

4. Resultados e Discussões

O desenvolvimento de materiais nanoestruturados emissores de luz por meio de técnicas compatíveis com a tecnologia das indústrias de microeletrônicos, tem despertado um grande interesse científico e tecnológico, desde que foi observada no silício poroso uma fotoluminescência na região do visível à temperatura ambiente^[47].

As moagens de alta energia foram realizadas com o objetivo de se avaliar a possibilidade de produção de pós de PbTiO_3 que apresentassem uma fase amorfa, e estudar o efeito da moagem nas propriedades e estrutura do material. Foram utilizadas para a primeira moagem esferas à base de ZrO_2 com 4 mm de diâmetro. Enquanto que, para a segunda e terceira moagem as esferas utilizadas foram as de 2 e 5 mm de diâmetro, respectivamente.

4.1 Primeira Moagem

A Figura 15 mostra os difratogramas de raios X das amostras do PbTiO_3 após diferentes tempos de moagem utilizando esferas de ZrO_2 com 4 mm de diâmetro.

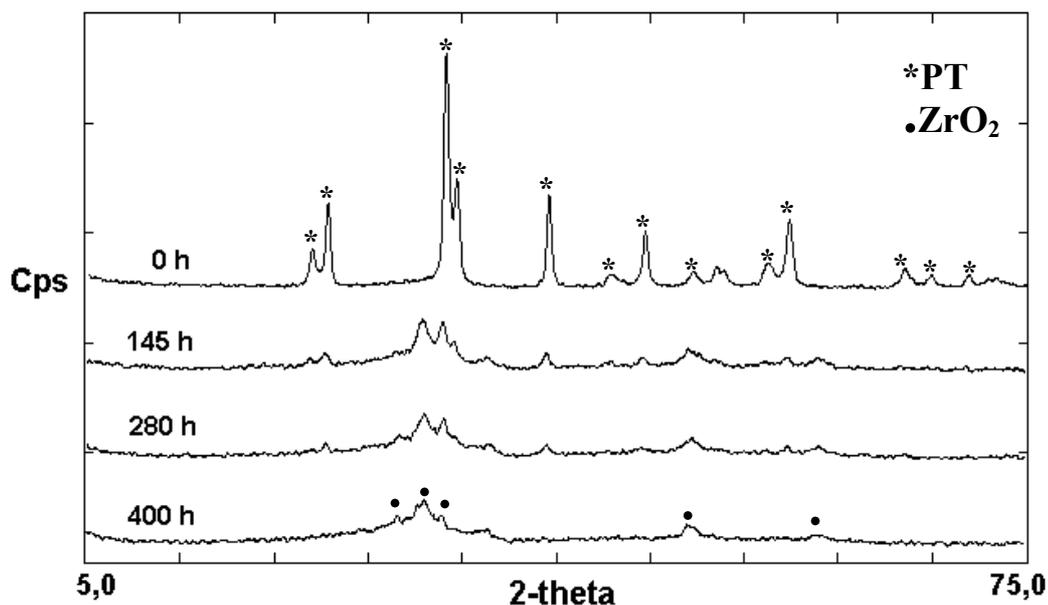


Figura 15 – Difratoogramas do pó de PbTiO_3 moídos com esferas de 4 mm em diferentes tempos de moagem.

Analisando-se os difratogramas, observa-se que o pó de PT cristalino (pó de partida) obtido pelo método Pechini, mostra a presença da fase desejada, ou seja, os picos bem definidos referentes à fase cristalina do PT. Por conseguinte, a medida que aumenta o tempo de moagem, observa-se o alargamento desses picos. Este comportamento evidencia o processo de amorfização. Porém, para a obtenção do material amorfo foram necessários longos tempos de moagem. Além disso, o material resultante apresentou uma contaminação por zircônia, devido à algumas esferas se partirem durante o processo, consequência de uma baixa qualidade nas esferas usadas. Então, visando uma otimização do processo de moagem para a obtenção do material amorfo em menores tempos e consequentemente evitando qualquer contaminação com o meio de moagem, foram adquiridas esferas de diferentes tamanhos com uma qualidade superior ao das anteriormente usadas. Em seguida, realizou-se novas moagens cujos resultados serão discutidos nos itens seguintes.

4.2 Segunda Moagem

As análises de difração de raios X (DRX) do pó cristalino de PbTiO_3 (PT) moído em diferentes tempos mostrou a evolução do processo de amorfização. A Figura 16 mostra os difratogramas de raios X dos pós obtidos em diferentes tempos de moagem.

Observa-se nas intensidades dos difratogramas que a amostra moída por 10 horas apresenta uma discreta variação dos picos característicos do titanato de chumbo, ou seja, ocorre um decréscimo e início de alargamento dos mesmos. Por outro lado, na amostra moída por 200 horas, destacam-se a diminuição e o alargamento dos picos, evidenciando a ocorrência de amorfização do material em curtos tempos de moagem em relação à primeira moagem, além de não apresentar qualquer indício de contaminação do material por zircônia.

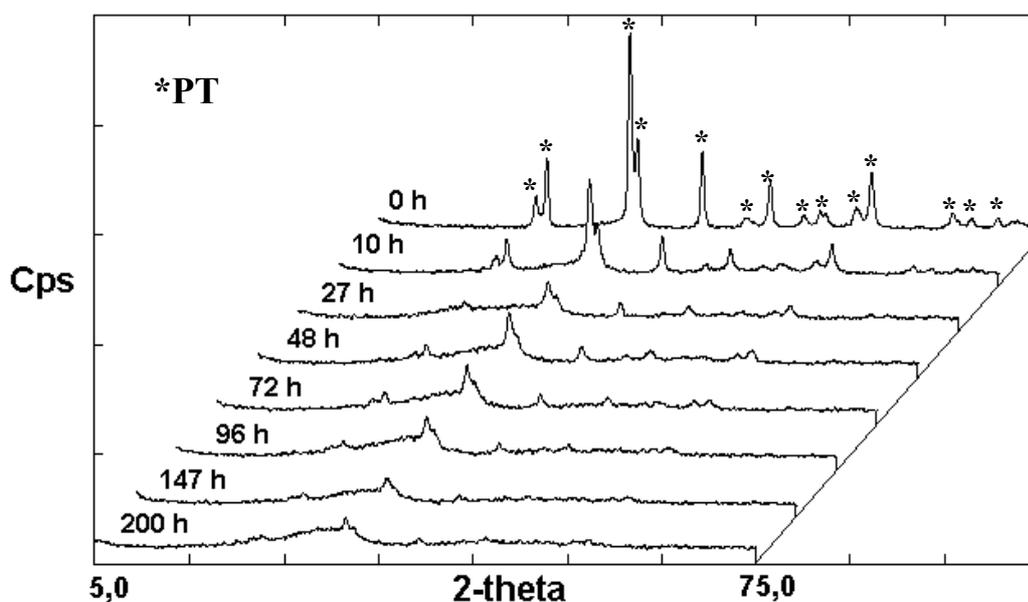


Figura 16 – Difratogramas do pó de PbTiO_3 moído em diferentes tempos com esferas de 2 mm.

