

1. Introdução

O estudo da produção e caracterização de materiais nanoestruturados tem sido um dos temas mais atraentes da pesquisa fundamental e tecnológica nos últimos anos, devido às possibilidades de melhoria das diversas propriedades que os materiais nanoestruturados podem ter em comparação aos materiais obtidos pelos processos convencionais.

Os materiais nanoestruturados utilizados para aplicações industriais são aqueles que podem ser sintetizados em baixas temperaturas e processados em diferentes formas e maneiras, dando um bom desempenho e permitindo que se trabalhe à temperatura ambiente.

Materiais nanoestruturados são caracterizados por uma estrutura com tamanho em dimensões nanométricas, que podem ser obtidos por diversos processos, tais como, solidificação rápida, processamento químico, moagem de alta energia, entre outros. Ao contrário dos métodos citados, a moagem mecânica de alta energia produz nanoestruturas devido a atuação das forças de impacto e cisalhamento que resultam na redução do tamanho da partícula. Isto torna o método bastante eficiente por causa de sua simplicidade e aplicabilidade para todas as classes de materiais.

A idéia deste trabalho foi avaliar a possibilidade de produção de pós cerâmicos que apresentassem uma fase amorfa por moagem de alta energia, e estudar o efeito da moagem nas propriedades e estrutura do material.

A relevância do estudo se deve tanto às implicações científicas no estudo do comportamento das propriedades dos semicondutores, como tecnológicas, em termos de processamento de materiais cerâmicos para a obtenção de pós nanoestruturados.

2. Revisão de Literatura

2.1. Materiais Nanoestruturados

2.1.1. Histórico

Historicamente, podem ser distinguidos dois períodos de desenvolvimento em pesquisa e aplicação de microestruturas ultrafinas. O primeiro que compreende o período de 1870 a 1970, foi reconhecido que a microestrutura dos materiais é um parâmetro determinante nas suas propriedades físicas^[1].

O segundo período de desenvolvimento na área de microestruturas ultrafinas iniciou-se por volta de 1970 com o reconhecimento de que estas microestruturas permitiam a geração de sólidos com novas estruturas atômicas e/ou eletrônicas. Surgem assim, os semicondutores em camadas finas com diferentes dopantes ou composições geradas por estruturas ultrafinas bidimensionais.

As pesquisas foram direcionadas para a síntese de novas estruturas em metais, cerâmicas e semicondutores através de microestruturas ultrafinas tridimensionais com o propósito de gerar sólidos, uma grande fração dos quais consiste de núcleos de grãos e/ou interfaces. Dadas as dimensões, estes sólidos são denominados de materiais nanoestruturados, ou sinonimamente nanofases sólidas ou materiais nanocristalinos.

2.1.2. Definição dos Materiais Nanoestruturados

Na atualidade, os materiais nanoestruturados são definidos como materiais policristalinos de fase simples ou multifásicos com tamanho de grão na ordem de nanômetros (10^{-9} m) – nm (típicamente menores que 100 nm) e constituídos principalmente de cristalitos^[2]. Segundo Gleiter^[3], um material nanoestruturado é aquele que apresenta uma microestrutura com um tamanho característico (em pelo menos uma direção) na ordem de poucos nanômetros, tipicamente de 1 – 10 nm.

Devido a estas dimensões extremamente pequenas, os materiais nanoestruturados são estruturalmente caracterizados por uma grande fração volumétrica de contornos de grãos ou interfaces, as quais podem alterar significativamente uma variedade de propriedades físicas e químicas quando comparados aos materiais cristalinos convencionais. Estas variações nas propriedades resultam do tamanho reduzido, forma dos cristalitos, baixa densidade e/ou número de coordenação nas interfaces entre os elementos estruturais.

Geralmente, os materiais nanoestruturados apresentam propriedades superiores aos policristais convencionais e sólidos amorfos. Por exemplo, os materiais nanoestruturados podem exibir aumento de resistência e/ou dureza, melhor ductilidade e/ou tenacidade, módulo de elasticidade reduzido, melhor difusividade, maior calor específico, e propriedades magnéticas superiores. No entanto, pelo fato dos materiais nanoestruturados serem metaestáveis, suas estruturas e propriedades dependem do modo de preparação e variação do tempo – temperatura.

Por apresentarem esse tipo de estrutura, os materiais nanoestruturados se caracterizam por uma grande fração volumétrica de contornos de grãos (ou interfaces), que corresponde a 50% do volume do material, com textura orientada ao

acaso e com 50% dos átomos situados nestes contornos^[4]. Podemos representar um material nanocristalino com ajuda do modelo de esferas rígidas baseado na suposição de que todos os átomos do material são da mesma espécie química, porém com diferentes arranjos atômicos. A estrutura será constituída por *átomos com arranjo cristalino* rodeados por uma rede cristalina normal e por *átomos com arranjo cristalino de contorno* rodeados por diferentes redes cristalinas, como pode ser observado na Figura 1, em relação às regiões 1,2 e 3.

