

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

ESTRUTURA E PROPRIEDADE LUMINESCENTE DA
SOLUÇÃO SÓLIDA DE TITANATO DE CHUMBO,
ESTRÔNCIO E CÁLCIO.

JULIANA MILANEZ*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

Orientador: Prof. Dr. José Arana Varela

***bolsista CAPES**

SÃO CARLOS – SP

2008

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

M637ep

Milanez, Juliana.

Estrutura e propriedade fotoluminescente da solução
sólida de titanato de chumbo, estrôncio e cálcio / Juliana
Milanez. -- São Carlos : UFSCar, 2009.
93 f.

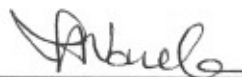
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2008.

1. Titanatos. 2. Fotoluminescência. 3. Desordem
estrutural. 4. Cerâmica. I. Título.

CDD: 546 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado da candidata **Juliana Milanez**, realizada em 12 de dezembro de 2008:*



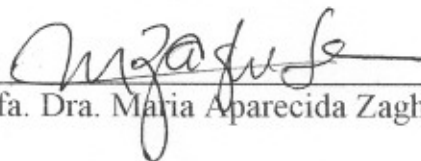
Prof. Dr. José Arana Varela



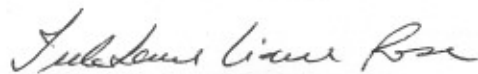
Prof. Dr. Edward Ralph Dockal



Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes



Profa. Dra. Maria Aparecida Zaghete



Profa. Dra. Ieda Lucia Viana Rosa

À Luis Carlos Milanez e Marly Milanez, meus pais.
À Leandro Bruno, marido, amigo, companheiro.
À Ana Carolina, minha filha, minha lição do dia-a-dia.

O pesquisador nunca é somente, e tão meramente, um pesquisador. Ele está inserido num contexto social que muito pode contribuir, ou não, para a realização de seu trabalho e contribuição para a incessante continuidade da Ciência.

Em seu caminho, há sim grandes alegrias, mas há também os pequenos desafios diários. Muitas vezes tão mais difíceis de serem elucidados do que a própria pesquisa científica.

Mas o que seria de nós sem o turbilhão das incertezas e dificuldades? O que seria de nós sem nossos erros? O que seria de nós sem os que nos cercam?

Pela ciência, me esforço dentro do que o contexto me permite.

Mas pela vida, da maneira como ela se apresenta, busco a superação em ser, a cada dia, uma pessoa melhor do que a do dia anterior... Por mim, por meu marido e filha, por minha família, meus amigos, e até mesmo por aqueles que não me têm apreço...

Juliana Milanez.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos professores, José Arana Varela e Elson Longo pela oportunidade do desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao professor Valmor Mastelaro do Instituto de Física da USP São Carlos e Dr. Alberthmeire T. Figueiredo pela realização das medidas de XANES.

Agradeço ao professor Pizzani e Dra. Miryan Joya do Departamento de Física da UFSCar pela realização das medidas de fotoluminescência.

Agradeço ao professor José Mansur Assaf e ao Sr. Francisco, do Departamento de Engenharia Química da UFSCar pela realização das análises térmicas.

Agradeço ao professor Sérgio de Lazaro e Rafael Erlo pela realização dos cálculos mecânicos quânticos.

Agradeço a Dra. Valéria Longo e Dr. Alberthmeire pelas medidas de fotoluminescência no IPEN.

Agradeço a Dra. Viviane Albaricci pela ajuda com o refinamento Rietveld.

Agradeço a Sra. Madalena pela realização das análises de Raios-X.

Agradeço ao programa de Pós-Graduação do Departamento de Química da UFSCar, secretárias e funcionários.

Agradeço a todos do LIEC, secretários, técnicos e amigos.

Agradeço aos amigos do Departamento de Engenharia Química, pelos muitos cafés e longas conversas...

Muito Obrigada.

Lista de Abreviaturas

Ca 60%	$\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{Ca}_{0,6}\text{TiO}_3$
Sr 60%	$\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{TiO}_3$
Pb 60%	$\text{Pb}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{Ca}_{0,2}\text{TiO}_3$
ATD	Análise termodiferencial
ATG	Análise termogravimétrica
CT	Titanato de cálcio
CCD	<i>“Charge couple device”</i>
DRX	Difração de raios X
eV	Elétron–Volt
FL	Fotoluminescência
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier
“gap”	Região proibida entre a banda de valência e a banda de condução
nm	Nanômetro
PSCT	Titanato de chumbo, estrôncio e cálcio
PT	Titanato de chumbo
ST	Titanato de estrôncio
STE	<i>“Self-trapped exciton”</i>
UV–Vis	Espectroscopia de na região do Ultravioleta e do Visível.
XANES	<i>“X–Ray Absorption Near Edge Spectroscopy”</i>
XAS	<i>“X-Ray Absorption Spectroscopy”</i>

Lista de Tabelas

TABELA 2.1 – Reagentes utilizados na síntese do material...	16
TABELA 2.2 – Descrição das concentrações dos modificadores de rede.....	18
TABELA 2.3 – Picos de difração de máxima intensidade (direção) e valor da distância interplanar correspondente (d) para as amostra Sr 60%, Ca 60% e Pb 60%.....	23
TABELA 3.1 – Resumo das informações obtidas através dos dados de ATG/ATD.....	33
TABELA 3.2 – Coeficientes de confiabilidade do refinamento para os pós de PSCT.....	44
TABELA 3.3 – Parâmetros estruturais obtidos para os pós de PSCT.....	45
TABELA 3.4 – Parâmetros estruturais teóricos* para ST, CT e PT.....	45
TABELA 3.5 – Diâmetros médios de cristalito obtidos para as amostras em função da temperatura de calcinação.....	47
TABELA 3.6 – Atribuições dos modos de frequência ativos para PSCT.....	57
TABELA 3.7 – Valores de “gap” obtidos para as amostras de PSCT calcinadas a 400 °C e 600 °C.....	66
TABELA 3.8 – Concentrações em porcentagem dos clusters [TiO ₅] e [TiO ₆]....	73

Lista de figuras

FIGURA 1.1 – Representação da estrutura perovisquita.....	3
FIGURA 1.2 – Processo de excitação (a), decaimento não radiativo (b) e decaimento radiativo (c) para um material.....	5
FIGURA 1.3 – Representação de níveis de energia na região do “gap”.....	8
FIGURA 1.4 – Representação dos clusters (a) $[TiO_5]$ e (b) $[TiO_6]$	9
FIGURA 1.5 – Representação do Modelo de Banda Larga: (a) antes da excitação, (b) excitação – formação de STE e (c) após a excitação – recombinação e^- e h	10
FIGURA 1.6 – Exemplo de estrutura (a) amorfa e (b) cristalina.....	12
FIGURA 1.7 – Ordem estrutural (a) a curta distância, (b) a média distância e (c) a longa distância nos titanatos.....	13
FIGURA 2.1 – Fluxograma representativo da obtenção do material sólido.....	19
FIGURA 2.2 – Representação esquemática das etapas de calcinação das amostras de PSCT sólidas.....	20
FIGURA: 3.1 – Curvas ATG/ATD características da amostra de Sr 60%.....	30
FIGURA: 3.2 – Curvas ATG/ATD características da amostra de Ca 60%.....	31
FIGURA: 3.3 – Curvas ATG/ATD características da amostra de Pb 60%.....	31
FIGURA 3.4 – Difratogramas obtidos em função da temperatura de	35

calcinação para a amostra Sr 60%.....	35
FIGURA 3.5 – Difrátogramas obtidos em função da temperatura de calcinação para a amostra Ca 60%.....	35
FIGURA 3.6 – Difrátogramas obtidos em função da temperatura de calcinação para a amostra Pb 60%.....	36
FIGURA 3.7 – Difrátogramas obtidos para as amostras ST e Sr 60% calcinadas a 600 °C.....	37
FIGURA 3.8 – Difrátogramas obtidos para as amostras CT e Ca 60% calcinadas a 600 °C.....	38
FIGURA 3.9 – Difrátogramas obtidos para as amostras PT e Pb 60% calcinadas a 600 °C.....	40
FIGURA 3.10 – Difrátogramas obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld para a amostra Sr 60% calcinada a 700 °C.....	42
FIGURA 3.11 – Difrátogramas obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld para a amostra Ca 60% calcinada a 700 °C.....	42
FIGURA 3.12 – Difrátogramas obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld para a amostra Pb 60% calcinada a 700 °C.....	43
FIGURA 3.13 – Representação do crescimento dos diâmetros médios de cristalito das amostras em função da temperatura de calcinação.....	47
FIGURA 3.14 – Representação do tamanho das partículas para as amostras de PSCT obtidos a 600 °C e 700 °C.....	49
FIGURA 3.15 – Micrografias obtidas para a amostra Sr 60% em: (a) 400 °C, (b) 500 °C, (c) 600 °C e (d) 700 °C.....	50