O tamanho de cristalitos dos pós moídos em diversos tempos de moagem foram determinados baseando-se nos picos de difração dos planos (101) e (110) do PbTiO_3 e a equação de Scherrer (Eq. 1). Para o cálculo da largura a meia altura, foram realizados deconvoluções dos picos de difração usando uma função matemática chamada pseudo-Voigh, como ilustra a Figura 17.

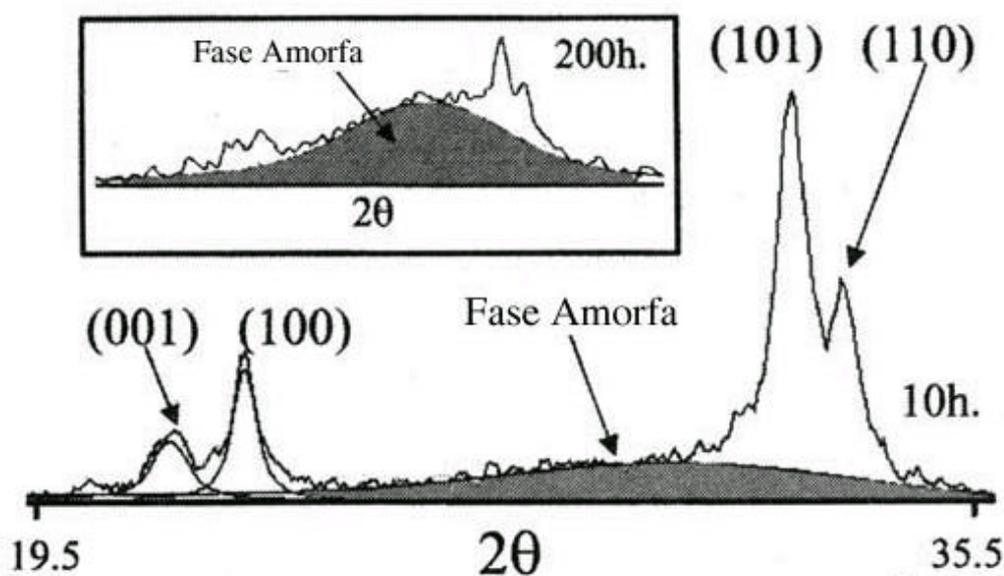


Figura 17 – Padrão de difração de elétrons dos pós de PbTiO_3 moídos durante 10 e 200 horas, respectivamente.

Na Figura 18 está representado o tamanho de cristalitos em função do tempo de moagem. Nesta figura, pode-se observar que nas primeiras 50 horas de moagem ocorre uma rápida diminuição no tamanho de cristalitos. A baixa eficiência na redução do tamanho de cristalito para tempos de moagem maiores que 50 horas, pode estar associada com a ineficiência do processo de moagem para partículas na faixa de 10-15 nm. O tamanho médio de cristalitos diminui de aproximadamente 23 nm da amostra moída por 10 horas para aproximadamente 11 nm na amostra moída por 200 horas.

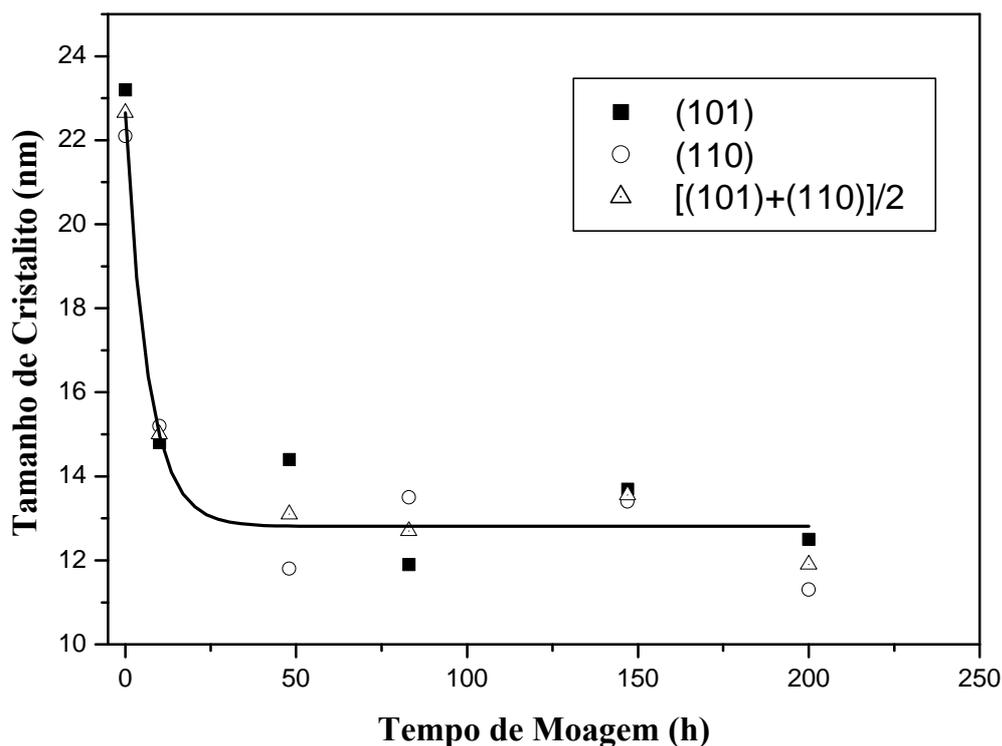


Figura 18 – Variação do tamanho de cristalitos em função do tempo de moagem.