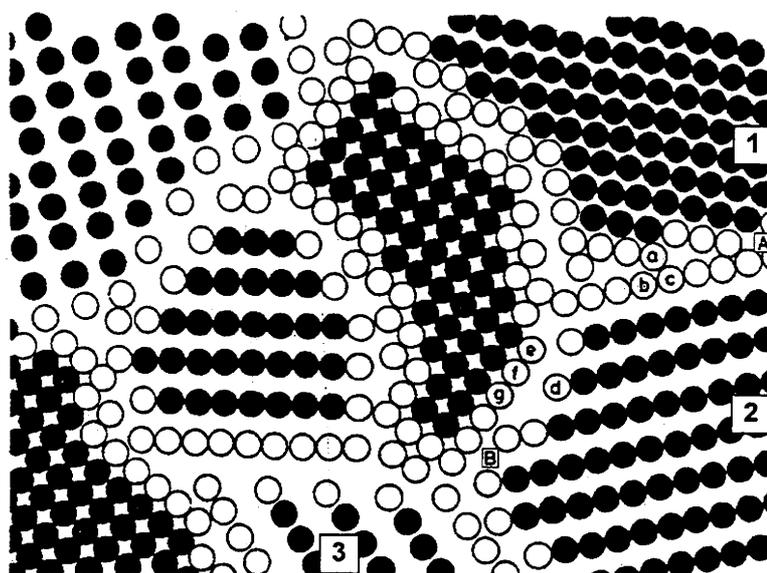


Figura 1 – Representação esquemática do material nanoestruturado formado por *átomos com arranjo cristalino* (círculos escuros) e *átomos com arranjo cristalino de contorno* (círculos claros). Os átomos de contorno são mostrados em posições regulares da rede cristalina, porém na realidade, devem relaxar para formar diferentes arranjos atômicos^[4].

Conforme a Figura 1, os cristais da região **1**, **2** e **3**, são diferentes entre si, e os átomos do contorno **A** têm diferente arranjo dos átomos do contorno **B**. Outra característica de materiais nanocristalinos está associada aos espaços interatômicos entre os átomos do contorno **A** (espaços **ab**, **ac**), que diferem dos átomos do contorno **B** (espaços **df**, **dg**).

Os agregados nanocristalinos são formados com orientação ao acaso, o mesmo acontecendo para todos os contornos que apresentam cerca de 10^{19} arranjos atômicos diferentes, sendo que os espaçamentos interatômicos não possuem ordem preferencial de formação. A componente interfacial tem arranjo com ordenamento de curto alcance, não implicando, portanto, que os átomos de contorno sejam desordenados. Supõe-se que muitos átomos possuem uma estrutura em duas dimensões com periodicidade e espaçamento interatômicos que diferem de contorno para contorno^[2,4].

2.1.3. Classificação dos Materiais Nanoestruturados

Os materiais nanoestruturados podem ser divididos em três categorias.

- a) A primeira categoria compreende materiais com dimensões reduzidas e/ou dimensionalmente na forma de nanopartículas, fios, fitas ou filmes finos. Este tipo de estrutura pode ser obtido por várias técnicas, tais como deposição química ou física de vapor, condensação de gás inerte, precipitação de vapor, líquido supersaturado ou sólido.
- b) A segunda categoria compreende materiais em que a microestrutura é limitada por uma região superficial fina (nanométrica) do volume do material. Por exemplo, “nanoclusters” de grafite recoberto com uma camada de partículas de cobalto^[5]. Pode-se obter este tipo de estrutura por técnicas como deposição química ou física de vapor e irradiação laser. Sendo este último o procedimento mais largamente aplicado para modificar a composição e/ou a estrutura atômica da superfície de um sólido em escala nanométrica.

c) A terceira categoria consiste de sólidos volumétricos com microestrutura na escala de nanômetros. A liga Ti_5Si_3 é um exemplo deste tipo de material. Existem várias técnicas para se obter este tipo de estrutura desde a mistura mecânica (moagem) até a deposição química ou física de vapor.

Segundo Gleiter^[3], os vários tipos de materiais nanoestruturados podem ser classificados de acordo com sua composição química e a forma dimensional dos cristalitos (elemento estrutural). A Figura 2 ilustra esquematicamente esta classificação dos materiais nanoestruturados.