FIGURA 3.16 – Micrografias obtidas para a amostra Ca 60% em: (a) 400 °C, (b) 500 °C, (c) 600 °C e (d) 700 °C.....	51
FIGURA 3.17 – Micrografias obtidas para a amostra Pb 60% em: (a) 400 °C, (b) 500 °C, (c) 600 °C e (d) 700 °C.....	52
FIGURA 3.18 – Comparação entre o diâmetro médio dos cristalitos e o tamanho de partículas para as amostras calcinadas a 600 °C.....	53
FIGURA 3.19 – Espectros Raman obtidos para a amostra Sr 60% em função da temperatura de calcinação.....	55
FIGURA 3.20 – Espectros Raman obtidos para a amostra Ca 60% em função da temperatura de calcinação.....	56
FIGURA 3.21: Espectros Raman obtidos para a amostra Pb 60% em função da temperatura de calcinação.....	56
FIGURA 3.22 – Espectros obtidos na região entre 300 e 1000 cm^{-1} para as amostras: (a) Sr 60%, (b) Ca 60% e (c) Pb 60%.....	60
FIGURA 3.23: Espectros obtidos na região entre 300 e 450 cm^{-1} para as amostras: (a) Sr 60%, (b) Ca 60% e (c) Pb 60%.....	61
FIGURA 3.24 – Espectros de refletância difusa na região do UV-Vis em função da temperatura de calcinação para a amostra Sr 60%.....	64
FIGURA 3.25 – Espectros de refletância difusa na região do UV-Vis em função da temperatura de calcinação para a amostra Ca 60%.....	64
FIGURA 3.26 – Espectros de refletância difusa na região do UV-Vis em função da temperatura de calcinação para a amostra Pb 60%.....	65

FIGURA 3.27 – Espectros XANES na linha <i>K</i> do titânio em função da temperatura para a amostra Sr 60%.....	68
FIGURA 3.28 – Espectros XANES na linha <i>K</i> do titânio em função da temperatura para a amostra Ca 60%.....	68
FIGURA 3.29 – Espectros XANES na linha <i>K</i> do titânio em função da temperatura para a amostra Pb 60%.....	69
FIGURA 3.30 – Espectros XANES na região da pré-borda <i>K</i> do titânio em função da temperatura para a amostra Sr 60%.....	70
FIGURA 3.31 – Espectros XANES na região da pré-borda <i>K</i> do titânio em função da temperatura para a amostra Ca 60%.....	70
FIGURA 3.32 – Espectros XANES na região da pré-borda <i>K</i> do titânio em função da temperatura para a amostra Pb 60%.....	71
FIGURA 3.33 – Evolução da intensidade normalizada da pré-borda em função da temperatura para PSCT.....	72
FIGURA 3.34 – Espectros de FL obtidos para Sr 60% em função da temperatura de calcinação. $\lambda_{exc} = 488$ nm.....	74
FIGURA 3.35 – Espectros de FL obtidos para Ca 60% em função da temperatura de calcinação. $\lambda_{exc} = 488$ nm.....	75
FIGURA 3.36 – Espectros de FL obtidos para Pb 60% em função da temperatura de calcinação. $\lambda_{exc} = 488$ nm.....	75
FIGURA 3.37 – Espectros de FL obtidos para Sr 60% em função da temperatura de calcinação. $\lambda_{exc} = 355$ nm.....	78
FIGURA 3.38 – Espectros de FL obtidos para Ca 60% em função da	

temperatura de calcinação. $\lambda_{exc} = 355 \text{ nm}$ 79

FIGURA 3.39 – Espectros de FL obtidos para Pb 60% em função da temperatura de calcinação. $\lambda_{exc} = 355 \text{ nm}$ 79

Resumo

ESTRUTURA E PROPRIEDADE LUMINESCENTE DA SOLUÇÃO SÓLIDA DE TITANATO DE CHUMBO, ESTRÔNCIO E CÁLCIO. O titanato de chumbo, estrôncio e cálcio, $(\text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ (PSCT), é um material sólido, que apresenta sua estrutura como protótipo do mineral perovisquita (CaTiO_3) e fórmula geral ABO_3 . A solução sólida de PSCT foi obtida através do método dos precursores poliméricos e caracterizada por diferentes técnicas. Muitas das propriedades observadas para os titanatos se relacionam diretamente à estrutura do material, principalmente no que se refere à sua organização. Assim sendo, conhecer o grau de organização estrutural de um material pode ajudar a prever suas propriedades e possíveis aplicações. Neste trabalho, é apresentada uma série de ensaios experimentais que nos possibilitaram avaliar a ordem estrutural do material a curta, média e longa distância. Dentre eles citamos DRX, FT-Raman, XANES, espectroscopia na região do UV-Vis e a própria emissão de fotoluminescência. Avaliando o estudo da ordem e desordem estrutural no material PSCT, foi possível caracterizar a influência dos modificadores de rede na estrutura, associando os resultados às condições favoráveis a emissão de FL.

Abstract

STRUCTURE AND LUMINESCENT PROPERTY OF THE SOLID SOLUTION OF LEAD, STRONTIUM AND CALCIUM TITANATE. The lead, strontium and calcium titanate, $(\text{Pb, Sr, Ca})\text{TiO}_3$ (PSCT), is a solid material, which has its structure as a prototype of mineral perovskita (CaTiO_3) with general formula ABX_3 . The solid solution of PSCT has been obtained by the polymeric precursor method and characterized by different techniques. Many of the properties observed for the titanates are directly related to the structure of the material, especially in regard to their organization. Therefore, knowing the material's degree of structural organization can help to predict its properties and possible applications. In this work it is presented a series of experimental trials that allowed us to evaluate the structural order at short, medium and long range of the material. Among those we can mentioned, DRX, FT-Raman, XANES, spectroscopy in the UV-Vis region and photoluminescence emission. The study of structural order and disorder in the PSCT material, turned possible to characterize the effect of modifier lattice on the structure, linking the results to favorable conditions for the issuance of FL emission.

Sumário

Capítulo 1

1 – Introdução.....	2
1.1 – Titanato de chumbo, estrôncio e cálcio (PSCT).....	2
1.2 – Emissão de fotoluminescência em titanatos.....	4
1.3 – Ordem e desordem estrutural.....	11
1.4 – Objetivos.....	14

Capítulo 2

2 – Procedimento Experimental.....	16
2.1 – Preparação e caracterização da solução de PSCT.....	16
2.2 – Preparação do material sólido.....	18
2.3 – Tratamento térmico.....	20
2.4 – Caracterização do material.....	21
2.4.1 – Análise Térmica.....	21
2.4.2 – Difração de Raios-X.....	21
2.4.3 – Diâmetro médio de cristalito.....	22
2.4.4 – Refinamento de parâmetros estruturais pelo método de Rietveld.....	24
2.4.5 – Espectroscopia Raman.....	25
2.4.6 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	25
2.4.7 – Espectroscopia na região do ultravioleta e visível.....	26
2.4.8 – Caracterização microestrutural e morfológica.....	26
2.4.9 – Espectroscopia de absorção de Raios-X (<i>X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy – XANES</i>).....	27
2.4.10 – Fotoluminescência.....	28

Capítulo 3

3 – Resultados e Discussões.....	30
3.1 – Análise térmica.....	30
3.2 – Difração de Raios-X.....	34
3.3 – Refinamento de parâmetros estruturais pelo método de Rietveld.....	41
3.4 – Caracterização do diâmetro médio do cristalito e tamanho de partícula.....	46
3.4.1 – Diâmetro médio de cristalito.....	46
3.4.2 – Tamanho de partícula.....	48
3.5 – Espectroscopia Raman.....	54
3.6 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	59
3.7 – Espectroscopia na região do ultravioleta e visível.....	62
3.8 – Espectroscopia de absorção de Raios-X (<i>X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy - XANES</i>).....	67
3.9 – Fotoluminescência.....	74
4 – Conclusões.....	81
Referências.....	83

CAPÍTULO 1

1. Introdução

1.1. Titanato de Chumbo, Estrôncio e Cálcio (PSCT)

O titanato de chumbo, estrôncio e cálcio, $(\text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$, assim como outros titanatos e zirconatos, é um material sólido, pertencente a classe dos sólidos iônicos.