A Figura 19 ilustra a análise do fator de tetragonalidade (c/a) em função do tempo de moagem, obtido pelo cálculo de parâmetro de rede, para o pó de partida, e os pós moídos por 10, 72, e 200 horas. Nesta figura, observa-se que não houve variação da tetragonalidade (c/a) da fase cristalina do PT, e que os valores apresentados estão próximos ao valor teórico igual a 1,06, sugerindo que a amorfização ocorre sem passar pela fase cúbica, cujo valor do c/a é igual a 1.

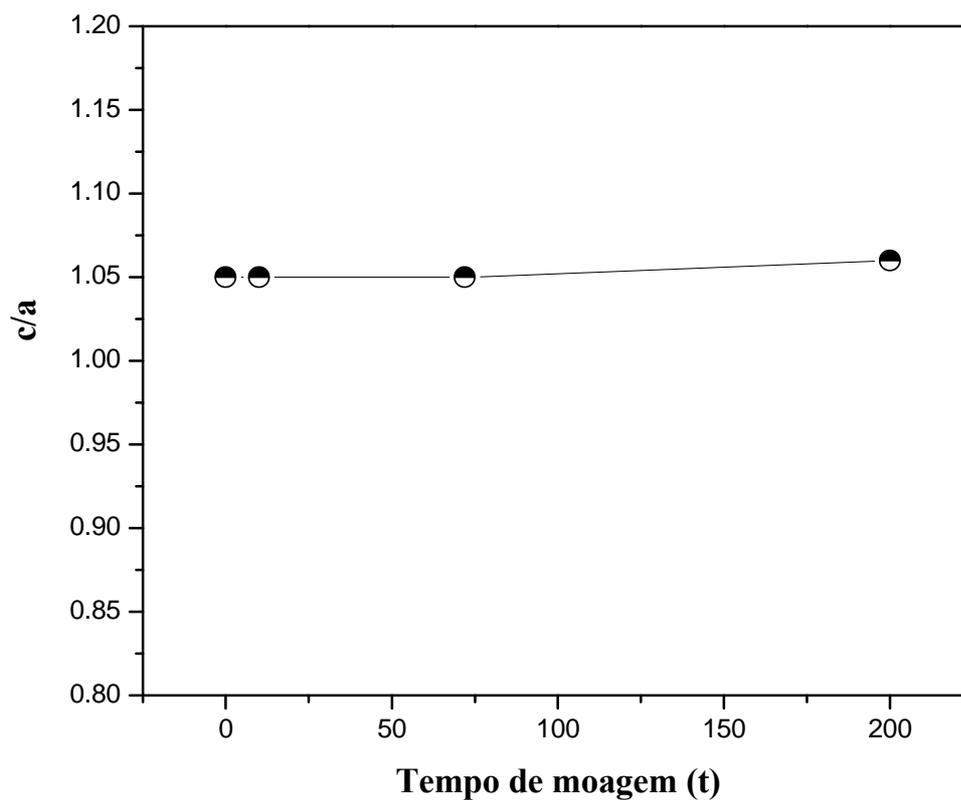


Figura 19 – Variação da constante de tetragonalidade (c/a) em função do tempo de moagem.

A Figura 20 mostra a evolução da fração amorfa (FA) em função do tempo (t) de moagem. A fração amorfa foi calculada usando a Equação 4, considerando o pico do plano (101) e o pico largo amorfo.

$$FA = \left[\frac{I_A}{(I_A + I_{(101)})} \right] \times 100 \quad (4)$$

em que I_A é a área do pico amorfo integrado e $I_{(101)}$ é a área do pico referente ao plano (101) integrado.

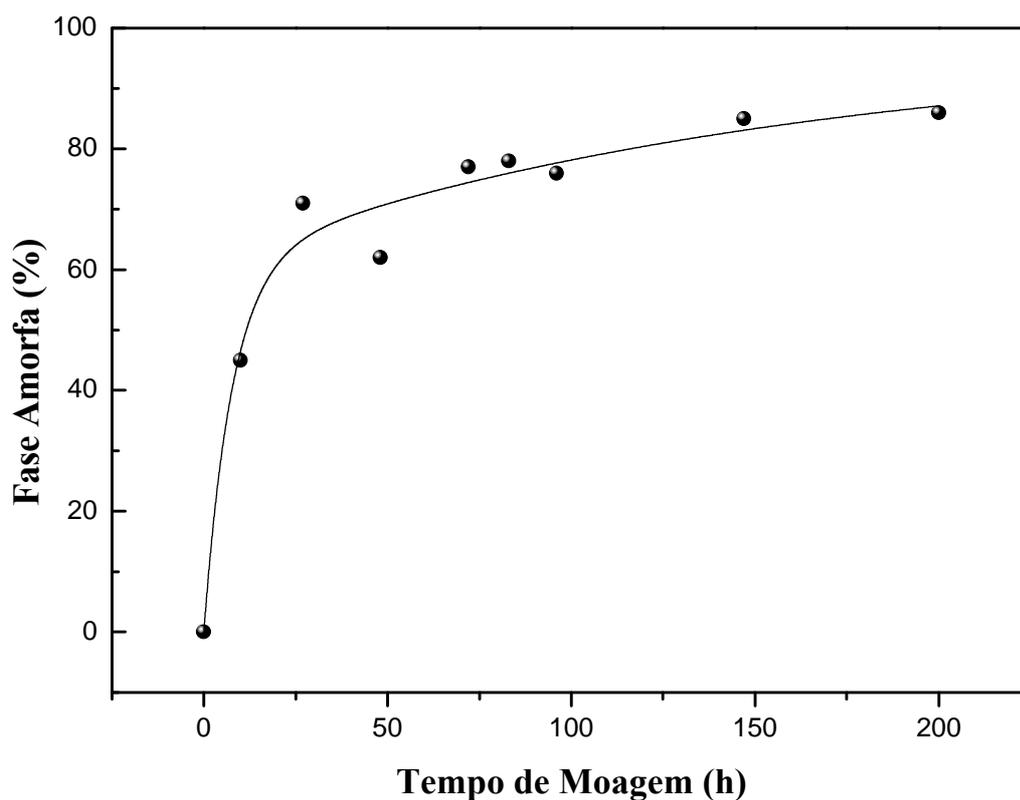


Figura 20 – Evolução da fração amorfa (FA) em função do tempo de moagem (t).