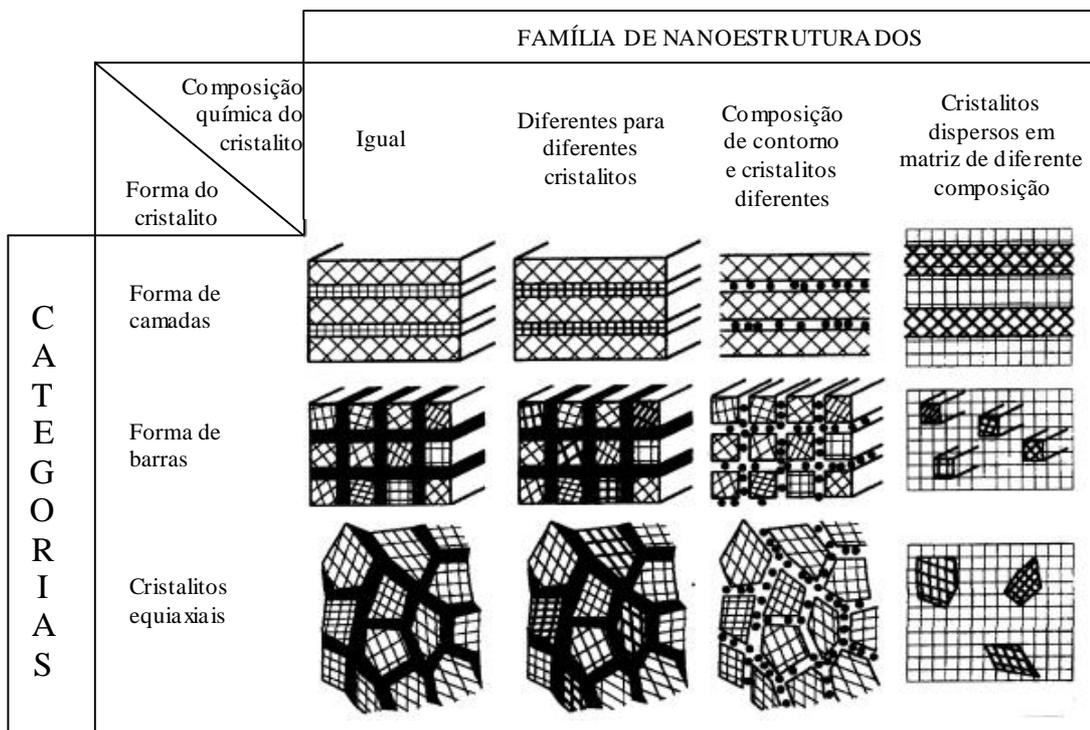


Figura 2 – Esquematização da classificação dos materiais nanoestruturados de acordo com a composição química e forma dimensional^[3].

Pela forma dimensional, os materiais nanoestruturados se dividem em três classes:

- 1) Cristalitos em forma de camadas;
- 2) Cristalitos em forma de barras de seção circular, com diâmetro em dimensões nanométricas;
- 3) Cristalitos de forma equiaxiais.

Pela composição química, os materiais se dividem em quatro classes ou famílias. Na primeira família, todos os cristalitos e contornos interfaciais têm a mesma composição química (exemplo, polímeros semicristalinos, que tem empilhamento de cristalitos lamelares separados por regiões não cristalinas). Na segunda família, os cristalitos têm diferentes composições químicas e são mostrados na Figura 2, por hachurados diferentes. A terceira família é obtida quando ocorre uma variação de composição química entre os cristalitos e a região interfacial. Neste caso, temos uma segregação de átomos de forma preferencial para as regiões interfaciais, de modo que ocorre uma modulação estrutural (cristal / interfaces) e uma modulação química localizada (por exemplo, ligas de Cu-Bi, onde temos cristais de Cu e átomos de Bi segregados para os contornos de grãos). A quarta família corresponde a cristalitos (de camadas, seção circular e equiaxiais) de diferentes composições químicas, dispersos na matriz (por exemplo, ligas endurecidas por precipitação).

Uma outra classificação de materiais nanoestruturados é baseada no dimensionamento nanoestrutural, resultando em quatro classes, conforme ilustrado na Figura 3.

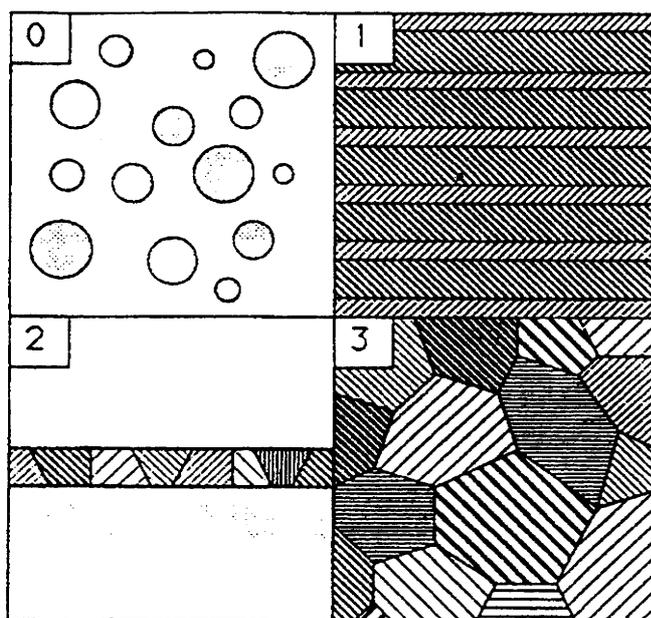


Figura 3 – Esquema dos quatro tipos de materiais nanoestruturados classificados de acordo com a dimensionalidade da nanoestrutura^[6].