O PSCT apresenta sua estrutura como protótipo do mineral perovisquita (CaTiO_3), com fórmula geral ABX_3 . Em sua fórmula ideal, a perovisquita apresenta estrutura cúbica¹. O átomo A (cátion) ocupa o centro do cubo, sendo rodeado por 12 átomos de X (O^{2-} ou F^-) e o átomo B (cátion) ocupa os vértices do cubo sendo rodeado por 6 átomos de X, tal qual observado na FIGURA 1.1. Em materiais do tipo óxidos, a soma das cargas dos íons positivos A e B deve ser igual a 6 ($\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}, \text{A}^{3+}\text{B}^{3+}, \dots$).

Em relação à estrutura cristalina, dizemos que o cátion B é formador da rede e o cátion A é o cátion modificador da rede.

Muitos materiais sólidos que apresentam propriedades elétricas interessantes, como piezoeletricidade, ferroeletricidade, supercondutividade, apresentam estrutura do tipo perovisquita. Tais propriedades estão associadas a distorções da célula unitária da estrutura que acabam por gerar uma polarização elétrica permanente no cristal¹. Além disso, essas propriedades conferem aos materiais a possibilidade de serem aplicados em uma variedade de segmentos tecnológicos.

Ao longo dos últimos anos, muitos materiais com estrutura perovisquita têm sido sintetizados e estudados, tornando-se materiais promissores para

tecnologias atuais², e, adquirindo importância em ciência do estado sólido e geociência³.

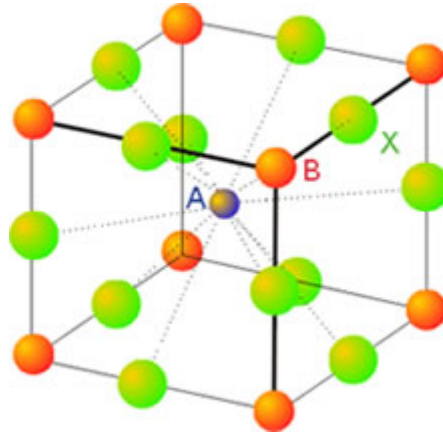


FIGURA 1.1: Representação da estrutura perovisquita⁴.

Dentre os vários materiais estudados podemos citar: PbTiO_3 ,⁵ SrTiO_3 ,⁶ CaTiO_3 ,⁷ SrZrO_4 ,⁸ além das soluções sólidas, $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$,⁹ $(\text{Ca,Sm})\text{TiO}_3$,¹⁰ $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$,¹¹, $(\text{Ca, Sr, Ba})\text{TiO}_3$,¹² entre outros.

Dentre as diversas aplicações possíveis das perovisquitas, e, portanto dos titanatos, citamos detectores de infravermelho, displays sólidos, sensores piro e piezoelétricos, memórias não voláteis, memórias de acesso dinâmico randômico, equipamentos para microondas, equipamentos eletro-ópticos e ópticos integrados¹³,
14.

Neste contexto, nota-se um interesse cada vez maior na busca de materiais com propriedades ópticas ativas. Em especial, materiais semicondutores com “*gap*” óptico entre 2,0 e 4,0 eV, tal qual muitos titanatos cristalinos, podem ser empregados na obtenção de aparatos óptico eletrônicos aplicáveis no

desenvolvimento de diodos emissores de luz (LED) ou diodos lasers⁵ Especialmente quando o custo é um fator importante, os semicondutores policristalinos podem substituir materiais semicondutores monocristalinos.

1.2. Emissão de fotoluminescência em titanatos

O processo de emissão de luz, ou radiação eletromagnética, através da conversão de energia, é conhecido como luminescência¹. O nome luminescência generaliza o fenômeno que pode ocorrer para substâncias sólidas, líquidas e gasosas, orgânicas e inorgânicas.

A luminescência se distingue em alguns tipos diferentes, dependendo da energia utilizada para promover a transição eletrônica entre os níveis de energia da substância. Assim, temos, por exemplo:

- eletroluminescência: excitação promovida por voltagem elétrica;
- catodoluminescência: excitação promovida por um feixe de elétrons de alta energia;
- quimiluminescência: excitação promovida pela energia de uma reação química;
- fotoluminescência (FL): excitação promovida pela absorção de fótons.

No fenômeno de fotoluminescência, o elétron localizado no nível de energia fundamental (menor energia) absorve a energia de um fóton incidente e é promovido para níveis excitados de maior energia. A tendência natural do sistema é retornar ao estado de menor energia (decaimento), e neste retorno, a energia

absorvida é liberada através da emissão de luz (decaimento radiativo) ou de calor (decaimento não radiativo).

A FIGURA 1.2 ilustra o processo de excitação e decaimento descrito acima. Os níveis E_0 e E_1 representam os níveis fundamentais de energia, enquanto os níveis E_2, E_3, \dots, E_n , representam os níveis excitados.

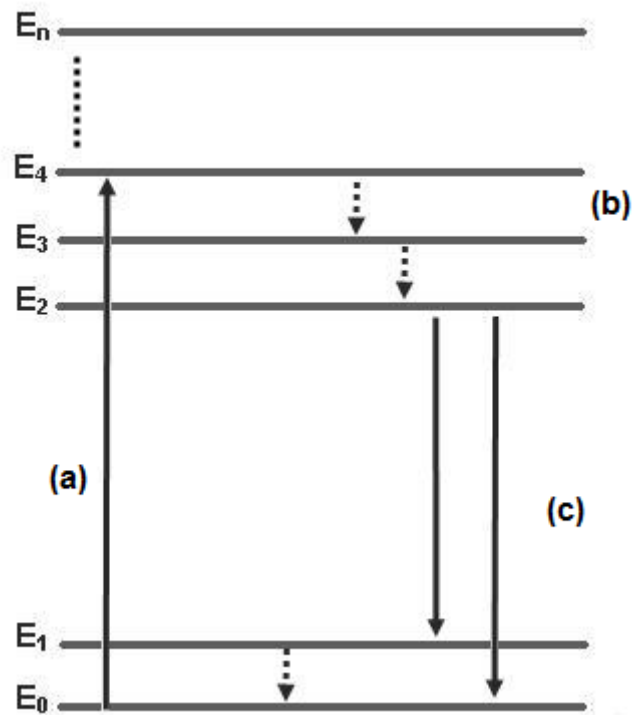


FIGURA 1.2: Processo de excitação (a), decaimento não radiativo (b) e decaimento radiativo (c) para um material.

A partir de 1990 houve um interesse crescente na investigação de materiais fotoluminescentes amorfos e nanoestruturados devido à descoberta de emissão de FL em silício poroso, reportada por CANHAM¹⁵. A emissão foi observada na região visível do espectro em temperatura ambiente, sendo considerado um marco no estudo de FL, uma vez que anteriormente a esse trabalho, os estudos de emissão eram realizados em baixas temperaturas.

No dia-a-dia vários dispositivos que nos cercam fazem uso de materiais luminescentes, como: displays de relógio, calculadora, celulares, componentes de fibra-óptica, painéis eletrônicos, entre vários outros. A emissão em temperatura ambiente favorece a aplicação destes materiais em tecnologias aplicáveis ao nosso cotidiano.

Essa propriedade foi identificada recentemente em titanatos amorfos (desordenados)^{16,17}.

Desde então, vários trabalhos vem sendo publicados relatando a emissão FL à temperatura ambiente em diferentes materiais como titanatos¹⁸, zirconatos-titanatos¹⁹, tungstatos²⁰ e molibdatos²¹.

Nos últimos 30 anos, várias hipóteses foram propostas para explicar o fenômeno de FL em titanatos cristalinos e desordenados. O consenso é de que a FL ocorra graças ao decaimento radiativo descrito anteriormente (pág.5).

Alguns autores se dedicaram a explicar o decaimento radiativo dos elétrons excitados. Dentre eles podemos citar LEONELLI e BREBNER²², que associa a FL a *excitons* auto-armadilhados (*Self-Trapped Excitons*) formados a partir da interação entre *polarons* e buracos auto-armadilhados no cristal; EGLITS et al²³ que associaram a FL a recombinação entre elétrons e buracos (*polarons*) que dão origem a transferência de carga entre *excitons* vibrônicos e BOUMA e BLASSE²⁴ que atribuíram a FL a titanatos com octaédros irregulares isolados, com uma

distância Ti-O curta. Tais modelos tentam explicar o mecanismo considerando-se o que ocorre após o processo de excitação.

Trabalhos reportados recentemente^{25,26}, diferentemente dos trabalhos anteriores, trazem uma discussão em torno das características intrínsecas ao material, ou seja, considera as características do material desordenado antes do processo de excitação, buscando assim, discutir quais as condições favoráveis para emissão de FL eficiente dos materiais.

