfa induz níveis eletrônicos na região da banda *gap* do material. Estes resultados, mostram que a recombinação do par elétron-buraco é favorecida no PT amorfo, fato que deve ser o responsável pela fotoluminescência do material.

6 - Referências Bibliográficas

1. KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K. & UHLMANN, D. R. *Introduction to Ceramics*. 2a ed. New York, John Wiley & Sons, 1976.
2. VAN VLACK, L. H. *Princípios de Ciência dos Materiais*. Trad. de L. P. C. Ferrão. São Paulo, Edgard Blücher, 1970.
3. SMITH, W. F. *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*. Trad. de M. E. Rosa et al. 3a ed. Lisboa, McGraw-Hill, 1998.
4. HAERTLING, G. H. "Ferroelectric ceramics: History and technology". *J. Am. Ceram. Soc.*, 82(4): 797, 1999.
5. CHIANG, Y.-M.; BIRNIE III, D. & KINGERY, W. D. *Physical Ceramics, Principles for Ceramic Science and Engineering*. New York, John Wiley & Sons, 1997.
6. JAFFE, B.; COOK Jr., W. R. & JAFFE, H. *Piezoelectric Ceramics*. London, Academic Press Inc., 1971.
7. BERSANI, D.; LOTTICI, P. P.; MONTENERO, A.; PIGONI, S. & GNAPPI, G. "Crystallization processes from amorphous PbTiO_3 powders prepared by the sol-gel method". *J. Non Cryst. Sol.*, 192 & 193: 490, 1995.
8. SHEPPARD, L. M. "Advances in processing of ferroelectric thin films". *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 71(1): 85, 1992.
9. KIM, S.; JUN, M.-C. & HWANG, S.-C. "Preparation of undoped lead titanate ceramics via sol-gel processing". *J. Am. Ceram. Soc.*, 82(2): 289, 1999.
10. LÖBMANN, P. & GLAUBITT, W. "Densification and cristalization of lead titanate aerogels". *J. Am. Ceram. Soc.*, 80(10): 2658, 1997.
11. SHIRANE, G. & PEPINSKY, R. "X-ray and neutron diffraction study of ferroelectric PbTiO_3 ". *Acta Cryst.*, 9: 131, 1956.
12. ROSSETTI Jr., G. A.; CLINE, J. P. & NAVROTSKY, A. "Phase transition energetics and thermodynamic properties of ferroelectric PbTiO_3 ". *J. Mater. Res.*, 13(11): 3197, 1998.
13. CHOU, C-C & WAYMAN, C. M. "Determination of displacement vector on 180° domain boundary and polarization arrangements in lead titanate crystals". *J. Mater. Res.*, 12(2): 457, 1997.
14. AHMAD, A.; BEDARD, P.; WHEAT, T. A.; KURIAKOSE, A. K. & McDONALD, A. G. "Surface area, XRD, and FTIR spectral characterization of chemically derived PbTiO_3 ". *J. Solid St. Chem.*, 93: 220, 1991.

15. GARCIA, D. *Cerâmicas de Titanato de Chumbo (PbTiO₃) Dopadas com La, Sr, Nb e Mn: Preparação e Caracterização*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Física – IFQSC - USP, 1989. Dissertação de Mestrado, 94 p.
16. WRIGHT, J. S. & FRANCIS, L. F. "Phase development in Si modified sol-gel derived lead titanate". *J. Mater. Res.*, 8: 1712, 1993.
17. FOSTER, C.M.; LI, Z.; BUCKETT, D.; MILLER, D.; BALDO, P. M.; REHN, L. E., BAI, G. R.; GUO, D.; YOU, H. & MERKLE, K. L. "Substrate effects on the structure of epitaxial PbTiO₃ thin films prepared on MgO, LaAlO₃ and SrTiO₃ by metalorganic chemical-vapor deposition". *J. Appl. Phys.*, 78(4): 2607, 1995.
18. PONTES, F. M.; RANGEL, J. H. G.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; ARAÚJO, E. B. & EIRAS, J. A. "Low temperature synthesis and electrical properties of PbTiO₃ thin films prepared by the polymeric precursor method". *Thin Solid Films*, 366: 232, 2000.
19. PARK, Y. I.; KIM, C. E. & LEE, H. W. "Effects of catalyst and solvent on PbTiO₃ fibers prepared from triethanolamine complexed titanium isopropoxide". *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 14: 149, 1999.
20. HIRAKATA, K.; RHINE, W. E. & CIMA, M. J. "Surface chemistry of lead titanate and its impact on binder removal". *J. Am. Ceram. Soc.*, 79(4): 1002, 1996.
21. SAFARI, A.; LEE, Y. H.; HALLIYAL, A. & NEWNHAM, R. E. "O-3 piezoelectric composites prepared by coprecipitated PbTiO₃ powder". *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66 (4): 668, 1987.
22. MILLAR, C. E.; PEDERSEN, L. & WOLNY, W. W. "Hydrothermally processed piezoelectric and electrostrictive ceramics". *Ferroelectrics*, 133: 271, 1992.
23. MOON, J.; LI, T.; RANDALL, C. A. & ADAIR, J. H. "Low temperature synthesis of lead titanate by a hydrothermal method". *J. Mater. Res.*, 12(1): 189, 1997.
24. CALZADA, M. L. & DEL OLMO, L. "Sol-gel processing by inorganic route to obtain a TiO₂-PbO xerogel as ceramic precursor". *J. N. Cryst. Sol.*, 121: 413, 1990.
25. ISHIKAWA, K.; OKADA, N.; TAKADA, K.; NOMURA, T. & HAGINO, M. "Crystallization and growth process of lead titanate fine particles from alkoxide-prepared powders". *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33: 3495, 1994.
26. CHEN, Y.; CHAN, H. L. W. & CHOY, C. L. "Nanocrystalline lead titanate and lead titanate/vinylidene fluoride-trifluoroethylene O-3 nanocomposites". *J. Am. Ceram. Soc.*, 81(5): 1231, 1998.
27. PECHINI, M. P. "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor". U. S. Patent N° 3330697, 1967.