De acordo com esta classificação, dimensionamento zero corresponde a agrupamentos de átomos (*clusters*) e conjuntos de agrupamentos, unidimensional e bidimensional correspondem a multicamadas moduladas e camadas sobrepostas respectivamente, e tridimensional corresponde a estruturas nanocristalinas equiaxiais^[6].

Os materiais nanoestruturados de forma unidimensional são de grande interesse para estudo e aplicação na área eletrônica, na forma bidimensional possuem uma alta densidade de contornos de grãos, com 50% dos átomos situados nestes contornos, de forma tridimensional vem sendo bastante estudados devido aos excelentes resultados no aumento das propriedades mecânicas, físicas, magnéticas e outras^[6].

2.2. Propriedades dos Materiais Nanoestruturados

Os materiais nanoestruturados diferem dos materiais policristalinos pelo tamanho das unidades estruturais em que são compostas, e freqüentemente mostram propriedades que são diferentes daquelas dos materiais convencionais quando comparados para a mesma composição química. Estas mudanças incluem um aumento na condutividade elétrica em cerâmicas e magnética em nanocompósitos, aumento na resistividade dos metais, aumento na coercitividade magnética abaixo de um tamanho de partícula crítico no regime de nanoescala, e abaixo deste tamanho crítico a ocorrência do comportamento de superparamagnetismo. Apresentando um aumento na dureza/resistência e melhora na ductilidade/tenacidade de metais e ligas^[16], como também uma alta atividade catalítica e um aumento na eficiência luminescente de semicondutores^[29].

A microestrutura, dimensão e distribuição dos grãos, morfologia de contorno de grão, contorno de interfaces e arranjo atômico formados nos produtos finais determinam essas propriedades.

2.3. Métodos para a Produção de Materiais Nanoestruturados

Em princípio, qualquer método capaz de produzir grãos muito finos pode ser usado para obter materiais nanoestruturados. Os seguintes métodos têm sido utilizados para a produção de materiais nanoestruturados: (a) consolidação de partículas ultrafinas sinterizadas por redução química^[7,8]; (b) cristalização de uma fase amorfa^[9,10]; (c) compactação de pós ultrafinos obtidos por reação / condensação em fase gasosa^[11,12]; (d) consolidação e partículas ultrafinas produzidas por

evaporação^[13]; (e) consolidação de partículas por reação de estado sólido em moagem com reação^[14]; (f) consolidação de partículas ultrafinas produzidas por diferentes métodos de precipitação química (incluindo os métodos de sol-gel)^[15]. Além destes processos, os métodos mais comuns para produção de materiais nanoestruturados estão apresentados na Tabela I^[16].

Tabela I – Métodos de síntese dos materiais nanoestruturados.

Fase inicial	Técnicas
Vapor	Condensação na presença de gás inerte Desintegração de catodo Plasma Deposição de vapor (físico e químico)
Líquido	Eletrodeposição Solidificação rápida
Sólido	Mistura mecânica / moagem Desgaste por deslizamento Erosão por centelha (eletrodo)

2.4. Moagem de Alta Energia

O termo moagem de alta energia (*high energy ball-milling*) é um termo genérico que pode ser usado para designar vários processos como por exemplo, processo de elaboração mecânica de ligas (*mechanical alloying*) quando envolve mistura de pós elementares, moagem convencional (*mechanical milling*), cominuição/amorfização mecânica, quando envolve elementos puros ou compostos e moagem com reação (*mechanical chemistry*), cominuição/amorfização mecânico-

químico, quando envolve misturas reativas. Apesar das diferentes características de cada processo, todos os processos são *ativados mecanicamente* em contraste aos processos convencionais que são *termicamente ativados*. Estes processos tem sido usados com sucesso na preparação de metais e ligas nanoestruturados^[17], bem como no processamento de materiais cerâmicos^[18,19].

O processo de moagem de alta energia é realizado num moinho de esferas pela moagem do material no estado sólido (pós elementares ou ligas), na qual resulta em modificação na superfície das partículas e um alto grau de desordem estrutural para materiais cerâmicos^[20], e para metais e ligas resulta a fragmentação e deformação das partículas^[21,22], obtendo-se uma estrutura extremamente fina em escala nanométrica.

O produto final do processo de moagem de alta energia depende das seguintes variáveis: (a) tipo (características específicas, exemplo velocidade) do moinho; (b) tempo de moagem; (c) atmosfera / meio de moagem; e (d) interação dos pós elementares. Dependendo destas variáveis, pode-se obter materiais estequiométricos, amorfos, quasicristalinos, nanocristalinos e soluções sólidas metaestáveis e/ou supersaturadas.