Informações coletadas através de publicações acerca de absorção de Raios-X e cálculos mecânico-quântico têm possibilitado que se estabeleçam alguns parâmetros para que o material desordenado estruturalmente fotoluminesça.

Orhan et al²⁷ propuseram duas condições para a existência deste fenômeno em titanatos: (i) o material deve conter ao menos dois tipos diferentes de clusters carregados, criando polarização na estrutura e (ii) apresentar níveis de energia localizados dentro do “gap” de energia, resultantes da desordem estrutural do sistema.

A presença de níveis de energia na região do “gap” (FIGURA 1.3) que possibilitam as recombinações eletrônicas tem sido evidenciada para materiais desordenados através de cálculos teóricos^{26,28,29}. Esses níveis de energia estão associados a desordem estrutural do sistema e a emissão de FL.

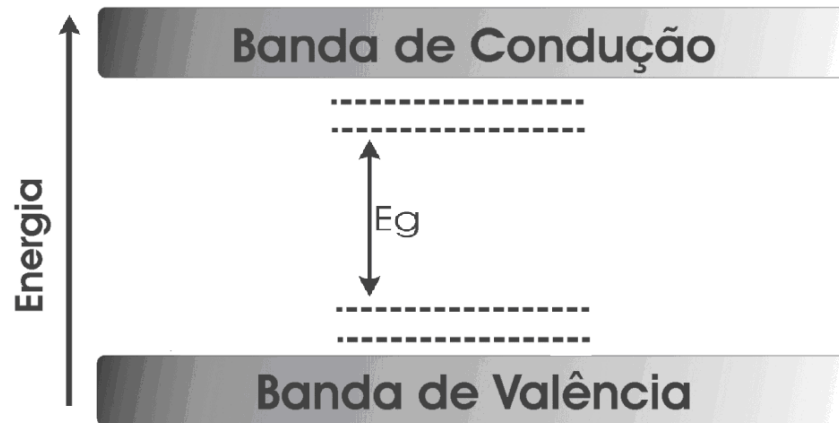


FIGURA 1.3: Representação de níveis de energia na região do “gap”

A presença de átomos de titânio (formador da rede) com números de coordenação diferentes na estrutura (FIGURA 1.4), tem sido observada por absorção de Raios-X o titânio apresenta dois modos de coordenação. Um pentacoordenado – cluster $[\text{TiO}_5]$ com estrutura piramidal de base quadrada, e um hexacoordenado – cluster $[\text{TiO}_6]$ com estrutura octaédrica^{11,30,31}. A presença desses clusters é consequência da desordem estrutural do material. A transferência de carga entre eles se relaciona a emissão de FL³⁰.

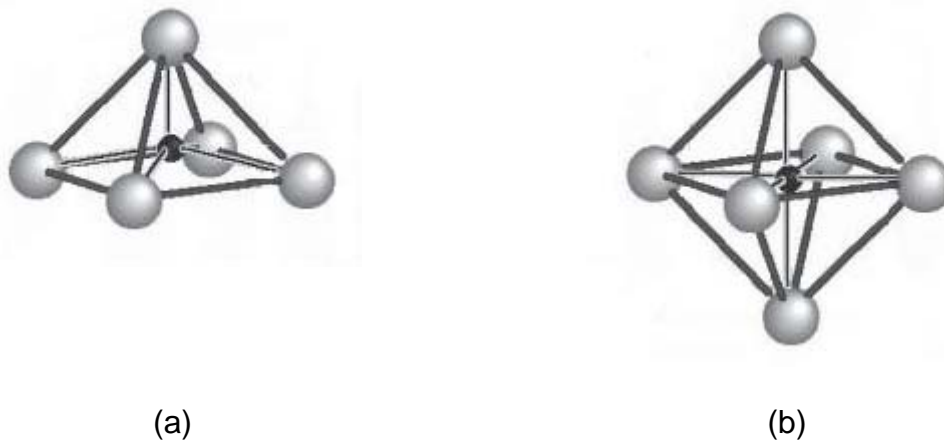


FIGURA 1.4: Representação dos clusters (a) $[\text{TiO}_5]$ e (b) $[\text{TiO}_6]$

A escolha de cátions formadores de rede que formem preferencialmente complexos oxianions hexacoordenados pelo íon oxigênio deve ser priorizada, e cátions modificadores de rede, que formem preferencialmente ligações iônicas, podem ser priorizados, já que favorecem a presença de defeitos estruturais, como por exemplo, vacâncias de oxigênio, contribuindo para o comportamento fotoluminescente.

Recentemente foi proposto um novo modelo³² – “Modelo de Banda Larga” – baseado nestas observações. O modelo apresentado na FIGURA 1.5, leva em consideração a estrutura antes da excitação (a), com a presença dos níveis intermediários de energia, a excitação e formação dos elétrons auto-armadilhados (b) e o decaimento com a recombinação elétron-buraco (c).

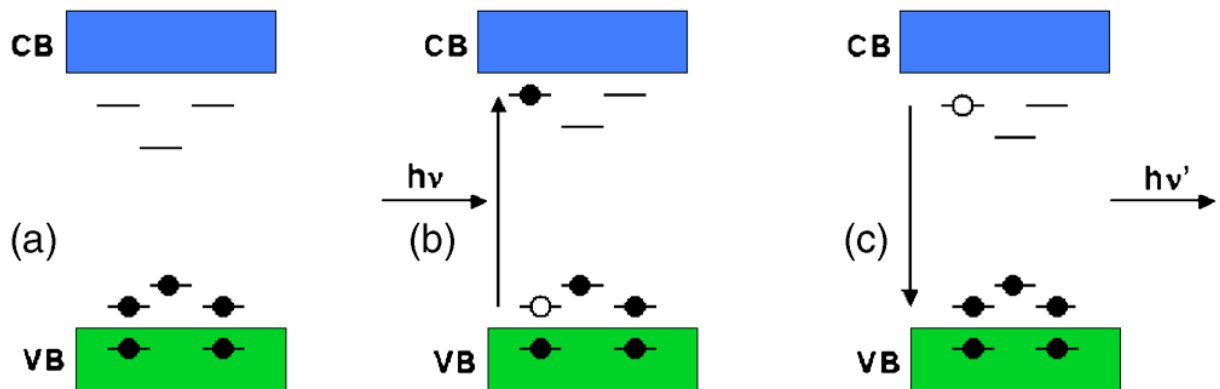


FIGURA 1.5: Representação do Modelo de Banda Larga: (a) antes da excitação, (b) excitação – formação de STE e (c) após a excitação – recombinação elétron (●) e buraco (○).³²

A influência dos cátions modificadores de rede na emissão de FL também tem sido investigada^{7,33,34,35}.

Lazaro et al⁷ propuseram através da análise de resultados obtidos por espectroscopia XANES da pré-borda K do cálcio que a emissão de FL no CaTiO_3 (CT) é afetada não somente pela ordem e desordem estrutural do formador de rede – presença e interação de clusters $[\text{TiO}_5]$ – $[\text{TiO}_6]$ – mas também pelo modificador de rede – presença e interação de clusters $[\text{CaO}_{11}]$ – $[\text{CaO}_{12}]$.

Assim, sugere-se que o fenômeno de emissão de FL se dá quando a estrutura apresenta mais de um cluster em sua estrutura e que esta seja influenciada não somente pelo formador da rede, mas também pelos cátions modificadores da rede.

1.3. Ordem e desordem estrutural

Muitas das propriedades observadas para as perovisquitas, e, portanto, muitos titanatos, se relacionam diretamente à estrutura do material, principalmente no que se refere à sua organização. Assim sendo, conhecer o grau de organização estrutural de um material pode ajudar a prever suas propriedades e possíveis aplicações.

Os materiais que não apresentam o grau máximo de organização estrutural são ditos materiais estruturalmente desordenados ou amorfos (FIGURA 1.6 (a)). Por outro lado, os materiais que possuem uma estrutura interna completamente ordenada, apresentam o máximo de organização estrutural e podem ser chamados de materiais estruturalmente ordenados ou cristalinos (FIGURA 1.6 (b)).

Assim, não raro podemos encontrar substâncias parcialmente cristalinas, ou ordenadas, ou, parcialmente desordenadas. Ou seja, podemos encontrar substâncias compostas por porções cristalinas inseridas numa estrutura aparentemente amorfa (parcialmente cristalinas) e também, materiais aparentemente desordenados podem apresentar algum grau de ordem.