28. LEITE, E. R.; SOUZA, C. M. G.; LONGO, E. & VARELA, J. A. "Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO₃: Part 1. "Characterization of the polymeric precursor and their thermal decomposition". *Ceram. Int.*, 21: 143, 1995.
29. KAKIHANA, M.; OKUBO, T.; ARIMA, M.; NAKAMURA, Y.; YASHIMA, M. & YOSHIMURA, M. "Polimerized complex route to the synthesis of pure SrTiO₃ at reduced temperatures: implication for formation of Sr-Ti heterometallic citric acid complex". *J. Sol-Gel Sc. Tech.*, 12: 1, 1998.
30. KUMAR, S.; MESSING, G. L. & WHITE, W. B. "Metal organic resin derived barium titanate". *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(3): 617, 1993.
31. ARIMA, M.; KAKIHANA, M.; NAKAMURA, Y.; YASHIMA, M. & YOSHIMURA, M. "Polimerized complex route to barium titanate powders using barium-titanium mixed-metal citric acid complex". *J. Am. Ceram. Soc.*, 79(11): 2847, 1996.
32. WEBER, I. T. *Síntese e Caracterização de Sensores para Álcoois, a Base de SnO₂*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1999. Dissertação de Mestrado, 101 p.
33. KAKIHANA, M. "Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides". *J. Sol-Gel Sc. Tech.*, 6: 7, 1996.
34. GOLDBERG, P. *Luminescence of Inorganic Solids*. New York, Academic Press Inc., 1966.
35. SKOOG, D. A. & LEARY, J. J. *Principles of Instrumental Analysis*. 4a ed. Orlando, Saunders Colleg Publishing, 1992.
36. LUMB, M. D. *Luminescence Spectroscopy*. London, Academic Press Inc., 1978.
37. VAN VLACK, L. H. *Propriedades dos Materiais Cerâmicos*. Trad. de C. Silveira e S. Oniki. São Paulo, Edgard Blücher, 1973.
38. BLASSE, G. & GRABMAIER, B. C. *Luminescent Materials*. Berlin, Springer-Verlag, 1994.
39. CULLIS, A. G. CANHAM, L. T. & CALCOTT, P. D. "The structural and luminescence properties of porous silicon". *J. Appl. Phys.*, 82(3): 909, 1997.
40. GILLILAND, G. D. "Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors". *Mater. Sci. Eng. R*, 18(3-6): 99, 1997.
41. CULLITY, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. Reading, Massachusetts, Addison Wesley Publishing Company, 1967.
42. ALLEN, T. *Particle Size Measurement*. 4a ed., London, Chapman and Hall, 1990.
43. MICHALOWICZ, A. *EXAFS pour le Mac: in "Logiciels pour la Chimie"*. Paris,

Société Française de Chimie, 1991.

44. MCKALE, A.G.; VEAL, B. W.; PAULIKAS, A. P.; CHAN, S. K. & KNAPP, G. S. "Improved ab-initio calculations of amplitude and phase functions for extended X-ray absorption fine structure spectroscopy". *Journal Am. Chem. Soc.*, 110: 3763, 1988.

45. GLAZER, A.M. & MABUD, S.A. "Powder profile refinement of lead zirconate titanate at several temperatures II. Pure PbTiO_3 ". *Acta Cryst. B*, 34: 1065, 1978.

46. FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; ZAKRZEWSKI, V. G.; MONTGOMERY JR., J. A.; STRATMANN, R. E.; BURANT, J. C.; DAPPRICH, S.; MILLAM, J. M.; DANIELS, A. D.; KUDIN, K. N.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; TOMASI, J.; BARONE, V.; COSSI, M.; CAMMI, R.; MENNUCCI, B.; POMELLI, C.; ADAMO, C.; CLIFFORD, S.; OCHTERSKI, J.; PETERSSON, G. A.; AYALA, P. Y.; CUI, Q.; MOROKUMA, K.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; CIOSLOWSKI, J.; ORTIZ, J. V.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; GOMPERTS, R.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; GONZALEZ, C.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; ANDRES, J. L.; GONZALEZ, C.; HEAD-GORDON, M.; REPLOGLE, E. S. & POPLE, J. A. *Gaussian 98*. Pittsburgh PA, Gaussian Inc., 1998.

47. RASSOLOV, V. A.; POPLE, J. A.; RATNER, M. A. & WINDUS, T. L. "6-31G* basis set for atoms K through Zn". *J. Chem. Phys.*, 109(4): 1223, 1998.

48. HEHRE, W. J.; DITCHFIE, R. & POPLE, J. A. "Self-consistent molecular-orbital methods. 12. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular-orbital studies of organic-molecules". *J. Chem. Phys.*, 56(5): 2257, 1972.

49. JONA, F. & SHIRANE, G. *Ferroelectric Crystals*. New York, Dover Publications, 1993.

50. Freire, J. D. & Katiyar, R. S. "Lattice-dynamics of crystals with tetragonal BaTiO_3 structure". *Phys. Rev. B*, 37(4): 2074, 1988.

51. TAVARES, E. C. S. *Estudo das Propriedades Vibracionais de Cerâmicas Ferroelétricas de $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$* . São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Física - UFSCar, 1997. Tese de Doutorado, 100 p.

52. NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordinate Compounds*. 4a ed., John Wiley, New York, 1986.

53. LAKEMAN, C. D. E.; XU, Z. & PAYNE, D. A. "On the evolution of structure and composition in sol-gel derived lead zirconate titanate thin layers". *J. Mater. Res.*, 10(8): 2042, 1995.

54. TUTTLE, B. A. & SCHWARTZ, R. W. "Solution deposition of ferroelectric thin films". *MRS Bull.*, 21(6): 49, 1996.

55. KAKIHANA, M.; OKUBO, T.; ARIMA, M.; UCHIYAMA, O.; YASHIMA, M. & YOSHIMURA, M. "Polimeric complex synthesis of perovskite lead titanate at reduced temperature: possible formation of heterometallic (Pb, Ti)-citric acid complex". *Chem. Mater.*, 9: 451, 1997.

56. Farges, F. "Coordination of Ti in crystalline and glassy fresnoites: A high-resolution XANES spectroscopy study at the Ti K-edge". *J. Non-Cryst. Solids*, 204(1): 53, 1996.

57. PILLEP, B.; FROBA, M.; PHILLIPS, M.L.F.; WONG, J.; STUCKY, G.D. & BEHRENS, P. "XANES spectroscopic study of the electronic structure of Ti in KTiPO_4 and some of its isomorphous compounds". *Solid State Comm.*, 103(3): 203, 1997.

58. ANTONIOLI, G.; BERSANI, D.; LOTTICI, P. P.; MANZINI, I.; BASSI, S.; GNAPPI, G. & MONTENERO, A. "Phase development in sol-gel derived lead titanate: A XAS study". *J. Phys. IV France*, 7(C2): 1161, 1997.

59. UOZUMI, T.; OKADA, K.; KOTANI, A.; DURMEYER, O.; KAPPLER, J.P.; BEAUREPAIRE, E. & PARLEBAS, J.C. "Experimental and theoretical investigation of the pre-edge peaks at the Ti K-edge absorption spectra in TiO_2 ". *Europhys. Lett.*, 18(1): 85, 1992.

60. BEHRENS, P.; FELSCHE, J.; VETTER, S.; SCHULZ-EKLOFF, G.; JAEGER, N. I. & NIEMANN, W. "A XANES and EXAFS investigation of titanium Silicalite". *J. Chem. Soc. Comm.*, (10): 678, 1991.

61. SENGUPTA, S. S.; MA, L.; ADLER, D. L. & PAYNE, D. A. "Extended X-ray Absorption Fine Structure determination of local structure in sol-gel derived lead titanate, lead zirconate, and lead zirconate titanate". *J. Mater. Res.*, 10(6): 1345, 1995.