Nesta figura, verifica-se que um rápido aumento na quantidade da fração amorfa até 50 horas de moagem. Em seguida, quando tempos de moagem acima de 50 horas são empregados, observa-se um pequeno aumento nesta quantidade. Após 200 horas de moagem, observa-se uma FA total de 87%. Comparando as Figuras 18 e 20, pode-se verificar que os resultados do tamanho de cristalitos e os de FA em função do tempo de moagem, sugerem que o processo de amorfização está relacionado com a diminuição no tamanho de cristalito.

A Figura 21 ilustra uma micrografia obtida por HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*), para o pó moído por 200 horas. Nesta micrografia, pode-se verificar que a microestrutura da amostra é constituída de uma região amorfa (fase amorfa do PT) com partículas nanocristalinas, que

caracteriza um material nanoestruturado (ver detalhes na micrografia). Com isto, as observações por HRTEM confirmam os resultados de DRX (Figura 16), que mostra uma diminuição na intensidade e alargamento dos picos de difração resultante da amorfização do material causado pela moagem de alta energia.

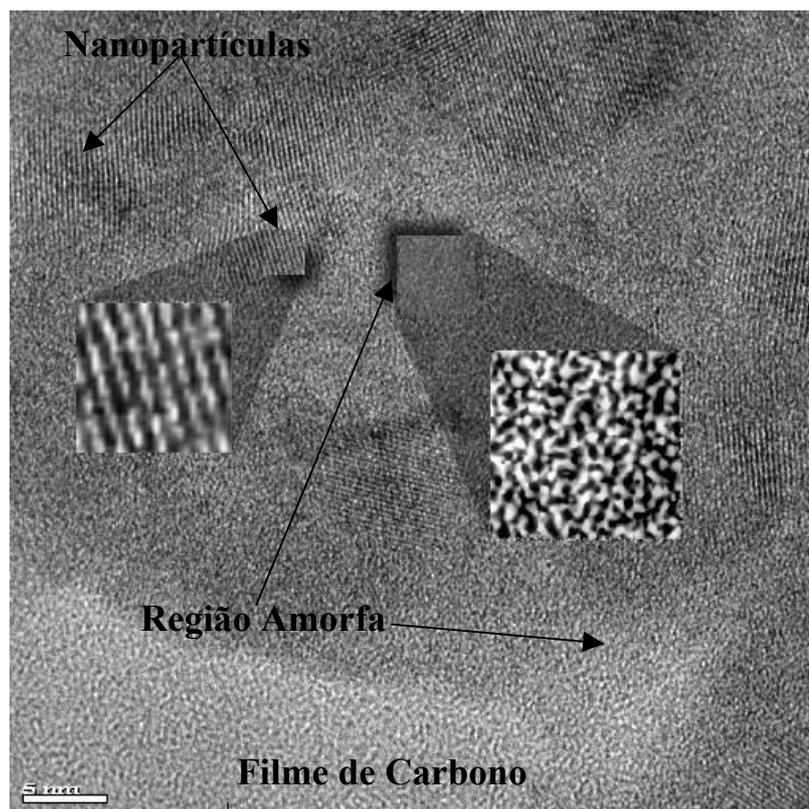


Figura 21 – Micrografia obtida por HRTEM referente ao pó de PbTiO_3 moído por 200 horas.

4.3 Terceira Moagem

Nesta etapa analisou-se a evolução do processo de amorfização referente aos pós de PT em diversos tempos de moagem, utilizando-se esferas com diâmetro

maior (5,0 mm). O processo de amorfização pode ser verificado pelos resultados de difração de raios-X ilustrados na Figura 22.

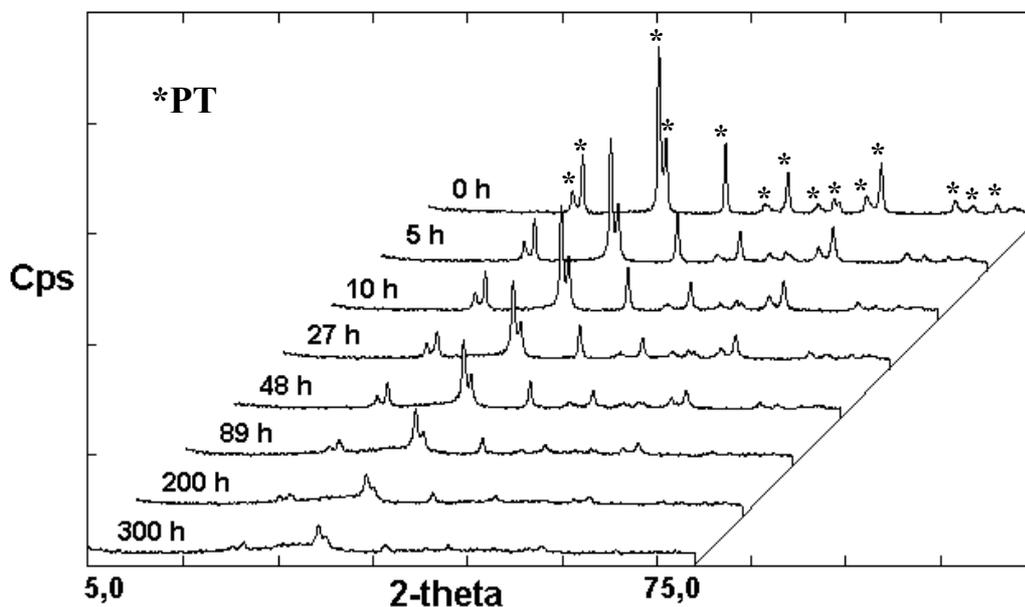


Figura 22 – Difratoformas de raios-X do pó de PbTiO₃ após a moagem utilizando esferas com 5,0 mm de diâmetro.

Comparando-se os difratogramas da Figura 16 com os da Figura 22, pode-se verificar que o tamanho das esferas utilizadas influencia na eficiência da moagem mecânica. Este fato é atribuído a área de contato estabelecida entre a amostra e as esferas de moagem de 2,0 e 5,0 mm, respectivamente.

Com o interesse em verificar se a amorfização é causada por cisalhamento ou por impacto com a variação do tamanho das esferas de moagem no processo de amorfização do PT cristalino, foi utilizada a Eq. 3 para a determinação da fração amorfa, considerando as mesmas condições e parâmetros feitos para primeira moagem. A Figura 23 mostra a evolução da fração amorfa em função do tempo de moagem para a segunda e terceira moagem.