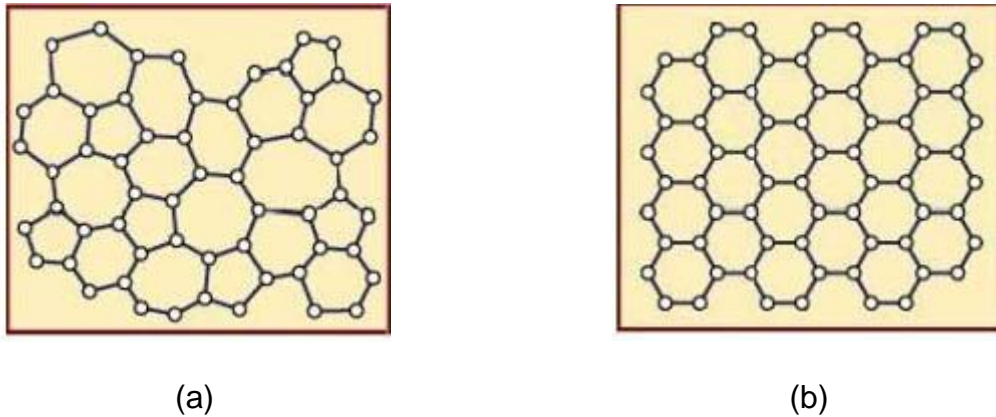


FIGURA 1.6: Exemplo de estrutura (a) amorfa e (b) cristalina.³⁶

Neste sentido, a análise da organização estrutural de um material se dá em relação à sua ordem estrutural a curta, média e longa distancia.

O mais curto comprimento de escala usualmente utilizado para descrever a estrutura de um material consiste em átomo e seus vizinhos mais próximos, mais ou menos, dois ou três átomos de distâncias, o qual é referido como ordem estrutural a curta distância. Todos os sólidos e líquidos possuem alguma estrutura nesta escala.

A característica mais marcante de sólidos cristalinos é a presença de uma rede cristalina altamente organizada, isto é, os átomos ocupam sítios em um grupo tridimensional periódico, ou seja, para sólidos cristalinos, a ordem estrutural persiste por uma distância maior que algumas poucas ligações. Essa periodicidade caracteriza a ordem estrutural à longa distância.

Além disso, alguns materiais podem possuir ordem a curta e à longa distância sem que, no entanto, apresentem a estrutura completamente ordenada. O

empacotamento atômico em regiões que apresentem desordem à média distância pode ser entendido como uma região onde existe um empacotamento imperfeito^{37,38}.

A FIGURA 1.7³⁹ ilustra a ordem estrutural a curta distância, a média distância e a longa distância para o caso particular dos titanatos. Como dito anteriormente a ordem estrutural a curta distância pode ser entendida como sendo constituída das ligações próxima a um determinado átomo e seus vizinhos mais próximos, por exemplo, o titânio e os oxigênios ligados octaedricamente a ele (FIGURA 1.7 (a)). A ordem a longa distância é caracterizada pela periodicidade do sistema (FIGURA 1.7 (c)). No caso dos titanatos, a falta de ordem a média distância pode ser causada por distorções no ângulo diedral formado pela ligação Ti – O – Ti (FIGURA 1.7 (b)). Se esse ângulo é diferente de 180° o material não apresenta completa ordem estrutural.

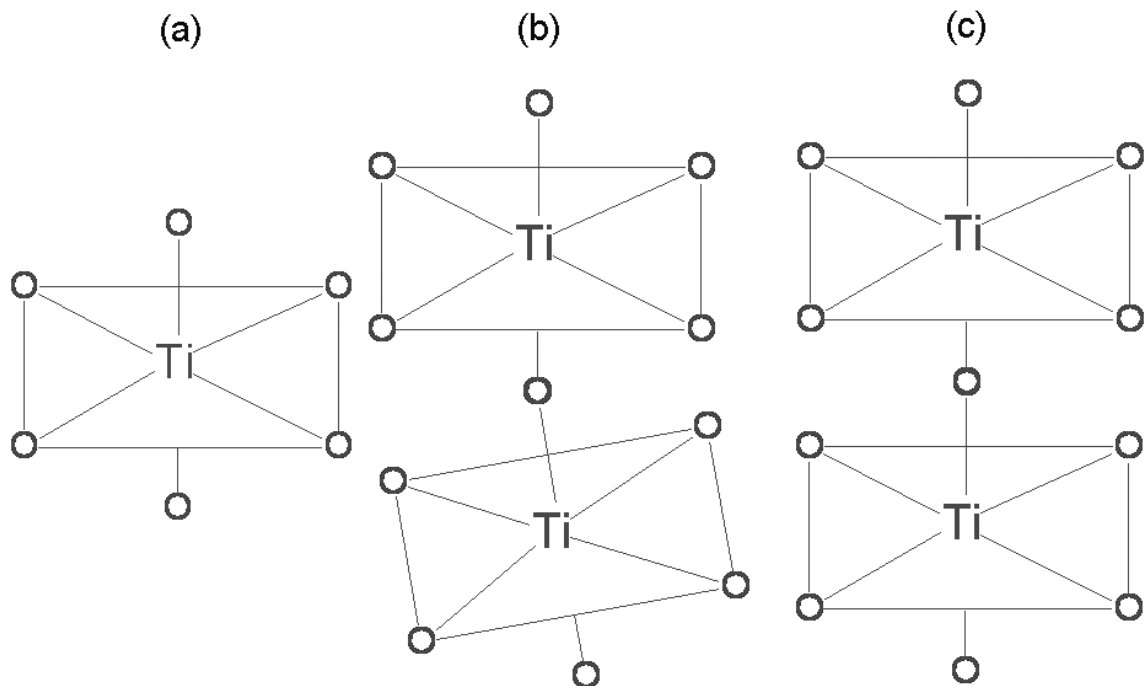


FIGURA 1.7: Ordem estrutural (a) a curta distância, (b) a média distância e (c) a longa distância nos titanatos.³⁹

Não está disponível uma única técnica que forneça informações completas, de uma só vez, a respeito do ordenamento nessas três escalas. Faz-se necessário avaliar o comportamento do material frente a diversas técnicas para que com a soma dos resultados seja possível avaliar a ordem–desordem estrutural em um material. Neste ínterim, a fotoluminescência é uma boa ferramenta quando consideramos certos aspectos de ordem a curto alcance na faixa de 2–5 Å e médio alcance na faixa de 5–20 Å, assim como clusters, onde o grau de ordem local é tal, que estruturalmente os sítios podem ser distinguidos devido a seus diferentes tipos de transições eletrônicas e ligados a um arranjo estrutural específico.

1.4. Objetivos

A pesquisa visa obter a solução sólida de $(\text{Pb,Sr,Ca})\text{TiO}_3$ com diferentes concentrações dos cátions modificadores de rede e caracterizá-lo por diferentes técnicas experimentais, de tal forma que seja possível avaliar como a presença dos cátions modificadores de rede afetam a formação de defeitos estruturais e a ordem e desordem do sistema.

Dentro deste contexto, objetiva-se avaliar a influência dos cátions modificadores de rede nas propriedades ópticas do material, principalmente no que se refere a emissão fotoluminescente.

CAPÍTULO 2

2. Procedimento Experimental

2.1. Preparação e caracterização da solução precursora de PSCT

As soluções de PSCT foram preparadas através do Método dos Precursores Poliméricos (MPP) amplamente descrito na literatura^{30,40,41}. Neste método os cátions metálicos desejados são “quelados” em solução usando um ácido hidroxicarboxílico como agente quelante e um polihidroxi-álcool para promover a poliesterificação da solução. A TABELA 2.1 apresenta os reagentes utilizados na síntese do PSCT.

TABELA 2.1: Reagentes utilizados na síntese do material

Reagentes	Procedência (pureza %)	Fórmula
Acetato de cálcio	Aldrich (99 %)	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Acetato de chumbo	Aldrich (99 %)	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ácido cítrico	Synth (99,5 %)	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
Etilenoglicol	Synth (99,5 %)	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$
Hidróxido de amônia	Merck (99 %)	NH_4OH
Isopropóxido de titânio	Alfa Aesar (97 %)	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$
Nitrato de estrôncio	Aldrich (99 %)	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

A síntese química envolveu três etapas: (1^a) preparação de citrato de titânio (solução contendo o metal formador da rede); (2^a) adição dos cátions

metálicos (adição dos modificadores da rede) e (3ª) obtenção da resina cátion-titânio.

(1ª) *preparação de citrato de titânio*: a solução foi preparada pela dissolução de ácido cítrico e isopropóxido de titânio (IV) em água. A proporção em mol entre ácido cítrico e isopropóxido de titânio foi de 6:1. A solução foi mantida sob agitação durante 24 h a 80 °C, tendo sido filtrada e submetida à análise gravimétrica ao final deste período. A densidade do citrato de titânio obtido é igual a 1,1444 g/ml e a concentração de titânio em solução foi calculada em $2,66 \times 10^{-4}$ mol/ml.