62. BRITO, G. M. *Estudo Mecânico-Quântico de Sistemas Ferroelétricos*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1999. Dissertação de Mestrado, 67 p.

63. POLLI, A. D.; LANGE, F. F. & LEVI, C. G. "Metastability of the fluorite, pyrochlore, and perovskite structure in the $\text{PbO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ system". *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(4): 873, 2000.

64. WOOD, D. L. & TAUC, J. "Weak absorption tails in amorphous semiconductors". *Phys. Rev. B*, 5(8): 3144, 1972.

65. WILLARD, H. H.; MERRITT Jr, L. L. & DEAN, J. A. *Análise Instrumental*. Trad. de M. S. Santos. 2a ed. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1974.

66. SALA, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. São Paulo, Editora da Universidade Estadual Paulista, 1996.

67. KESTENBACH, H-J & BOTTA FILHO W. J. *Microscopia Eletrônica Transmissão e Varredura*. São Paulo, ABM, 1989.

68. WILLIAMS, D. B. e CARTER, C. BARRY. *Transmission electron microscopy*. New York, Plenum Press, 1996.

69. FELDMAN, L. C. E. MAYER, J. W. *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*. New York, Elsevier Science Publishing Co. Inc., 1986.

70. NIEMANTSVERDIET, J. W. *Spectroscopy in Catalysis. An Introduction*. Weinheim, VCH, 1993.

71. BRITO, G. E. S. *Evolução Estrutural e Microestrutural Durante a Secagem e Sinterização de Géis à Base de Óxido de Estanho*. Araraquara, Programa de Pós-Graduação em Química - UNESP, 1997. Tese de Doutorado, 149 p.

7 - Anexos

7.1 -Espectroscopia Raman

Quando um feixe de luz monocromática é difratado pelas moléculas de um composto, verifica-se que uma pequena parte da luz difratada tem uma freqüência que difere da radiação incidente. Este é o denominado efeito Raman.

Desde a sua descoberta em 1922, o efeito Raman tornou-se a base de um método importante de elucidação de estruturas moleculares e de identificação de ligações químicas na molécula. Um aspecto exclusivo da difração Raman é que cada modo vibracional apresenta uma polarização característica, dependente da estrutura molecular do composto.

Observa-se o efeito Raman quando um feixe intenso de radiação monocromática passa através de uma amostra que contém moléculas suscetíveis a sofrerem uma alteração na sua polarizabilidade molecular, à medida que vibrarem. Uma variação na polarizabilidade de uma molécula ocorre quando a densidade eletrônica desta molécula se contrai e se alonga alternadamente. Desta variação, resulta a modulação da luz difratada na freqüência da vibração. Assim, o dipolo oscilante induzido irradia não só na freqüência da luz incidente, mas também nas freqüências correspondentes à soma e à diferença daquela freqüência em relação às freqüências vibracionais moleculares⁶⁵.

A maior parte das colisões dos fótons incidentes com as moléculas da amostra são elásticas (difração de Rayleigh). Porém, cerca de uma em cada um milhão de colisões é inelástica e envolve uma troca quantificada de energia entre o material difratado e o fóton incidente. Os mecanismos de espalhamento podem ser representados esquematicamente pela Figura 7.1.

No espalhamento Raman Stokes, a molécula no estado fundamental sofre colisão com um fóton de energia $h \nu_0$, passa para um estado intermediário (ou virtual), que não precisa ser um estado estacionário da molécula e decai em seguida, para um estado vibracionalmente excitado de energia e_v . O fóton espalhado ($h \nu_0 - e_v$) terá energia menor do que o incidente. No espalhamento Rayleigh, após a interação do fóton com a molécula esta volta ao mesmo nível de energia inicial e o fóton é espalhado sem modificação de freqüência. No

espalhamento Raman anti-Stokes, o fóton encontra a molécula em um estado excitado e após a interação, a molécula decai para o estado fundamental. Esta diferença é cedida ao fóton, que é espalhado com energia $h_0 + e_v$ ⁶⁶.

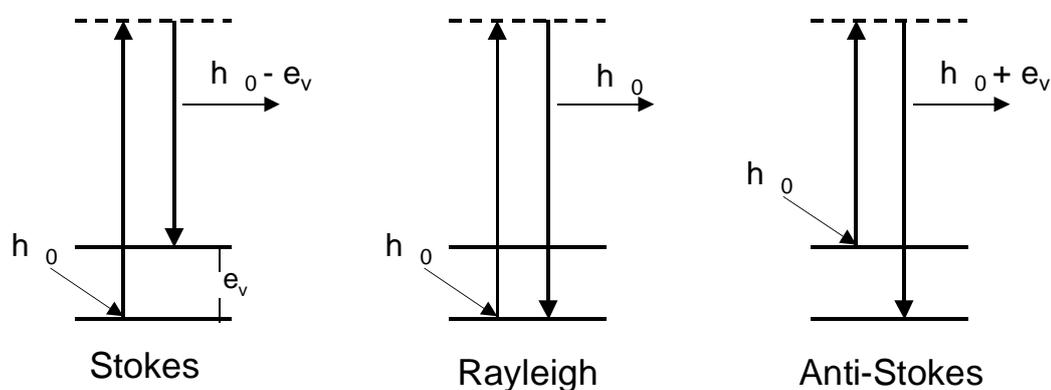


FIGURA 7.1 - Representação esquemática dos mecanismos de espalhamento.

No espalhamento Stokes assim como no anti-Stokes, o deslocamento da frequência da radiação Raman difratada varia proporcionalmente com a energia vibracional que intervem na transição. Assim, o espectro Raman ocorre na forma de uma série de frequências discretas, situadas simetricamente acima e abaixo da frequência de radiação incidente, segundo um modelo característico da molécula. O deslocamento é independente da frequência da luz incidente, mas a intensidade da radiação difratada varia com a frequência.

Como as transições anti-Stokes são menos prováveis de ocorrer que as Stokes, o espalhamento Raman Stokes é mais intenso. Por isto, geralmente o espalhamento Raman Stokes é o utilizado para estudos de espectroscopia.

Na espectroscopia Raman a frequência de radiação excitante tem que ser inferior às que correspondem às energias eletrônicas da molécula, para que não ocorra qualquer absorção da luz incidente. Se a substância absorve na região de excitação, ocorre uma reabsorção dos sinais Raman e torna-se muito difícil à detecção dos mesmos. Por outro lado, após a absorção, pode ocorrer a fluorescência, com uma intensidade às vezes muito maior do que a do efeito Raman, cujo espectro fica completamente obscurecido. Deste modo, a frequência de excitação utilizada como fonte para a espectroscopia Raman é escolhida de forma que se situe abaixo da maior parte das transições eletrônicas e acima da maior parte das frequências vibracionais fundamentais⁶⁵.