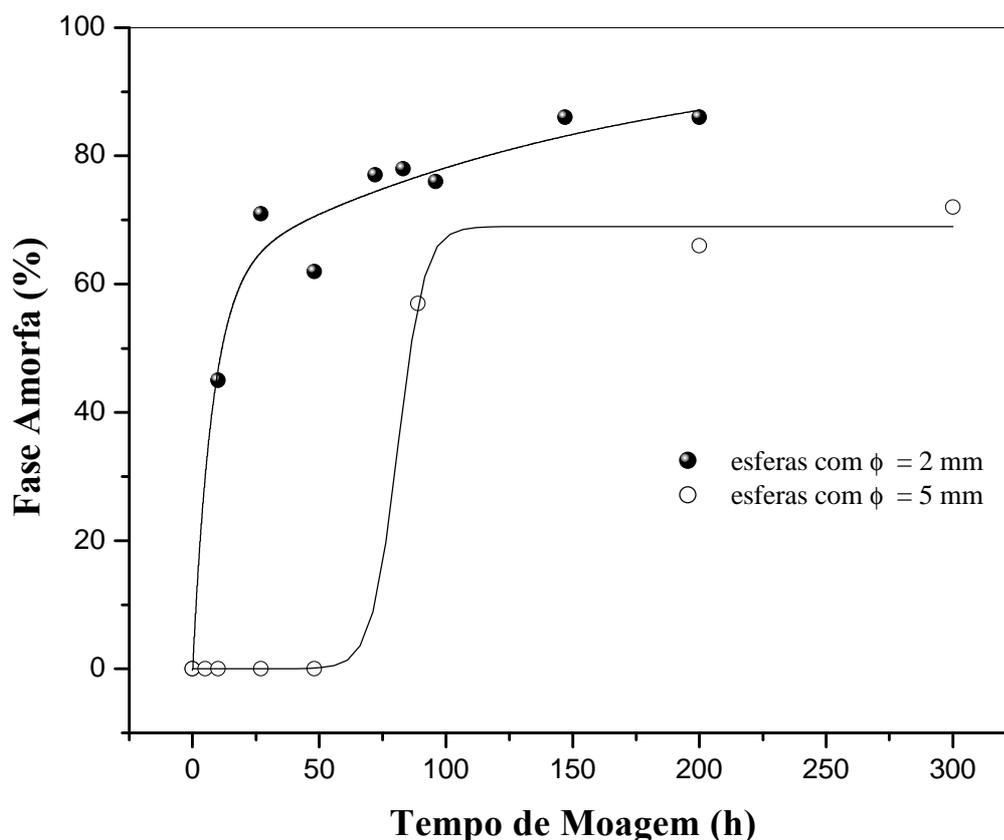


Figura 23 – Evolução da fração amorfa (FA) em função do tempo de moagem (t) utilizando esferas de moagem com diâmetros diferentes.

Nesta figura, observa-se que inicialmente não acontece praticamente nenhuma variação na concentração de FA até 48 horas de moagem. No entanto, a partir de maiores tempos de moagem ocorre um forte aumento na fração amorfa, seguida por uma saturação em até 100 horas, obtendo-se um valor de 70% na FA total. Esta saturação na FA está relacionada com o tamanho de cristalito, assim como a área de contato estabelecida entre a amostra e as esferas de moagem.

Comparando-se os resultados obtidos nesta moagem, com os obtidos na segunda moagem (item 4.2), pode-se verificar que o processo de amorfização do PT cristalino ocorre em tempos mais prolongados de moagem. Este fato pode ser explicado pela diminuição da área de contato entre a amostra e as esferas ocasionada

pelo aumento no diâmetro das esferas. Por conseguinte, as esferas com diâmetro menor utilizada na primeira moagem, apresentaram um melhor desempenho devido ao aumento na área de contato entre a amostra e as esferas. Este resultado sugere que o processo de amorfização é preferencialmente provocado mais por cisalhamento do que por impacto.

Observou-se também, que o fator de tetragonalidade (c/a) nesta etapa de moagem mostrou o mesmo comportamento em relação ao da segunda moagem, ou seja, os valores obtidos de c/a se mantiveram constantes em torno de 1,05, e próximos ao valor teórico (c/a igual a 1,06). Concordando assim, com os resultados obtidos por difração de raios X. A Figura 24 ilustra o fator de tetragonalidade (c/a) em função do tempo de moagem.

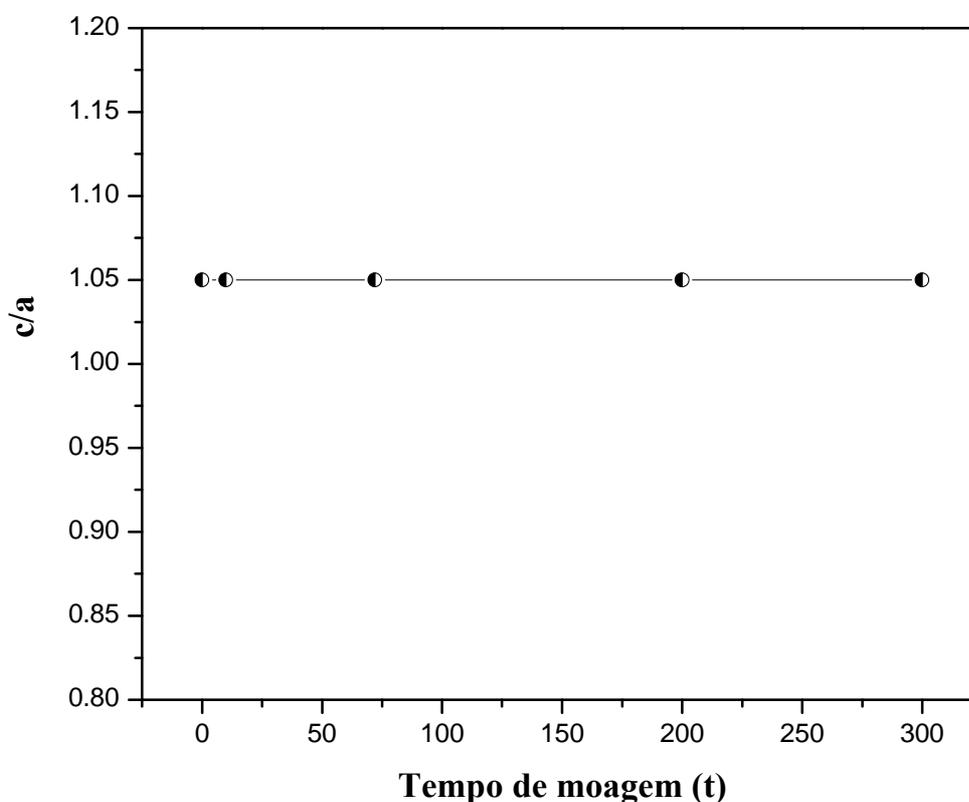


Figura 24 – Variação da tetragonalidade (c/a) em função do tempo de moagem para moagem utilizando esferas de 5 mm.