(2ª) *adição dos cátions metálicos*: um volume conhecido da solução de citrato de titânio foi mantido sob agitação constante a 80 °C. Em seguida foram adicionados os cátions metálicos modificadores de rede, Pb, Sr e Ca, em diferentes proporções entre eles, mantendo-se sempre a relação molar 1:1 (modificadores de rede:formador de rede). No caso do material contendo maior quantidade de chumbo, hidróxido de amônia foi usado para ajustar o pH (em torno de 6,0) e prevenir a precipitação indesejada de citrato de chumbo.

(3ª) *obtenção da resina cátion-titânio (A-Ti)*: após a completa dissolução dos cátions metálicos, foi adicionado à solução etilenoglicol, mantendo-se a proporção molar de 1:2 com o ácido cítrico. A temperatura foi elevada a 110 °C promovendo-se a reação de poliesterificação, obtendo-se assim o precursor polimérico.

A quantidade dos cátions modificadores de rede (Pb, Sr e Ca) foi de 20 % ou 60 % em mol. A TABELA 2.2 traz o conjunto de materiais obtidos com diferentes concentrações dos cátions.

TABELA 2.2: Descrição das concentrações dos modificadores de rede

	Quantidade dos cátions em porcentagem		
	Pb	Sr	Ca
Pb 60%	60	20	20
Sr 60%	20	60	20
Ca 60%	20	20	60

2.2. Preparação do material sólido

As resinas A-Ti foram submetidas a um pré-tratamento a 300 °C por duas horas para início da pirólise do poliéster. Foi utilizado um forno convencional do tipo mufla e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O material sólido obtido (“puff”), rico em matéria orgânica, foi desaglomerado e submetido ao moinho de bolas, obtendo-se, assim, as amostras sólidas. A FIGURA 2.1 traz o fluxograma representativo da obtenção do material sólido.

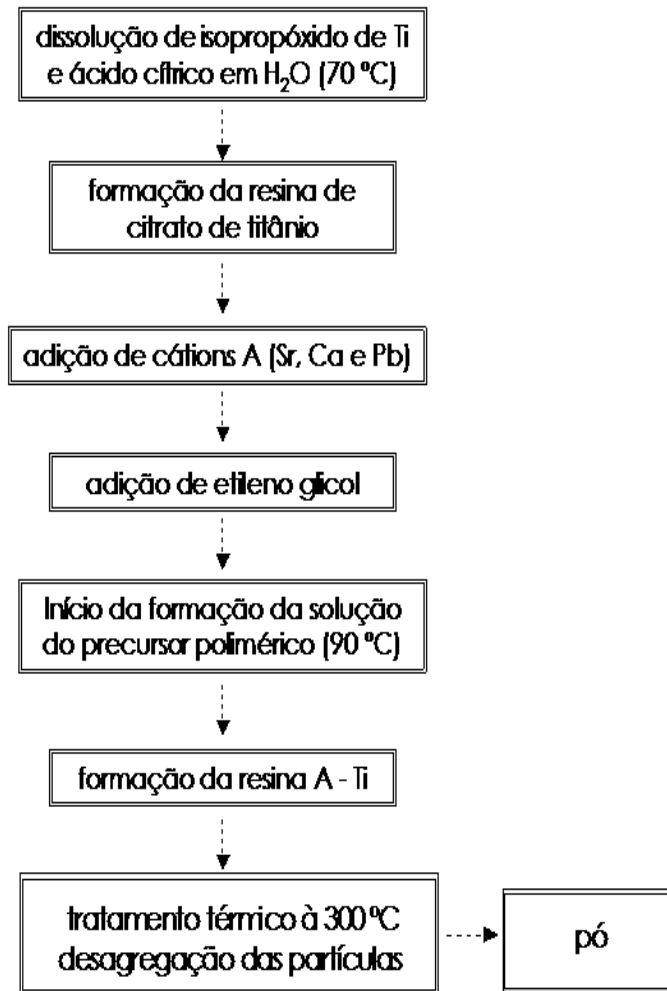


FIGURA 2.1: Fluxograma representativo da obtenção do material sólido.

2.3. Tratamento térmico

Os sólidos obtidos foram calcinados em temperaturas que variaram de 400 °C a 700 °C obtendo-se os pós de PSCT nas diferentes proporções dos modificadores de rede. Para isso foi utilizado forno convencional do tipo mufla e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

As calcinações foram realizadas em três etapas: (1^a) elevação da temperatura à 300 °C com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e permanência durante duas horas; (2^a) elevação da temperatura aos valores desejados, que variaram de 400 °C a 700 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e permanência durante três horas; (3^a) resfriamento até temperatura ambiente com taxa de resfriamento de 10 °C.min⁻¹. A FIGURA 2.2 traz a representação esquemática das etapas de calcinação do material (rampa de aquecimento) e a

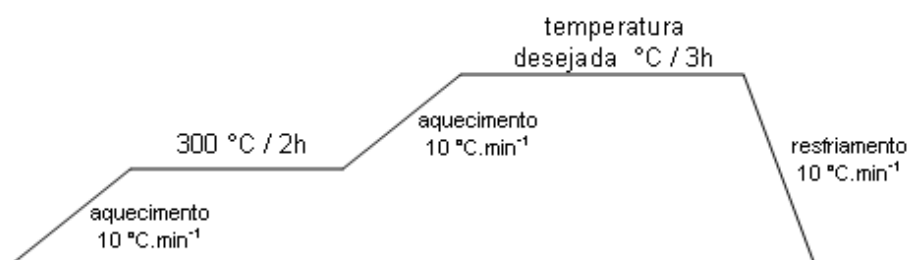


FIGURA 2.2: Representação esquemática das etapas de calcinação das amostras de PSCT sólidas.

2.4. Caracterização do material

2.4.1. Análise Térmica

O comportamento térmico das amostras de PSCT em pó foi verificado através de análise termogravimétrica e análise termodiferencial (TGA/DTA). As análises foram realizadas simultaneamente em um equipamento TA Instruments SDT 2960, em cadinho de alumina e atmosfera de ar sintético super seco. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min na faixa de temperatura de 30 a 800 °C.

2.4.2. Difração de Raios-X

Uma das técnicas mais empregadas no estudo da estrutura dos materiais é a Difração de Raios-X (DRX). Os difratogramas foram obtidos em um equipamento SIEMENS, D5000 e monocromador de LiF100. A velocidade de varredura foi de $2\theta = 2^\circ/\text{min}$ usando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e variando-se 2θ de 5° a 80° . Os resultados obtidos foram comparados com os padrões do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) pelo método computacional. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

2.4.3. Diâmetro médio de cristalito

O diâmetro médio dos cristalitos das amostras calcinadas em diferentes temperaturas foi obtido através da equação de Scherrer⁴² (eq. 1) descrita abaixo, partindo-se da análise dos padrões de difração de Raios-X das amostras.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{eq. 1})$$

Onde:

D – diâmetro médio dos cristalitos (Å);

K – fator da forma – constante empírica relacionada com a forma dos cristalitos e amaneira com que B e D são definidos. Considerando as partículas esféricas e de tamanho uniforme tem-se aqui $K = 0,9$;

λ – comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente, $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5406$ nm;

θ – ângulo de difração de Bragg (rad);

β – largura do pico de difração do pó na metade de sua altura, livre do alargamento devido ao equipamento utilizado (rad).

O valor de B foi obtido considerando-se a equação:

$$\beta = \sqrt{(\beta_{\text{obs}}^2 - B^2)} \quad (\text{eq. 2})$$

Onde:

β_{obs} – largura do pico de difração de máxima intensidade da amostra, na metade de sua altura (rad);

B – largura do pico de difração de máxima intensidade de um material na metade de sua altura, que se apresenta próximo ao pico de análise da amostra (rad).

Para os ensaios foi utilizado silício monocristalino em pó, ultrafino de alta cristalinidade como padrão externo com tamanho de cristalitos maiores que 1000 Å, analisado sob as mesmas condições das amostras. A Tabela 2.3 traz os picos de máxima intensidade bem como o valor da distância interplanar (d) correspondente, utilizados no cálculo do diâmetro.

TABELA 2.3: Picos de difração de máxima intensidade (direção), valor da distância interplanar correspondente (d) e diâmetro médio a 600 °C para as amostra Sr 60%, Ca 60% e Pb 60%.

amostra	pico (direção)	d (Å)
Sr 60 %	(110)	2,759
Ca 60 %	(121)	2,701
Pb 60 %	(101)	2,297

2.4.4. Refinamento de parâmetros estruturais pelo método de Rietveld

Os padrões de difração de Raios-X foram refinados de acordo com o método de Rietveld utilizando-se o programa FullProf 2008 para microcomputadores. Para tanto, os padrões de difração de Raios-X foram coletados variando-se 2θ de 10° a 110° , com tempo de exposição de 2,0 s e passo angular de $0,02^\circ$.