2.5. Materiais Nanoestruturados Produzidos por Atrito Mecânico

A moagem de materiais tem sido um importante componente da indústria de processamento cerâmico e metalurgia do pó. A produção de materiais nanoestruturados foi desenvolvida inicialmente por Koch et al.^[23] com o objetivo de produzir grãos nanocristalinos (diâmetro médio dos grãos de 2 a 20 nm) através da moagem mecânica dos pós de um ou com multicomponentes, utilizando um moinho

de alta energia. O moinho do tipo atrito mecânico (*mechanical attrition*), mais comumente conhecido como *Atritor*, é um moinho de alta energia contendo internamente um meio de agitação. Pode ser comparado como um moinho agitador de bolas. Atualmente, o Atritor é um dos equipamentos mais eficientes em moagem fina, e dispersão ou trituração para o processamento de materiais cerâmicos^[24].

A eficiência da moagem pelo Atritor está relacionada com o fato de que toda a energia inserida é usada integralmente na agitação do meio, e não é usada para girar ou vibrar o recipiente, além da carga do meio.

A operação do Atritor é simples e efetiva. O material a ser moído, é colocado no recipiente estacionário do Atritor com esferas de moagem. O material e as esferas são agitados por um eixo central rotativo com aletas. Ambas as forças de impacto e cisalhamento resultam na redução do tamanho, assim como a dispersão homogênea da partícula. Essas eficientes forças de impacto e cisalhamento estão ilustradas na Figura 4.