4.4 Caracterização por Espectroscopia Raman

O processo de moagem do pó de PbTiO_3 causa uma modificação do espectro Raman. A Figura 25 ilustra os espectros Raman do PT após a moagem com esferas de diferentes diâmetros em diferentes tempos. Na Figura 25a, observa-se o surgimento de um largo pico de emissão na região do visível para os pós moídos em 3 e 10 horas, além de um pequeno deslocamento para baixo comprimento de onda. Observou-se ainda, que para as amostras moídas por 48 e 200 horas houve um deslocamento da banda fotoluminescente para altos comprimentos de onda. Para as amostras utilizadas na segunda moagem, conforme a Figura 25b, além de apresentarem um baixo pico de emissão, também se observou que os espectros Raman diminuem apenas a partir de 200 horas de moagem. No entanto, verifica-se que para ambas amostras moídas com diferentes diâmetros de esferas, apresentaram um comportamento semelhante em relação ao pico de emissão para os pós com 200 horas de moagem, mesmo com um deslocamento para altos comprimentos de onda. Esses largos picos de emissão de fotoluminescência estão relacionados a amorfização do pó de PbTiO_3 como uma consequência do processo de moagem.

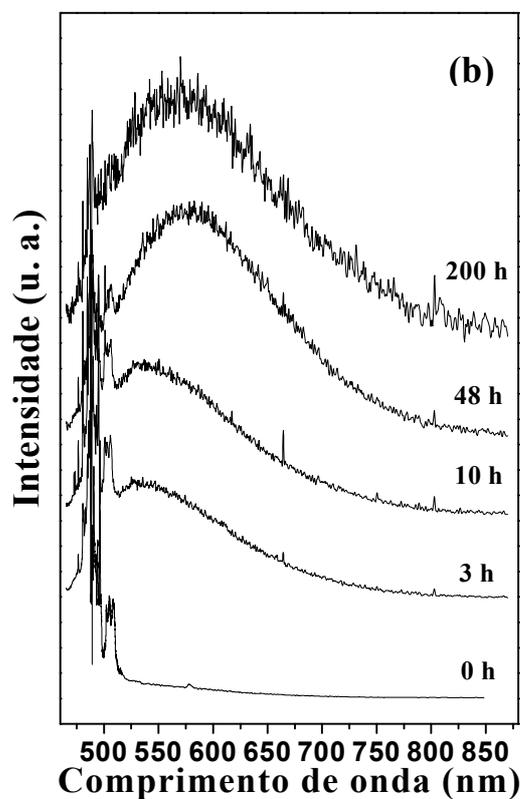
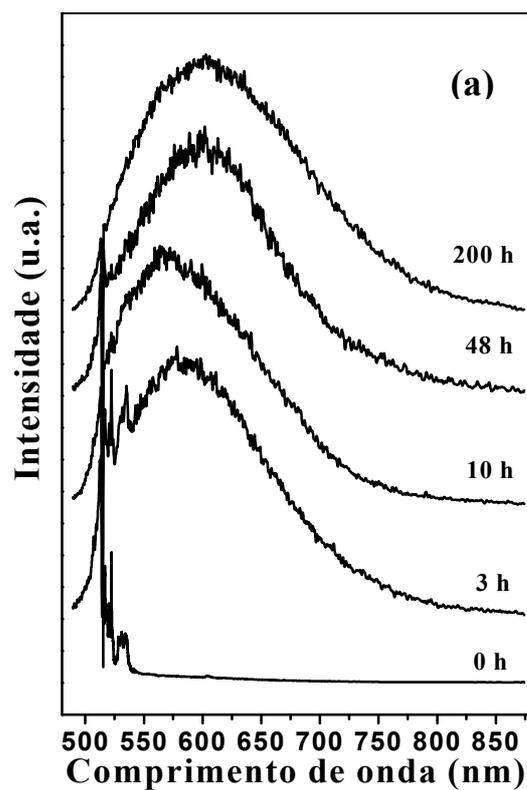


Figura 25 – Espectros Raman e emissão fotoluminescente do pó de PT moído em diferentes tempos e com diferentes tamanhos de esferas: (a) esferas de 2,0 mm; (b) esferas com 5,0 mm de diâmetro, respectivamente.

A fim de verificar se a luminescência observada não estaria relacionada com o efeito de contaminação foram realizadas análises das esferas utilizadas e do polímero que reveste o recipiente do moinho.

A Figura 26 mostra o espectro Raman das esferas utilizadas e a emissão luminescente do polímero. Pode-se observar, que a luminescência emitida pelo polímero apresentou uma intensidade baixa em relação à obtida pelo pó de PbTiO_3 moído em 200 horas, vide anexo (curva b) na Figura 26. Na Figura 26, verifica-se o espectro Raman das esferas utilizadas na moagem. Estes resultados mostram que a fotoluminescência observada no pó de PbTiO_3 moído não ocorre por efeito de contaminação, seja pelas esferas, seja pelo polímero que reveste o recipiente do moinho.