7.2 -Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

7.2.1 -Introdução

A microscopia eletrônica de transmissão (MET), surgiu devido à limitada resolução de imagem em microscópios ópticos, que dependem do comprimento de onda da luz visível. A MET tornou-se um instrumento de pesquisa de extrema importância na análise microestrutural de materiais. Esta técnica, apresenta um grande poder de resolução, podem ser observadas imagens com detalhes microestruturais da ordem de nanômetros ou angstroms. As amostras utilizadas na MET devem ser muito finas, pois os elétrons que formam a imagem são transmitidos através da mesma. Com isto, é possível a obtenção de dados em relação à estrutura interna do material. Utilizando-se a técnica de difração de elétrons, podem ser obtidos dados cristalográficos da microestrutura do material, por intermédio da interação dos elétrons com a amostra⁶⁷.

O surgimento da MET pode ser pensado em termos de resolução de imagem, considerando-se o critério clássico de Rayleigh para microscopia óptica, o qual considera que a menor distância de resolução (δ) é dada aproximadamente por:

$$\delta = \frac{0,61 \lambda}{n \sin \theta} \quad , (7.2.1)$$

em que, λ é o comprimento de onda da radiação, n é o índice de refração do meio observado e θ é o semi-ângulo do conjunto de lentes. O termo $n \sin \theta$ é muitas vezes chamado de abertura numérica e pode ser considerado aproximadamente 1. Considerando-se o comprimento de onda da luz verde no espectro do visível, o qual é cerca de 550 nm, a resolução para um microscópio óptico é de cerca de 300 nm, valor correspondente a aproximadamente 1000 diâmetros atômicos. Portanto, muitas das características que controlam as propriedades microestruturais dos materiais estão em uma escala muito menor que a da resolução do microscópio óptico. Os problemas das limitações da microscopia ótica, foram resolvidos com a equação de de Broglie, que relaciona o comprimento de onda dos elétrons (λ) com sua energia (E). Ignorando os efeitos relativísticos, esta pode ser representada como:

$$\lambda = \frac{1,22}{E^{1/2}}, \quad (7.2.2)$$

Na Equação 7.2.2, E está em eV e é uma medida da voltagem de aceleração dos elétrons no microscópio e λ está em nm. Então, para uma aceleração de 100 keV, λ é teoricamente igual a 0,004 nm, que é muito menor que o diâmetro de um átomo⁶⁸.

Tradicionalmente são construídos microscópios eletrônicos de transmissão com capacidade de 100 a 200 kV. O desenvolvimento da microscopia eletrônica de alta voltagem, que tem como objetivo diminuir o valor de λ deu origem à microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM). Atualmente, estão sendo utilizados microscópios que operam de 300 a 400 kV, mas já foram fabricados microscópios eletrônicos de alta resolução na faixa de 1MV.

7.2.2 -Instrumentação⁶⁷

O principal componente de um microscópio eletrônico de transmissão é a coluna, em que o feixe de elétrons é gerado e direcionado para atravessar a amostra, permitindo a formação da imagem. Um esquema da coluna de um microscópio de transmissão está ilustrado na Figura 7.2. Como pode ser verificado nesta Figura, a coluna é dividida em duas partes principais: o sistema de iluminação e o sistema de formação e projeção de imagem.

O sistema de iluminação é formado por um canhão de elétrons e por lentes eletromagnéticas. Na Figura 7.3, está ilustrado um canhão tradicional utilizado para MET. A fonte de elétrons para este tipo de canhão é um filamento aquecido de tungstênio. Como parte integrante do canhão, há um dispositivo tipo Wehnelt, que desempenha funções de uma lente eletrostática, convergindo os elétrons emitidos e acelerados em uma região entre o filamento e o anodo chamada *cross over*. A distribuição dos elétrons na região do *cross over* é uma função da temperatura do filamento e o valor da intensidade do feixe eletrônico, depende do potencial de polarização. Os elétrons deste feixe eletrônico, atravessam a lente eletromagnética em uma trajetória em espiral.

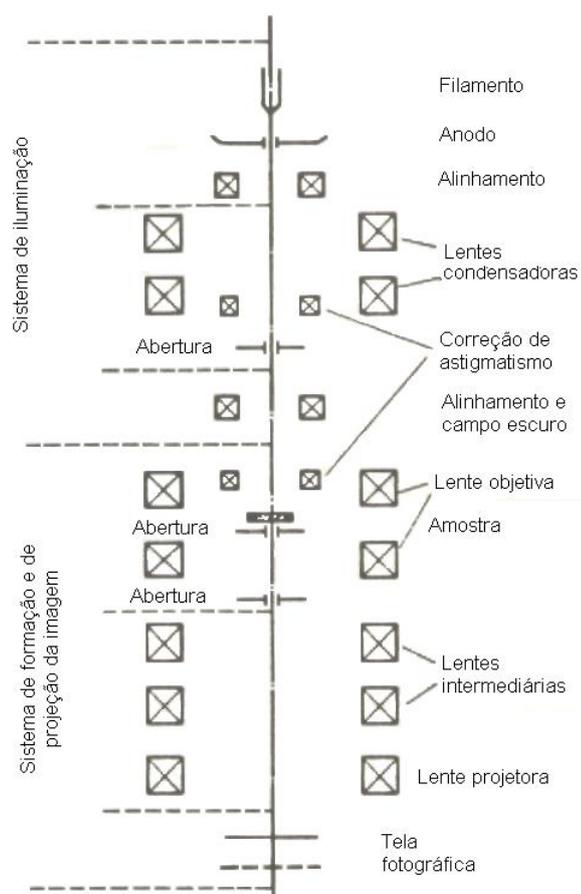


FIGURA 7.2 - Representação esquemática da coluna de um microscópio eletrônico de transmissão.

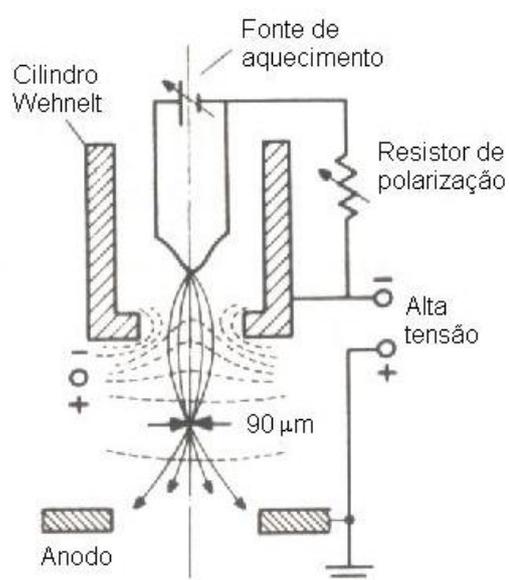


FIGURA 7.3 - Canhão tradicional utilizado em microscopia eletrônica de transmissão.