Foi utilizada uma função pseudo-Voigt com assimetria tal qual descrito por Finger et al⁴³ para o refinamento simultâneo da forma do pico, fator de escala, *background*, posições atômicas e parâmetros de rede.

Foram realizados dois procedimentos de refinamento:

- considerando os três sistemas com estrutura cristalina cúbica ($a = b = c$) e grupo espacial $Pm3m$, e,
- considerando os três sistemas com estrutura cristalina tetragonal ($a = b \neq c$) e grupo espacial $P4mm$.

Optou-se por utilizar o refinamento que considerou a estrutura cúbica para a amostra Sr 60% e tetragonal para as amostras Ca 60% e Pb 60%, uma vez que os índices de confiabilidade (ou índices de concordância) se mostraram mais adequados. De modo geral, estes índices nos informam sobre a qualidade do ajuste. Assim os índices considerados foram:

- R_{Bragg} : índice de avaliação da qualidade do modelo refinado. Sua expressão matemática é definida como função da intensidade integrada dos picos e esta se relaciona com os parâmetros da própria estrutura cristalina, tais como: tipo de átomos, posições e deslocamentos atômicos;
- R_{wp} : índice de convergência;

- R_{exp} : valor estatisticamente esperado para o R_{wp} ;
- S: entendido como um fator da qualidade do ajuste definido por R_{wp}/R_{exp} .

2.4.5. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman por transformada de Fourier (FT-Raman) foram obtidos utilizando um equipamento Bruker-RFS 100, com laser de Nd:YAG e linha de 1064 nm como fonte de excitação, com potência de saída de 100 mW.

As amostras foram alocadas em porta-amostra apropriado (inox) e as varreduras foram realizadas de 0 a 2500 cm^{-1} . Para cada amostra foram realizadas 100 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} . As medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

2.4.6. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um equipamento do tipo Bruker modelo EQUINOX 55 na região de 300 a 4000 cm^{-1} . Para cada amostra foram realizadas 50 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} .

As amostras foram preparadas na forma de pastilhas na proporção de 1:100 (PSCT:KBr). As pastilhas foram preparadas desaglomerando-se as partículas de KBr e das amostras em almofariz de ágata e submetendo-se a mistura à prensa hidráulica em porta amostra adequado. Antes da análise, uma pastilha de KBr foi submetida a varredura na mesma região do espectro para realização da linha de base (“background”). As medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

2.4.7. Espectroscopia na região do ultravioleta e visível

Os espectros de reflectância óptica foram obtidos em um espectrofotômetro UV–Vis NIR Cary, modelo 5G na região entre 300 e 800 nm.

Como material de referência foi utilizado óxido de magnésio (MgO). As amostras foram alocadas em porta-amostra de teflon com orifício circular adequado a quantidade de amostra disponível. O porta-amostra foi coberto com uma placa de quartzo circular proporcional ao diâmetro do mesmo e alocado em acessório próprio para análise de material sólido. As varreduras foram realizadas em temperatura ambiente.

2.4.8. Caracterização microestrutural e morfológica

A caracterização microestrutural e morfológica das amostras foi realizada por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (*FE-SEM*) em um equipamento Zeiss Supra 35. Foram realizadas diferentes magnificações usando de 2 a 4 kV.

As amostras foram preparadas através da dispersão das amostras em pó em substrato de Si. A dispersão foi realizada com auxílio de um dispersor de pó GALAI PD-10. O substrato foi colocado na base do dispersor e após o alcance de 0,55 bar de pressão relativa o equipamento foi desligado e cerca de 0,02 g do material foi sugada devido a ação do vácuo e depositada sobre a placa de Si. Em seguida o material foi alocado no porta amostra do equipamento e foram realizadas as análises.

2.4.9. Espectroscopia de absorção de Raios-X (X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy - XANES)

Os espectros de absorção na borda K do titânio (Ti – K edge) foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), utilizando a linha D04B–XAS1, pelo Prof. Dr. Valmor Mastelaro, do Instituto de Física da USP – Campus de São Carlos. O anel do LNLS foi operado a 1,36 GeV a 100 – 160 mA. Os materiais analisados foram depositados sobre uma membrana polimérica com poros de 0,2 μm . Os espectros de XANES das amostras foram coletados para a borda da camada K do titânio, no modo de transmissão, utilizando um monocromador tipo “channel-cut” Si (111). Os espectros das amostras foram coletados entre 4910 eV e 5100 eV, usando um passo de energia de 0,5 eV. A calibração foi realizada entre cada espectro utilizando-se uma folha de titânio metálico. O TiO_2 (rutilo) foi utilizado como referência de titânio hexacoordenado (TiO_6). Para comparação entre amostras diferentes, todos os espectros tiveram o “background” removido e foram normalizados. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

2.4.10. Fotoluminescência

As medidas de emissão de fotoluminescência (FL) foram realizadas empregando-se para a excitação, os comprimentos de onda de 355 nm e 488 nm.

O comprimento de onda de excitação de 488,0 nm foi obtido de um laser de íons argônio, com uma potência máxima de saída de 20 mW. Um monocromador duplo U1000 Jobin–Yvon acoplado a uma fotomultiplicadora de GaAs resfriada e um sistema contador de fótons convencional. As medidas foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.

O comprimento de onda de 355 nm foi obtido de um laser Nd:YAG Q-switched (Brilliant B da Quantel) com uma duração do pulso de 4 ns e uma taxa da repetição de 10 hertz, com uma energia média do 4 mJ por pulso. Os espectros foram coletados com um monocromador digital integrado internamente a um CCD com definição ótica de 1 nanômetro e exatidão de 0,1 nanômetro (Newport, OSM-400UV/VIS-U), usando uma integração de 4 s (2.9×10^{-17} W por count/s) acoplados a uma fibra ótica. A linha do laser foi filtrada em 385 nm para evitar a saturação do sinal do CCD. Foi utilizada uma sustentação de grafite (que não apresenta nenhuma luminescência e minimiza a dispersão do laser) com um diâmetro de 3 mm e um furo de 1 mm de profundidade.

Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

CAPÍTULO 3

3. Resultados e discussão

3.1. Análise Térmica

O material precursor, ou de partida, foi submetido à análise termogravimétrica (ATG) e análise termodiferencial (ATD) a fim de se conhecer o seu comportamento térmico. Entende-se por material precursor, ou de partida, o material pirolisado a 300 °C por duas horas (“puff”) utilizado para obtenção dos pós de PSCT.

As FIGURAS 3.1, 3.2 e 3.3 mostram as curvas ATG/ATD características das amostras de PSCT. A TABELA 3.1 traz o resumo das informações coletadas.

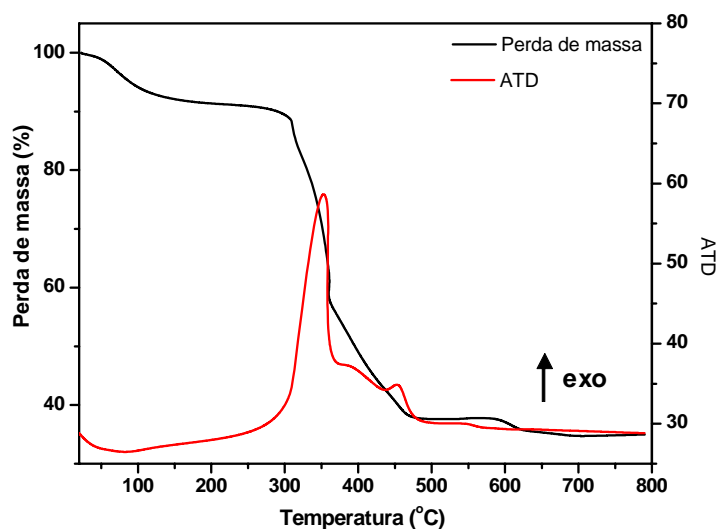


FIGURA: 3.1: Curvas ATG/ATD características da amostra de Sr 60% pirolizada a 300 °C durante 2 horas.