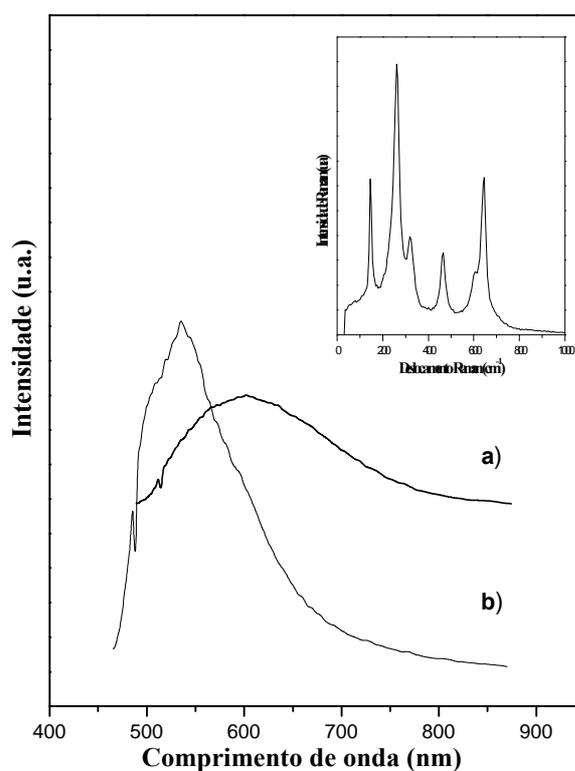


Figura 26 – (a) Espectro de emissão fotoluminescente do pó de PbTiO_3 moído por 200 horas; (b) Espectro de emissão fotoluminescente do polímero que reveste o recipiente do moinho. Em anexo, o espectro Raman da esfera de zircônia utilizada na moagem.

Com isto, pode-se verificar que a espectroscopia Raman em comparação a difração de raios X demonstrou maior sensibilidade para identificar o processo de amorfização, pois mesmo com 3 horas de moagem observou-se o surgimento da fotoluminescência na região do visível. Isto sugere que o processo de amorfização ocorre inicialmente por desordem estrutural local (à curta distância).

A Figura 27 ilustra em mais detalhes os espectros Raman apresentados na Figura 25a. Pode-se verificar, que o espectro para o pó de partida corresponde a amostra de PT policristalino, mostrando inicialmente um bom arranjo cristalino do material, ou seja, um aumento na ordem a longo alcance. Além disto, observa-se também que a partir de 10 horas de moagem ocorre o alargamento dos picos característicos do espectro Raman e a diminuição da intensidade com o aumento do tempo de moagem. Este fato indica o surgimento da FL com um aumento da desordem a curto alcance do material. Após 200 horas de moagem, os espectros Raman apresentam duas bandas largas na região em torno de 300 e 700 cm^{-1} , correspondentes aos modos vibracionais, concordando assim com o aumento da fotoluminescência, uma vez que este alargamento é uma consequência da desordem induzida pela moagem no material cristalino. Assim, para longos tempos de moagem o pó de PT policristalino torna-se partícula nanocristalina imersa em uma matriz amorfa. Com isto, pode-se verificar, que os resultados de espectroscopia Raman, concordam com os de HRTEM (Figura 21), que mostra uma micrografia referente ao pó de PT moído durante 200 horas.

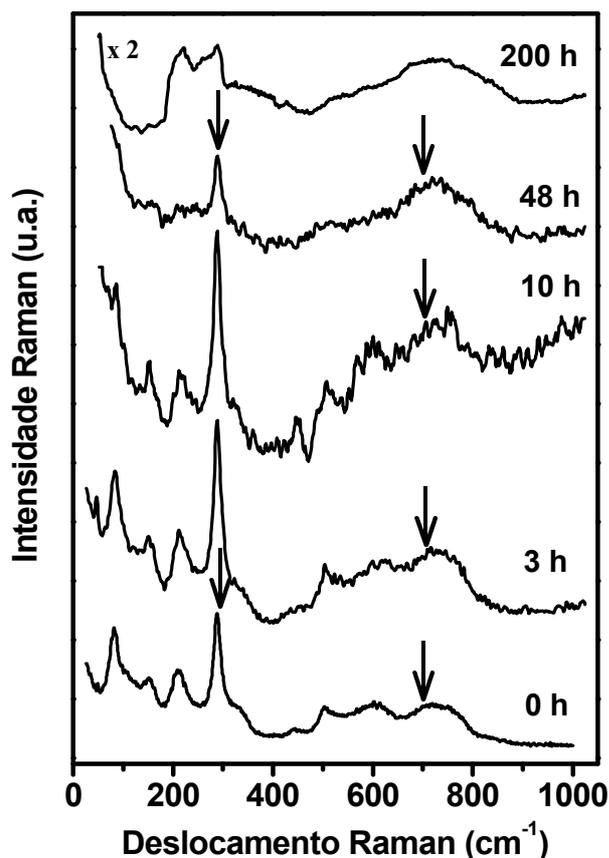
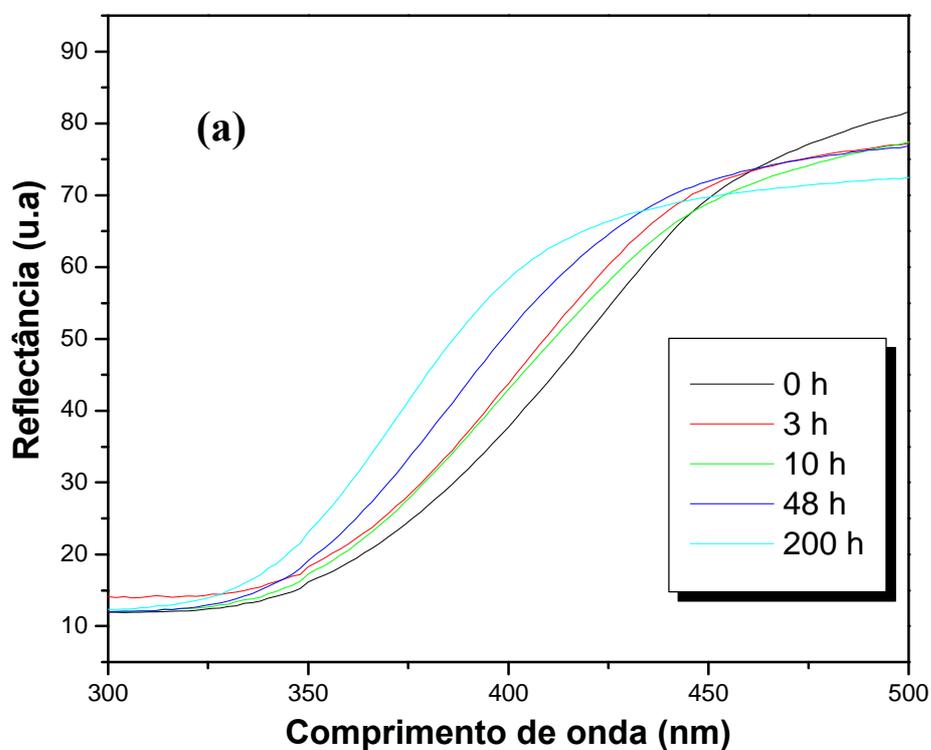


Figura 27 – Espectros Raman detalhados para os pós moídos utilizando esferas de moagem com 2,0 mm de diâmetro. As setas indicam os modos vibracionais.