A formação da imagem pelos elétrons na lente eletromagnética é geometricamente equivalente à formação de imagem por uma lente óptica. Para uma lente óptica, o aumento da resolução depende apenas da distância focal e da posição do objeto em relação ao plano da lente. No caso de lentes eletromagnéticas, a distância focal é modificada de maneira simples, pela variação de corrente elétrica que passa pela bobina de excitação. Como pode ser verificado na Figura 7.4, os microscópios eletrônicos possuem um sistema de duas lentes condensadoras, cujo objetivo é a escolha conveniente do tamanho do feixe incidente e de seu ângulo de convergência no plano da amostra.

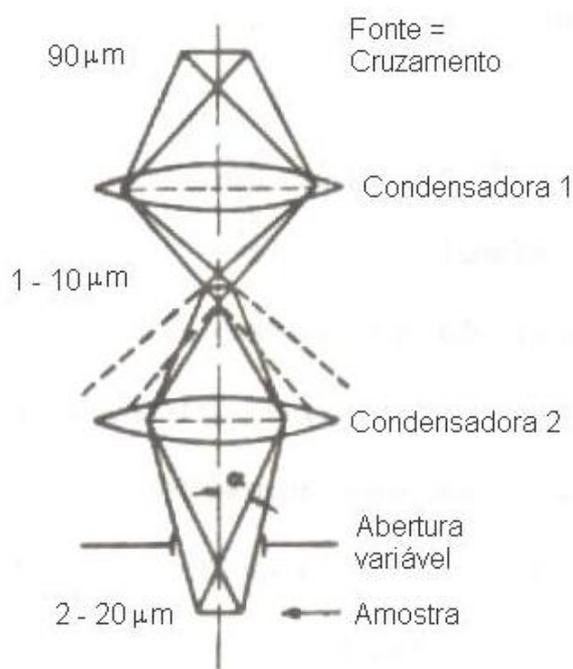


FIGURA 7.4 - Sistema duplo de lentes condensadoras.

Uma outra função importante do sistema de iluminação é o alinhamento do feixe eletrônico e a possibilidade de variação do seu ângulo de incidência em relação ao eixo óptico da lente objetiva, como está ilustrado na Figura 7.5. O feixe de elétrons pode ser inclinado e a amostra pode ser observada por elétrons difratados em “campo escuro”.

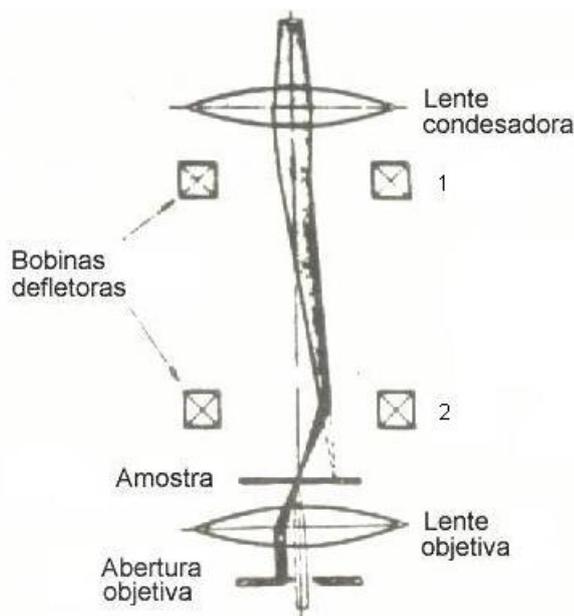


FIGURA 7.5 - Alinhamento do feixe de elétrons e a formação da imagem de “campo escuro”.

A formação de imagem que se observa na MET é uma reprodução ampliada da distribuição dos elétrons que deixam a amostra pela superfície inferior. O contraste na imagem aumenta quando a abertura da objetiva bloqueia todos os elétrons espalhados ou difratados e permite a passagem apenas dos elétrons transmitidos. Neste caso, observa-se a imagem de “campo claro”. A mesma área da amostra também pode ser observada em “campo escuro”, imagem formada apenas por elétrons difratados através do deslocamento da abertura da objetiva ou por intermédio da inclinação adequada do feixe incidente conforme Figura 7.5.

7.2.3 -Difração de Elétrons por Área Seleccionada (SAED)

Os padrões de difração obtidos a partir de difração de elétrons por área seleccionada (SAED), permitem relacionar imagens às suas informações cristalográficas, através da observação da orientação cristalográfica de microrregiões. Estes padrões de difração de regiões específicas, são obtidos colocando-se uma abertura de difração no plano de imagem da lente objetiva, como ilustrado na Figura 7.6. A abertura é inserida no plano de imagem das lentes objetivas e o centro da abertura sobre o eixo óptico, no meio do plano da tela.

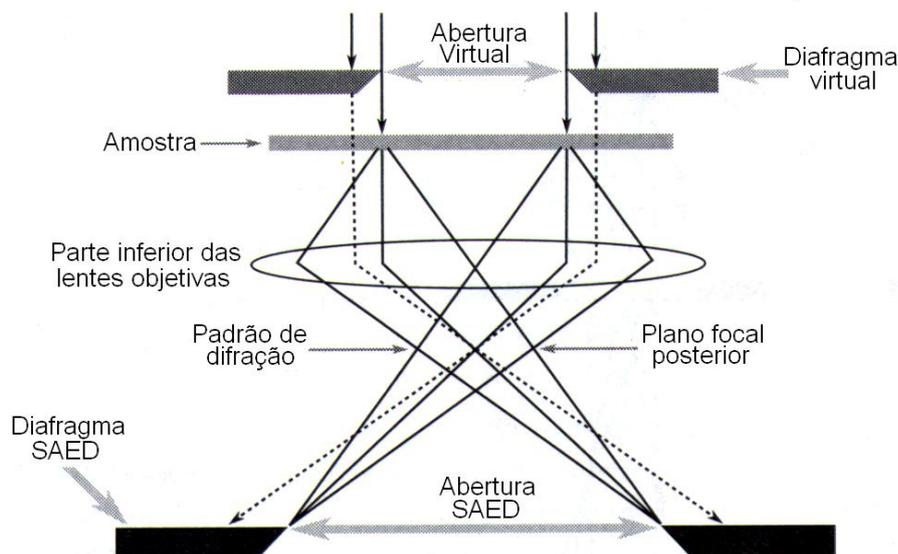


FIGURA 7.6 - Formação de um padrão de difração obtido a partir de SAED⁶⁸.

Inserindo-se a abertura no plano de imagem é criada uma abertura virtual, no plano da amostra. Todo elétron que colide com a amostra do lado de fora da área definida pela abertura virtual, colidirá com o diafragma real, quando este percorrer o plano de imagem. Este então, será excluído da contribuição para o padrão de difração, que é projetado sobre o plano da tela. Só os elétrons com trajetória dentro das dimensões da abertura virtual passarão através do sistema de imagem. Na prática, pode-se fazer aberturas menores que cerca de 10 m , a qual dá um mínimo de área selecionada de aproximadamente $0,4 \text{ m}^{68}$.