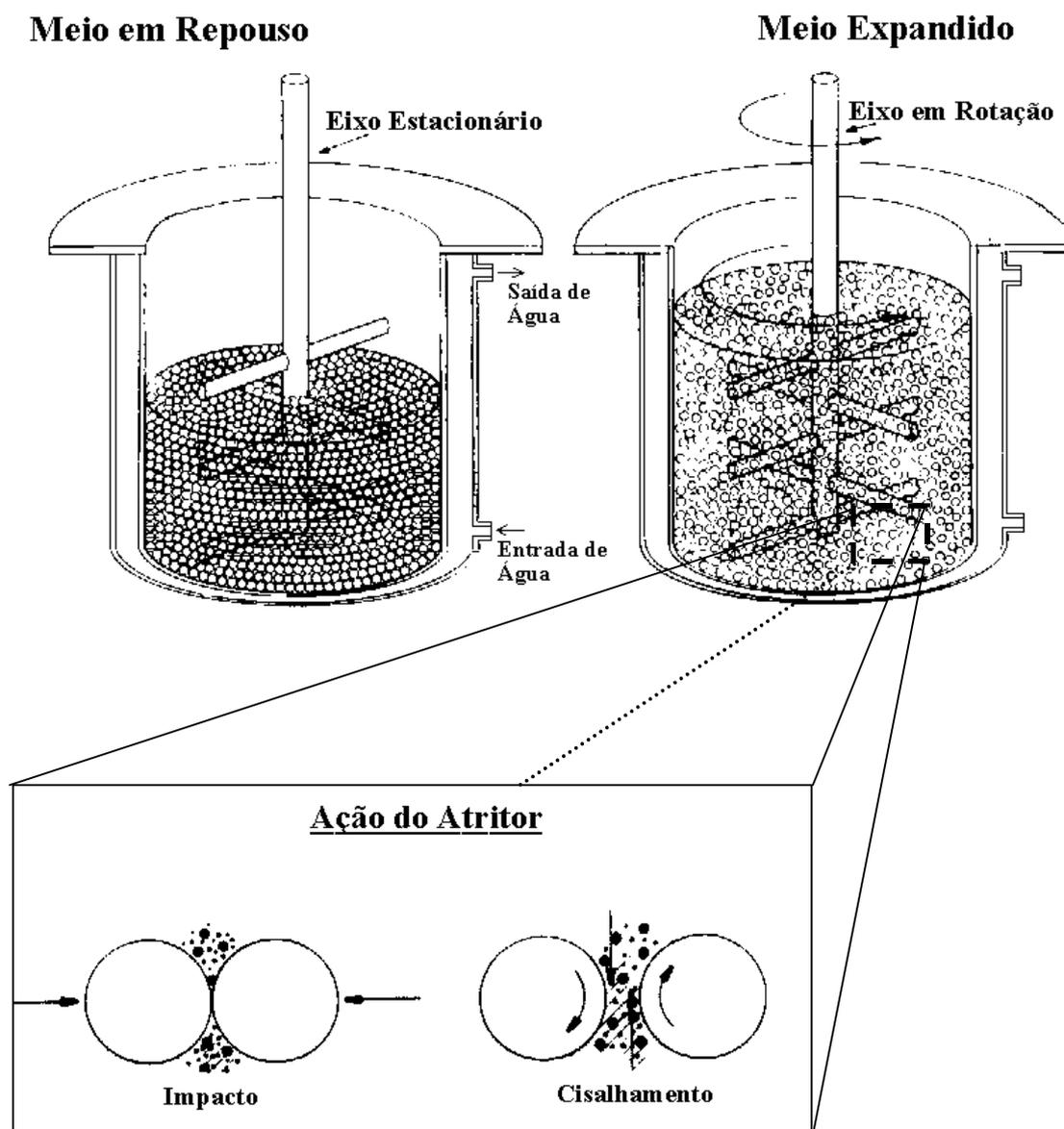


Figura 4 – Mecanismo de funcionamento e as forças exercidas no moinho mecânico de alta energia do tipo Atritor.

2.6. Estrutura Perovskita

A estrutura perovskita apresenta fórmula geral ABO_3 , em que A são os íons maiores e ocupam as posições do vértice do cubo, e B são os íons menores que ocupam as posições octaédricas no centro do cubo. Todos os oxigênios estão localizados nas faces do cubo. Assim, a estrutura resultante é formada por uma rede de octaédros de oxigênio ligados pelo vértice^[25]. A Figura 5 ilustra como os íons estão distribuídos na estrutura perovskita.

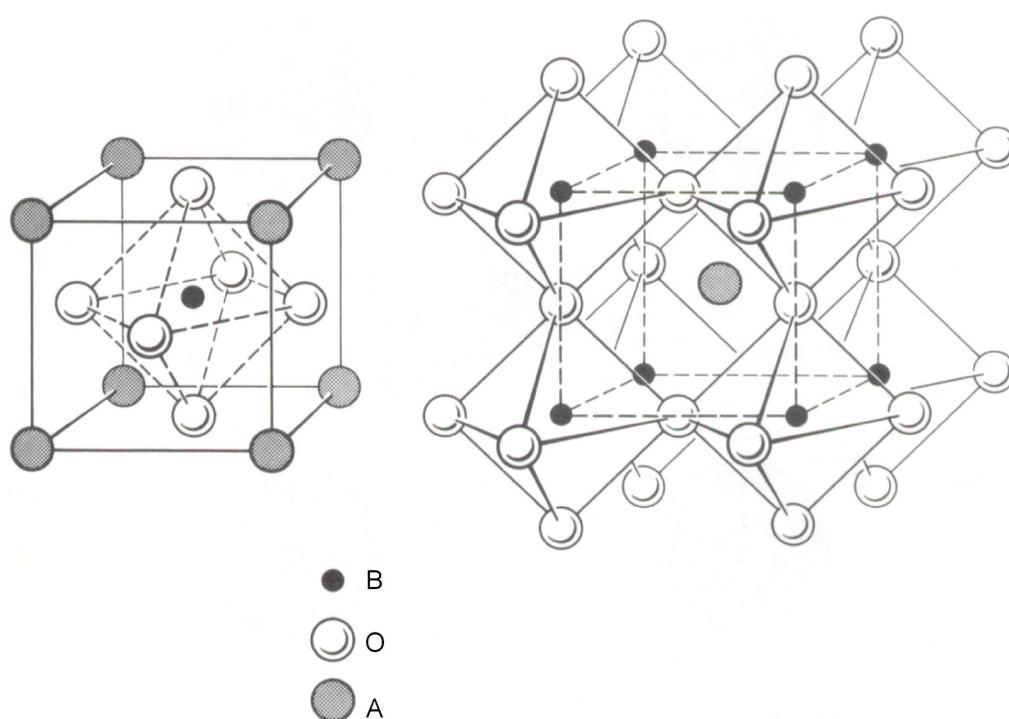


Figura 5 – Representação esquemática de uma estrutura perovskita cúbica ideal^[25].

A estrutura perovskita pode ser formada por titanatos ($CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $PbTiO_3$ e $BaTiO_3$), zirconatos ($SrZrO_3$, $CaZrO_3$), entre outros. Os fluoretos, cloretos, hidretos, nitretos, carbetos e sulfetos também são possíveis formar uma estrutura similar a perovskita^[25,26].

As perovskitas podem ter fórmulas estequiométricas $A^{2+}B^{4+}O_3$, como em $BaTiO_3$ e $PbZrO_3$, ou $A^{3+}B^{3+}O_3$, como em $LaGaO_3$ e $LaAlO_3$. Composições mistas com fórmula $A(B^{2+}_{1/3}B^{5+}_{2/3})O_3$ ou $A^{2+}(B^{3+}_{1/2}B^{5+}_{1/2})O_3$ também são possíveis, como em $Pb(Mg_{1/2}Nb_{2/3})O_3$ e $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ ^[25].