O comportamento da FL formada pela amorfização do PT em longos tempos de moagem, se mostrou semelhante ao que foi apresentado por Pizani et al.^[48] e Leite et al.^[49] para o PbTiO_3 amorfo preparado pelo método sol-gel. Eles mostraram, que a FL pode estar associada com uma estrutura de banda gap não uniforme com uma cauda de estados localizados e possíveis bordas de absorção móveis. Eles acreditam, que esta FL surge a partir de uma recombinação radiativa entre elétrons e buracos aprisionados nos estados eletrônicos dentro do gap.

A Figura 28 ilustra os espectros da reflectância na região do UV-Visível do PT moído com diferentes diâmetros de esferas como uma função do tempo de moagem. Pode-se observar, que tanto as amostras moídas com as esferas de

diâmetros menores (Figura 28a), quanto às de maiores diâmetros (Figura 28b), mostraram um deslocamento semelhante para altas energias com o aumento do tempo de moagem. Por outro lado, não se observou a presença de qualquer sinal de bordas ópticas exponenciais, caudas de absorção ou mesmo um deslocamento para baixa energia (deslocamento para o vermelho) que são características típicas de semicondutores amorfos^[50].



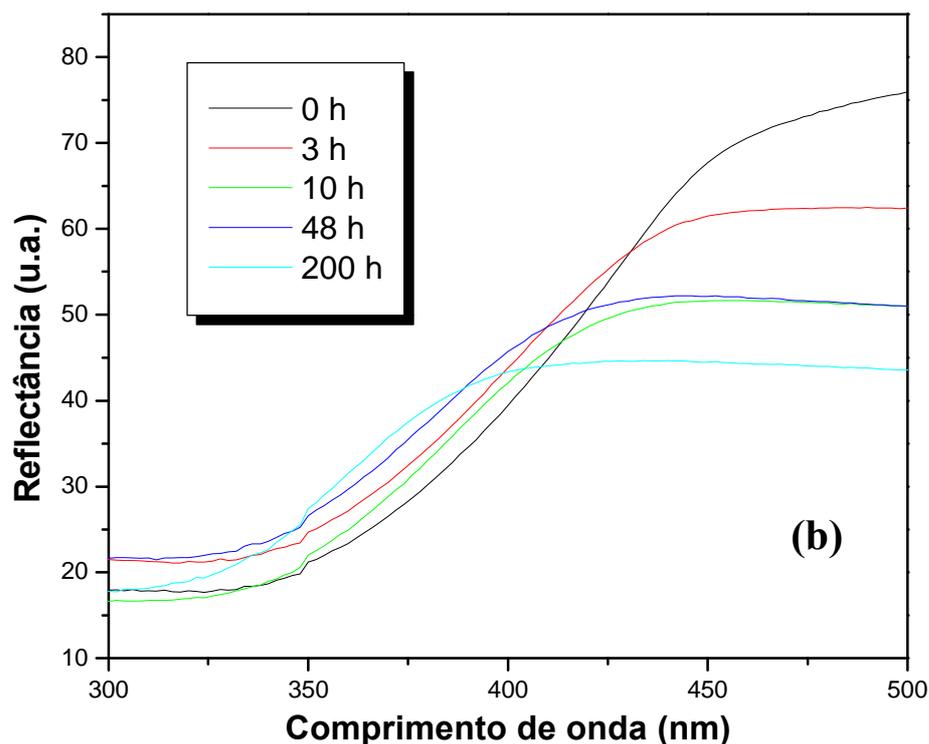


Figura 28 – Dependência espectral da reflectância para o composto de PbTiO_3 amorfizado utilizando esferas de diferentes tamanhos após vários tempos de moagem. (a) esferas de moagem com 2,0 mm; (b) esferas com 5,0 mm de diâmetro, respectivamente.

Esses resultados reforçam a idéia de que a emissão fotoluminescente na região do visível pode está relacionado a ocorrência de estados localizados na interface entre o nanocristal e a camada amorfa formados em curtos tempos de moagem, e na própria camada amorfa causada após longos tempos de moagem, onde ocorre a recombinação radiativa entre os elétrons e buracos aprisionados. Entretanto, apesar das medidas de reflectância apresentarem um deslocamento para altas energias, o comportamento de fotoluminescência medido para os pós moídos durante 200 horas não deve estar relacionado ao efeito de confinamento quântico, pois a energia máxima da fotoluminescência é menor que a transição banda a banda mostrado nos espectros.

5. Conclusões

O método de moagem mecânica de alta energia foi utilizado para estudar o processo de amorfização e a obtenção de nanoestruturas com emissão fotoluminescente na região do visível à temperatura ambiente.

Este estudo revelou, que a eficiência do processamento de materiais cerâmicos por moagem mecânica de alta energia comprovou ser semelhante ao processo químico, apresentando-se como uma rota alternativa para preparar PbTiO_3 nanoestruturado com propriedades ópticas ativas, tais como a fotoluminescência.

Os primeiros resultados sugeriram que a moagem mecânica de alta energia pode modificar a estrutura da partícula, causando um estado estrutural altamente desordenado, suficiente para gerar estados eletrônicos localizados na região interfacial entre a camada amorfa e o núcleo cristalino e na própria camada amorfa. Estes estados localizados podem estar relacionados com o comportamento de FL observado.

Verificou-se no estudo da influência do tamanho das esferas utilizadas na moagem, que as esferas com diâmetros menores apresentou um melhor desempenho do que as de maior valor. Este resultado sugere que o processo de amorfização é provocado preferencialmente por cisalhamento, devido a uma maior área de contato entre as partículas e as esferas de moagem. As análises de DRX mostraram que o tamanho de cristalito do PT amorfizado é de aproximadamente 11 nm.