A Figura 7.7 ilustra vários tipos de padrão de difração, que foram obtidos em um microscópio de eletrônico de transmissão convencional de 100 kV . A Figura 7.7a apresenta um padrão de difração característico de sólidos amorfos, neste caso de carbono amorfo. A Figura 7.7b ilustra um padrão de difração de um monocristal de alumínio, em que cada ponto representa um plano cristalino. Na Figura 7.7c está representado o padrão de difração de ouro policristalino, em que cada anel representa um plano cristalino.

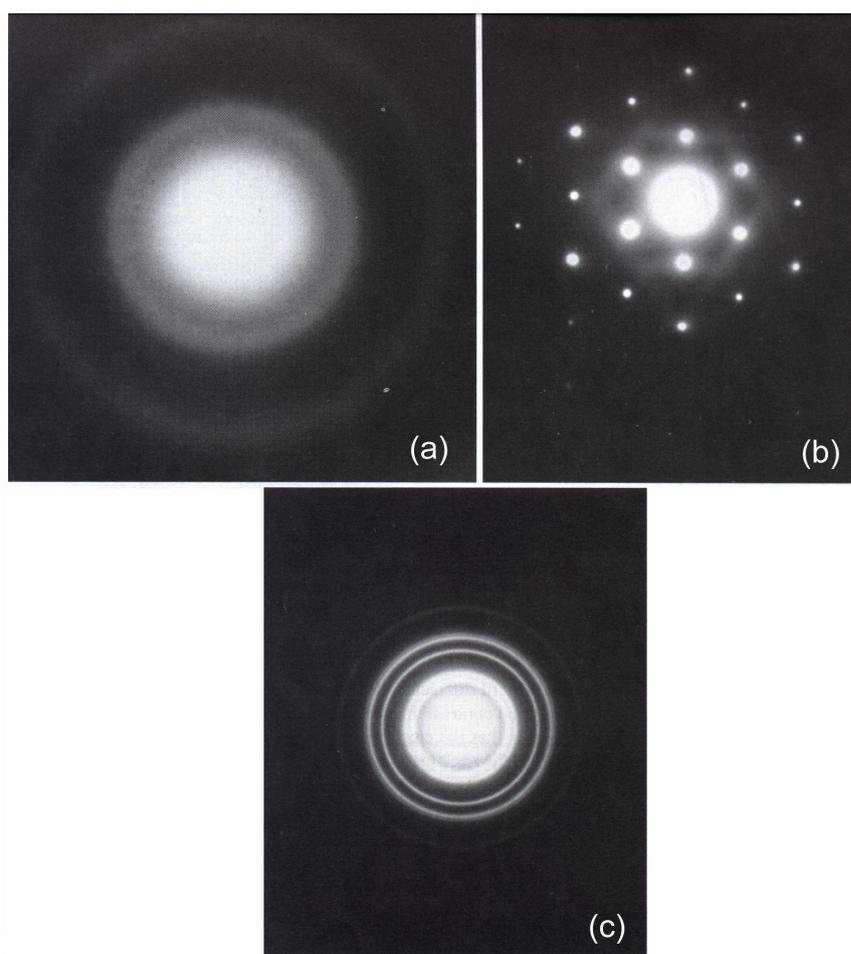


FIGURA 7.7 - Padrões de difração: (a) carbono amorfo, (b) monocristal de alumínio e (c) ouro policristalino⁶⁸.

Os ângulos de espalhamento dos elétrons são governados pela lei de Bragg. Bragg mostrou, que ondas refletidas de planos cristalinos, deveriam percorrer uma distância igual a um número inteiro de comprimento de onda, desde que estas estejam em fase. Então na MET, à distância percorrida por ondas eletrônicas refletidas dos planos superiores e inferiores da Figura 7.8 é $AB + BC$. Se os planos hkl refletidos são espaçados por uma distância d , a onda é incidente e refletida em um ângulo θ , ambos AB e BC são iguais a $d \sin \theta$ e a distância total percorrida é $2d \sin \theta$. Então, a lei de Bragg pode ser expressa por:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (7.2.3)$$

Conhecendo-se λ para o elétron incidente e sendo possível medir

experimentalmente, pode-se obter os espaçamentos interplanares do cristal. É esta informação cristalográfica, que faz a difração um importante aspecto da MET⁶⁸.

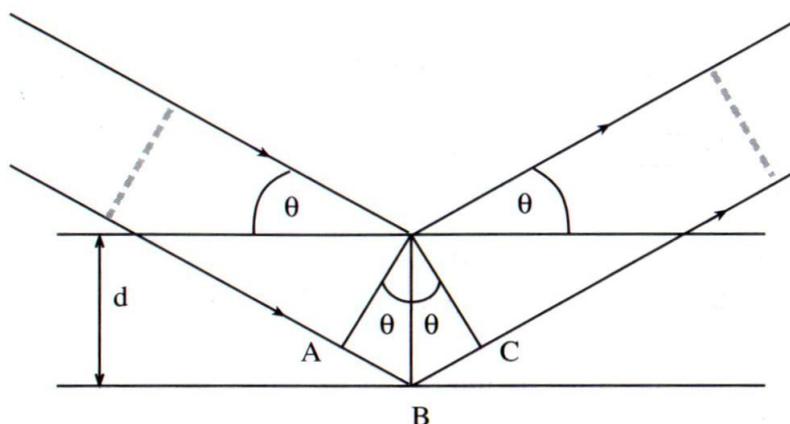


FIGURA 7.8 - Representação esquemática da descrição da lei de Bragg para difração.

Por intermédio dos resultados de padrão de difração de elétrons, pode-se calcular a distância interplanar (d), utilizando-se a Equação 7.2.4:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda L}{R}, \quad (7.2.4)$$

em que, d_{hkl} é a distância interplanar para respectivos índices de Miller, λ é o comprimento de onda dos elétrons, L é a distância da amostra ao plano de revelação fotográfica e R é o raio do anel de difração (Figura 7.9)⁶⁹. Com os valores de distância interplanar calculados, pode-se consultar uma tabela de distâncias e índices de Miller, referentes à amostra caracterizada, para a identificação da estrutura do material.

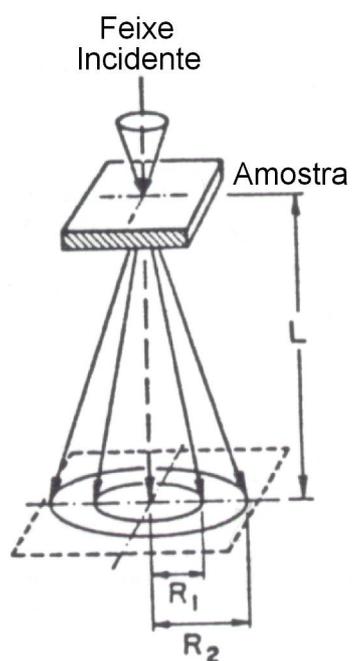


FIGURA 7.9 - Representação esquemática da obtenção do padrão de difração de elétrons.