2.7. Titanato de Chumbo

O titanato de chumbo, $PbTiO_3$ (PT), é um importante material cerâmico de estrutura perovskita amplamente usado na indústria eletrônica devido as suas propriedades características ferroelétricas, piroelétricas e piezoelétricas^[27]. Por causa de suas excelentes propriedades elétricas, o PT pode ser aplicado em sensores piezoelétricos, memórias não-voláteis ferroelétricas e detetores de infravermelho piroelétricos^[28].

Estudos realizados por Shirane et al.^[29], utilizando difração de nêutrons mostraram que a estrutura cristalina do PT apresenta uma simetria tetragonal à temperatura ambiente. Por outro lado, à alta temperatura o PT apresenta uma estrutura cúbica (Pm3m). Ao atingir à Temperatura de Curie, T_c ($\approx 490^\circ C$), o PT sofre uma transformação de fase, cuja simetria da estrutura muda de cúbica para tetragonal (P4mm), com fator de tetragonalidade (c/a) igual a 1,06, ou seja este material passa de paraelétrico para ferroelétrico^[30].

Diversos métodos têm sido usados para obtenção dos pós de titanato de chumbo, tais como os métodos de reação no estado sólido (mistura de óxidos)^[31] e os de síntese química, tais como o método sol-gel^[32-33], coprecipitação^[34], hidrotérmica^[35-36], e o método dos precursores poliméricos^[37]. Particularmente, este último método tem sido utilizado com sucesso para a formação da síntese do PT em

temperaturas reduzidas (400 – 600°C)^[38]. A seguir, descreveremos o método dos precursores poliméricos que foi proposto por Pechini em sua patente no ano de 1967^[37].

2.8. Método Pechini

O método dos precursores poliméricos ou método “Pechini” é utilizado na síntese de diversos óxidos policatiônicos^[37-39]. O método é baseado na formação de quelatos entre os cátions metálicos (dissolvidos como sais numa solução aquosa) com um ácido hidrocarboxílico, como o ácido cítrico (Figura 6a). Após a síntese da solução de citrato, é adicionado um poliálcool, como o etileno glicol, para promover a polimerização pela reação de poliesterificação entre o citrato do íon metálico e o etileno glicol (Figura 6b).

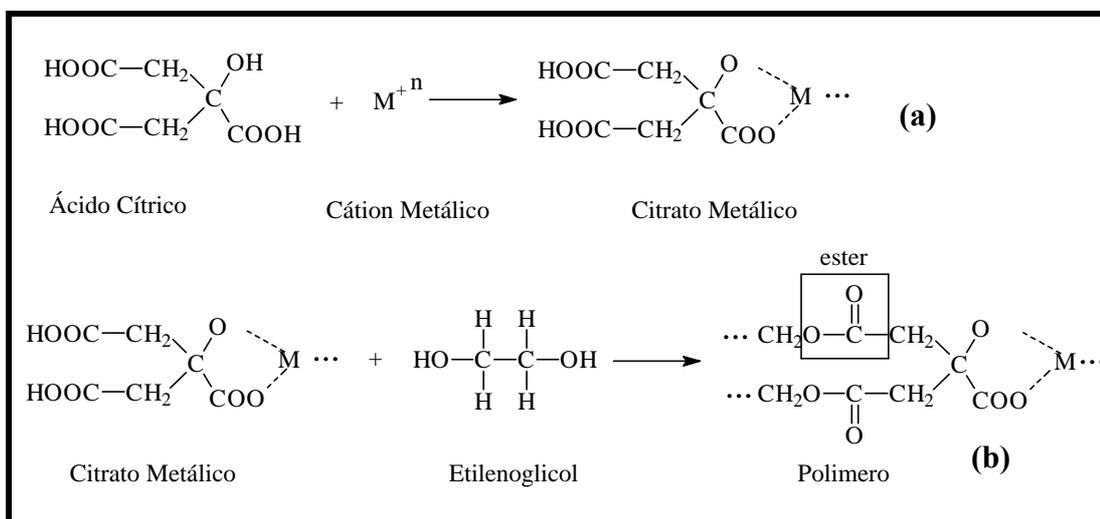


Figura 6 – Reações envolvidas no método Pechini^[40].

Neste processo ocorre a distribuição dos cátions em nível molecular na estrutura polimérica. Os precursores metálicos são combinados quimicamente para formar os compostos na estequiometria desejada durante a pirólise.

O aquecimento até temperaturas moderadas (100°C), sob atmosfera de ar, causa a reação de condensação, com a formação de moléculas de água. Durante o aquecimento nessa temperatura ocorre a poliesterificação e a maior parte do excesso de água é removida, resultando numa “resina” polimérica sólida, que pode ser usada para preparar filmes finos ou pós.

Para a obtenção dos pós, essa matriz polimerizada é, posteriormente decomposta por tratamentos térmicos (300 – 500°C) com o propósito de eliminar o excesso de material orgânico e sintetizar a fase desejada, respectivamente.

2.9. Luminescência

2.9.1. Aspectos Teóricos

Luminescência é a conversão de radiação ou outras formas de energia em luz visível. A luminescência ocorre quando a radiação incidente excita os elétrons da banda de valência, através do gap de energia, para a banda de condução. Quando os elétrons retornam para banda de valência, fótons são emitidos. Os fótons emitidos por um material luminescente podem ocorrer nas regiões do visível, ultravioleta, ou no infravermelho do espectro. A luminescência é observada em todas as fases da matéria (gás, líquido e sólido), para ambos os compostos inorgânicos e orgânicos^[41].

A luminescência é classificada de acordo com os modos de excitação. A fotoluminescência é excitada por radiação eletromagnética, resultando em absorção de luz. A catodoluminescência por um feixe de elétrons de alta energia ou raios

catódicos. A eletroluminescência por uma voltagem aplicada na substância luminescente. A termoluminescência não se refere à excitação térmica, mas sim à estimulação térmica de emissão luminescente a qual foi excitada por outro meio. A triboluminescência é excitada pela utilização da energia mecânica (por exemplo, fricção). A quimiluminescência pela energia de uma reação química. A Figura 7 ilustra esquematicamente a definição de um material luminescente.

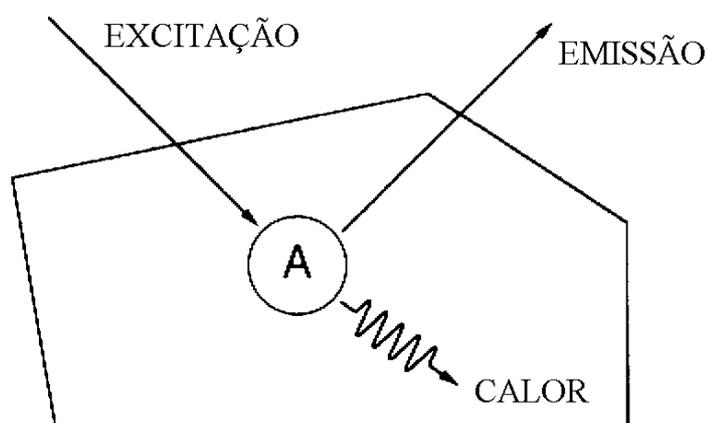


Figura 7 – Representação esquemática de um íon luminescente (A). A emissão indica o retorno radiativo, e calor o retorno não-radiativo para o estado fundamental^[41].

A fotoluminescência inclui tanto a fluorescência como fosforescência. Quando os materiais luminescentes são excitados, a emissão ocorre durante a excitação e, no caso de alguns sólidos, para períodos consideráveis após a remoção da excitação. A emissão durante a excitação é geralmente referida como fluorescência, enquanto a emissão que permanece após a excitação ser removida é conhecida como fosforescência^[42].

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, cujas 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 sólido^[43]. Sólidos semicondutores são caracterizados por uma banda de valência e uma banda de condução, separados por um gap de energia. A emissão ocorre pela recombinação do par elétron-buraco. Esta recombinação, se dá devido à proximidade ou à presença de defeitos na estrutura cristalina^[44].

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 8. 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 8. 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 buracos. Além disso, mais de um tipo de impureza pode ser incorporada no mesmo semicondutor, por exemplo, ambos aceptores e doadores^[45].

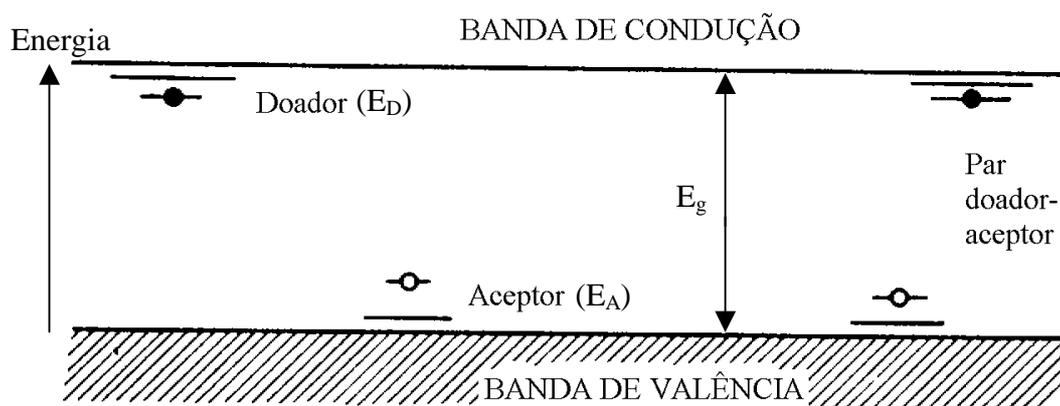


Figura 8 – Representação esquemática dos níveis de energia gerados por impurezas doadoras e aceptoras em um material semiconductor. E_g é o gap de energia^[45].