7.3 - EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*)

EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) é uma técnica baseada na absorção de raios X e com isto, fornece informações da estrutura local dos átomos. No processo de absorção de raios X por um átomo em uma rede, há a formação de fotoelétrons, os quais são espalhados pelos átomos vizinhos ao átomo absorvente. Com isto, esta técnica fornece informações detalhadas sobre a distância, número e tipo de vizinhos de um átomo na rede. Uma desvantagem desta técnica é que a análise dos dados é geralmente difícil e nem sempre é possível realizá-la sem ambigüidades.

Considerando-se um átomo livre (Figura 7.10a), o qual tem um elétron com energia de ligação E_b . Irradiando-se este átomo com raios X de energia $h\nu$, a absorção ocorre quando $h\nu \geq E_b$ e o elétron deixa o átomo com uma energia cinética $E_k = h\nu - E_b$. O espectro de raios X obtido, mostra uma série de bordas correspondentes às energias de ligação de todos os elétrons presentes no átomo. Para um átomo em um retículo cristalino, o fotoelétron, que tem caráter de onda e partícula, pode ser retroespalhado a partir de um átomo da vizinhança. Este efeito está ilustrado na Figura 7.10b⁷⁰.

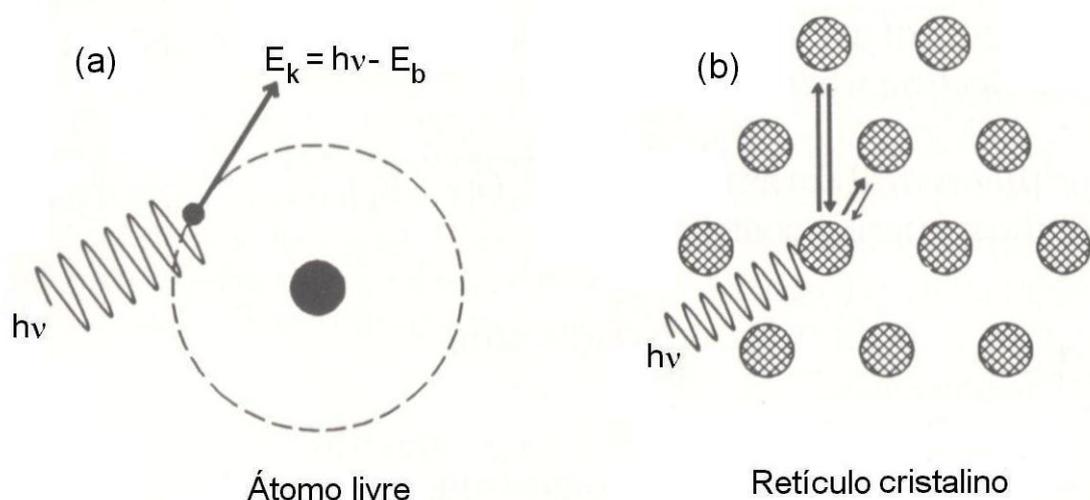


FIGURA 7.10 - Absorção de raios X por: (a) um átomo livre e (b) um átomo em um retículo cristalino⁷⁰.

Devido ao caráter de onda, o elétron emitido e o elétron retroespalhado interferem entre si. Dependendo do comprimento de onda do elétron, da distância entre o átomo de emissão e o de espalhamento, bem como da mudança de fase causada pelo espalhamento, a interferência entre as duas ondas pode ser construtiva ou destrutiva. Como resultado, o espectro de absorção de raios X é moldado pela interferência entre as ondas do fotoelétron, assim, há um aumento na energia onde interferências são construtivas. O espectro EXAFS, se refere à uma medida do coeficiente de absorção (μ) em função da energia do fóton, após a borda de absorção. A Figura 7.11, ilustra um espectro de absorção de raios X, obtido no modo de transmissão na borda da camada K do SnO_2 , que corresponde à ejeção de um elétron 1s pela absorção de um fóton de raios X.

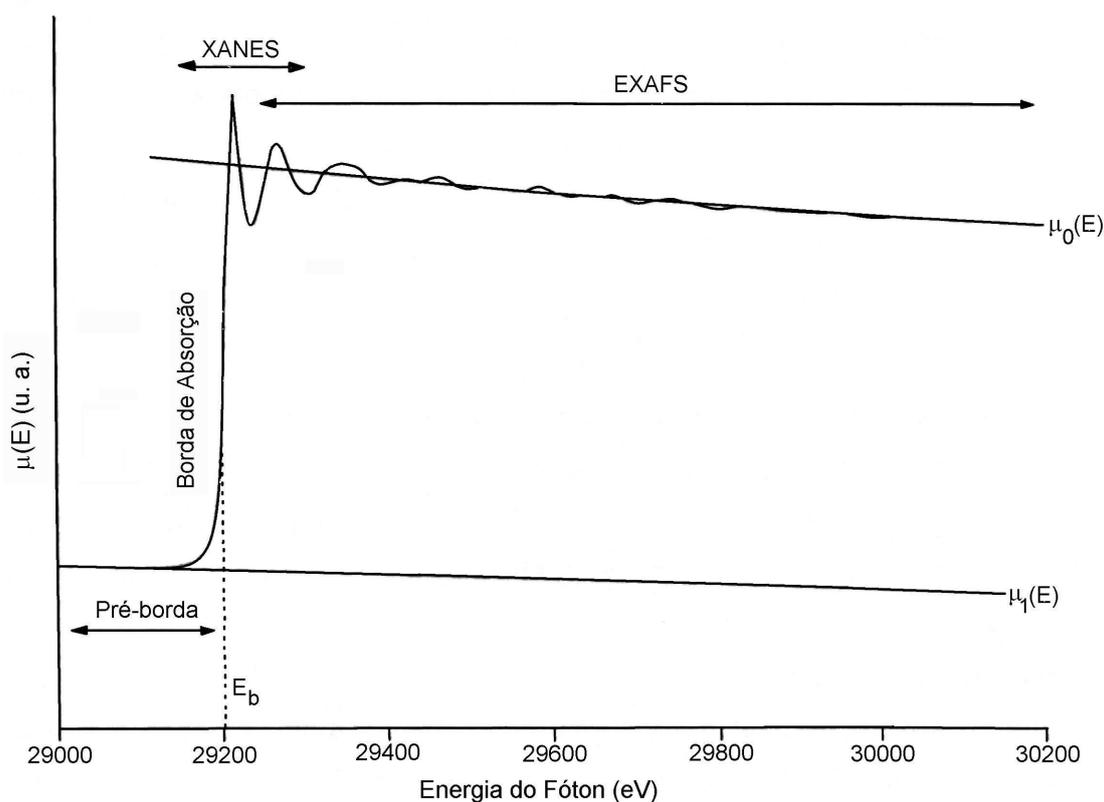


FIGURA 7.11 - Espectro de absorção de raios X em função da energia do fóton obtido para o SnO_2 ⁷¹.

Em uma análise no modo de transmissão, μ ou x é calculado por:

$$\mu x = \ln \frac{I_0}{I} \quad (7.3.1)$$

em que, x é a espessura da amostra, I_0 e I são respectivamente as intensidades do feixe incidente e transmitido.

O espectro EXAFS, geralmente se refere à região de 40 a 1000 eV acima da borda de absorção. A região antes da borda de absorção contém informações, tais como, energia de subníveis, configuração eletrônica e sítios de simetria. Entre a região de energia correspondente à pré-borda e a região EXAFS (Figura 7.11), está a região denominada espectro XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*).

A absorção normalizada (ou simplesmente o sinal EXAFS) em relação à absorção atômica e à absorção da pré-borda, calculados a partir de dados experimentais é dada por:

$$\chi(k) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_1(E) - \mu_0(E)} \quad (7.3.2)$$

As curvas $\mu_0(E)$ e $\mu_1(E)$ estão representadas na Figura 7.11 A absorção atômica, $\mu(E)$ é geralmente calculada pelo ajuste de um polinômio de ordem 3, 4 ou 5 na região EXAFS e a absorção de pré-borda, $\mu_0(E)$, a partir da regressão linear para valores de energia inferiores a E_0 .

Em um espectro EXAFS, a intensidade das curvas aumentam, se o número de vizinhos aumenta. Neste espectro, o número de oscilações depende inversamente das distâncias interatômicas e a altura da borda é proporcional à concentração dos átomos na amostra.

Em um estudo experimental é usual representar o sinal EXAFS, como uma função do número de onda (k) ao invés de energia. A relação entre k e a energia do fotoelétron é dada por:

$$k = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m_e E_k} = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m_e c h \nu - E_b} \quad (7.3.3)$$

em que, k é o número de onda do fotoelétron, h é a constante de Planck, m_e é a massa de um elétron, E_k é a energia cinética do fotoelétron, ν é a frequência de raios X e E_b é a energia de ligação do fotoelétron emitido.

Em um sólido monoatômico, a função EXAFS, $\chi(k)$ é a soma das contribuições de espalhamento de todos os átomos na vizinhança das camadas de coordenação:

$$\chi(k) = \sum_j A_j(k) \sin(2kr_j + \phi_j(k)) \quad (7.3.4)$$

em que:

- $\chi(k)$ é a função EXAFS, com o número de onda definido na Equação 7.3.3;
- j é o número das camadas de coordenação ao redor do átomo que está emitindo o elétron;
- $A_j(k)$ é a amplitude, a intensidade de espalhamento devido à j -ésima camada de coordenação;
- r_j é a distância entre o átomo central e os átomos na j -ésima camada;
- $\phi_j(k)$ é mudança de fase total, igual à mudança de fase do átomo retroespalhado mais duas vezes a do átomo absorvente.

Então, cada camada de coordenação contribui com uma função seno multiplicada por uma amplitude. Para um reconhecimento das contribuições das funções seno em $\chi(k)$, utiliza-se como ferramenta, a análise de Fourier.

O argumento de cada contribuição seno na Equação 7.3.4, depende de k , o qual é conhecido, r tem que ser determinado e a mudança de fase $\phi_j(k)$, precisa ser conhecida antes que r possa ser determinado. A mudança de fase é uma propriedade característica do espalhamento do átomo, em um certo meio e é melhor derivada a partir de um espectro de EXAFS de um composto de referência, para o qual as distâncias são conhecidas.

A amplitude, $A_j(k)$, de cada contribuição de espalhamento, fornece como a mais importante informação, o número de vizinhos em uma camada de

coordenação:

$$A_j(k) = N_j \frac{e^{-2r_j/\lambda}}{kr_j^2} S_0^2(k) F_j(k) e^{-2k^2 a_j^2}, \quad (7.3.5)$$

em que:

- N_j é o número de coordenação de átomos na enésima camada;
- S_0 é a correção para os efeitos de relaxação do átomo emissor;
- F_j é o fator de retroespalhamento de átomos na enésima camada;
- λ é o caminho livre inelástico do elétron;
- a_j é o deslocamento ao quadrado dos átomos na amostra.

N_j é o número de coordenação igual ao número de vizinhos na enésima camada de coordenação. O segundo termo na Equação 7.3.5, expressa que as contribuições de espalhamento para o sinal de EXAFS são dominados por vizinhos próximos, pois contribuições por camadas distantes são fracas. A dependência da amplitude $1/r^2$, reflete que o elétron de saída é uma onda esférica, cuja a intensidade diminui com a distância quadrada. O termo $\exp(-2r/\lambda)$, representa a atenuação exponencial da trajetória de um elétron através de um sólido. O fator 2 é devido à trajetória dupla do elétron, entre emissão e espalhamento. O termo $S_0^2(k)$ é uma correção para a relaxação ou efeito de estado final no átomo emissor. O fator de retroespalhamento, $F_j(k)$, representa a performance de espalhamento do vizinho da enésima camada. A dependência do fator de retroespalhamento sobre a energia é característico para um elemento. Então, por intermédio de $F_j(k)$, pode-se freqüentemente identificar o átomo de espalhamento. O termo $\exp(-2k^2 a_j^2)$ é referente à desordem no sólido. A desordem estatística aumenta, se átomos da mesma camada de coordenação, apresentam distâncias ligeiramente diferentes para o átomo central.

A função EXAFS torna-se de mais fácil compreensão, se a transformada de Fourier de $A_j(k)$ for considerada em termos de uma função de distribuição radial:

$$\tilde{A}_j(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} A_j(k) e^{2ikr} dk, \quad (7.3.6)$$

em que, $\chi_n(r)$ é a transformada de Fourier do sinal EXAFS e n um número inteiro, usualmente 1, 2 ou 3.

A função $\chi_n(r)$ representa a probabilidade de encontrar um átomo a uma distância r . A simples transformada de Fourier do sinal de EXAFS na Equação 7.3.6, não produz a verdadeira função de distribuição radial. A mudança de fase, causa um pico a uma distância incorreta para cada camada de coordenação, além disto, devido à amplitude específica do elemento retroespalhado, a intensidade pode não ser correta. Correções apropriadas podem ser realizadas, quando as funções da mudança de fase e da amplitude são derivadas de amostras de referência ou de cálculos teóricos. Com a mudança de fase e a amplitude corrigidas pela transformada de Fourier obtém-se:

$$\chi_n(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} k^n \chi(k) \frac{e^{i\phi(k)}}{F_j(k)} e^{2ikr} dk, \quad (7.3.7)$$

em que, todos os termos desta equação já foram especificados nas anteriores⁷¹.