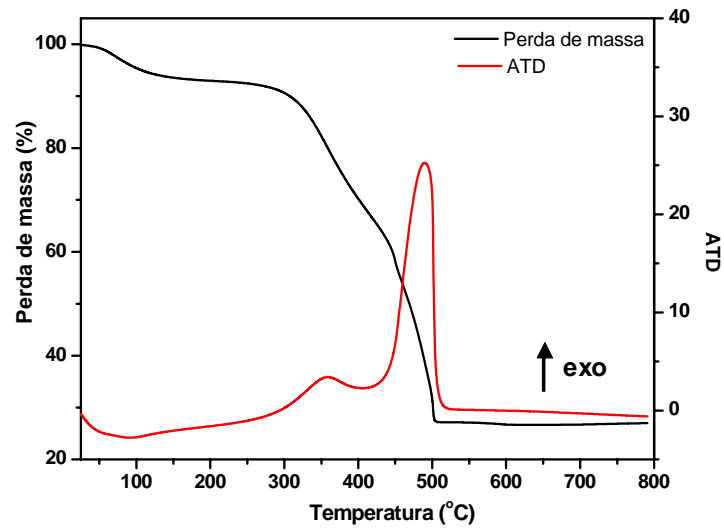


FIGURA: 3.2: Curvas ATG/ATD características da amostra de Ca 60% pirolizada a 300 °C durante 2 horas.

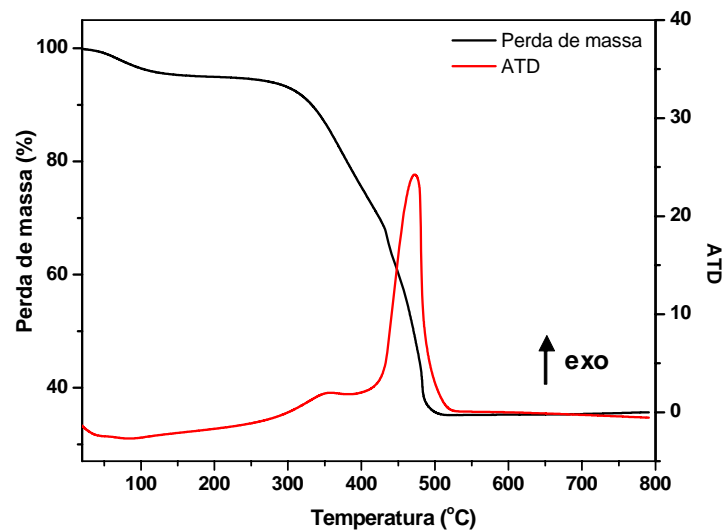


FIGURA: 3.3: Curvas ATG/ATD características da amostra de Pb 60% pirolizada a 300 °C durante 2 horas.

As curvas de ATG para as três composições do material indicam dois estágios principais de perda de massa: o primeiro na faixa de temperatura de 30 °C a 180 °C referente à perda de água (5 % a 8 %), proveniente do processo de síntese do material e de adsorção superficial (evaporação/desorção), e, o segundo e principal estágio, na faixa de 200 °C a 500 °C referente à decomposição de material orgânico, inerente à formação da resina polimérica e remanescente à pirólise (ruptura da cadeia polimérica com perda de 53 % a 66 % em massa). Ao final destes dois estágios, há uma grande perda de massa, variando entre 61 % e 75 % para as três composições.

As curvas ATD revelaram picos exotérmicos nas mesmas faixas de temperatura correspondentes às perdas de massa citadas para ATG. Estes picos exotérmicos confirmam a saída de água e ruptura da cadeia polimérica.

Para as amostras Ca 60% e Pb 60%, a partir de 510 °C a perda de massa cessa, ou seja, a massa do material permanece constante, indicando o início da formação do óxido esperado e alterações no cristal. A partir desta temperatura as curvas ATG e ATD não apresentam mais nenhum pico.

A amostra Sr 60% apresentou um terceiro estágio de perda de massa entre 580 °C e 650 °C. Neste estágio, sugere-se que a perda de massa corresponda à decomposição de uma fase intermediária de carbonato de estrôncio cuja formação é prevista na literatura⁴⁴. A partir de 580 °C tem-se a decomposição dessa fase com perda de 3% de massa e a obtenção do óxido desejado.

TABELA 3.1: Resumo das informações obtidas através dos dados de ATG/ATD

Amostra	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Material perdido/formado	Δ massa (mg)	Picos DTA (μ V)
Sr 60%	30 a 180	8	água	9,7	----
	250 a 485	53	orgânicos		353, 455
	580 a 650	3	decomposição de carbonato (Ca, Sr)		----
	a partir de 710	----	obtenção de $Pb_{0,2}Sr_{0,6}Ca_{0,2}TiO_3$		----
Ca 60%	30 a 180	7	água	11,6	----
	200 a 510	66	orgânicos		358, 490
	a partir de 510	----	obtenção de $Pb_{0,2}Sr_{0,2}Ca_{0,6}TiO_3$		----
Pb 60%	30 a 180	5	água	9,9	----
	245 a 510	60	orgânicos		358, 475
	a partir de 510	----	obtenção de $Pb_{0,6}Sr_{0,2}Ca_{0,2}TiO_3$		----

O material precursor é um material rico em matéria orgânica e se apresenta altamente desordenado estruturalmente. A elevação da temperatura, e conseqüência ruptura da parte polimérica, leva a transformações estruturais no material.

Assim, na faixa de temperatura compreendida entre 400 °C e 500 °C é esperado certo grau de ordem-desordem estrutural para o material, visto que se tem a maior taxa de perda de massa. Pode-se dizer que este não se encontra totalmente desordenado e nem totalmente ordenado.

A partir de 600 °C, quando mesmo a temperatura sendo elevada, a massa permanece inalterada, é esperado alto grau de ordem estrutural do sistema, visto que se tem a formação do óxido desejado, ou seja, da solução sólida de titanato de chumbo, estrôncio e cálcio.

3.2. Difração de Raios-X

O material estudado, PSCT, foi submetido à difração de Raios-X, para o acompanhamento da evolução térmica da fase cristalina, bem como análise da presença de ordem estrutural a longa distância.

Os padrões de difração das amostras em função da temperatura de calcinação são mostrados nas FIGURAS 3.4, 3.5 e 3.6.

Observa-se que a elevação da temperatura promove o aparecimento dos picos de difração referentes à evolução térmica da fase cristalina do material.

Assim, a partir de 600 °C as três composições do material apresentam os picos de difração indicando uma estrutura perovisquita policristalina. Além disso, não há evidências da presença de fases intermediárias ou secundárias, confirmando a formação da solução sólida. Os resultados são concordantes com a literatura⁴⁵.

A partir de 600 °C o material apresenta periodicidade e um alto grau de ordem à longa distância, corroborando com os dados de análise térmica.

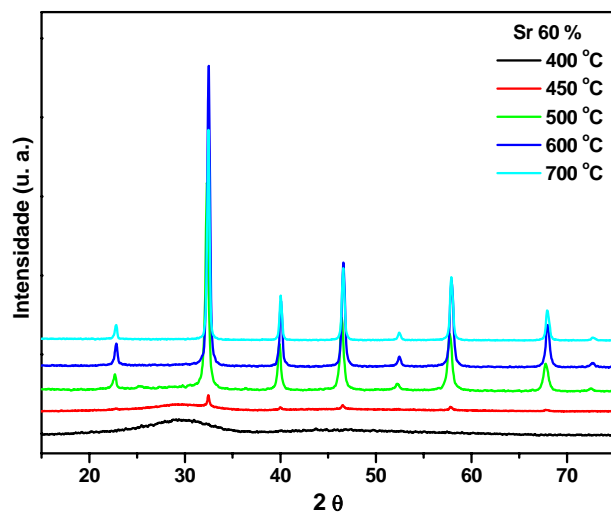


FIGURA 3.4: Difratogramas obtidos em função da temperatura de calcinação para a amostra Sr 60%.

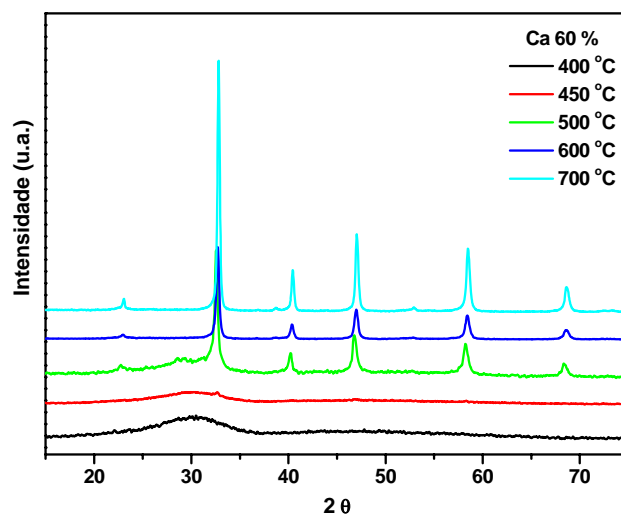


FIGURA 3.5: Difratogramas obtidos em função da temperatura de calcinação para a amostra Ca 60%.

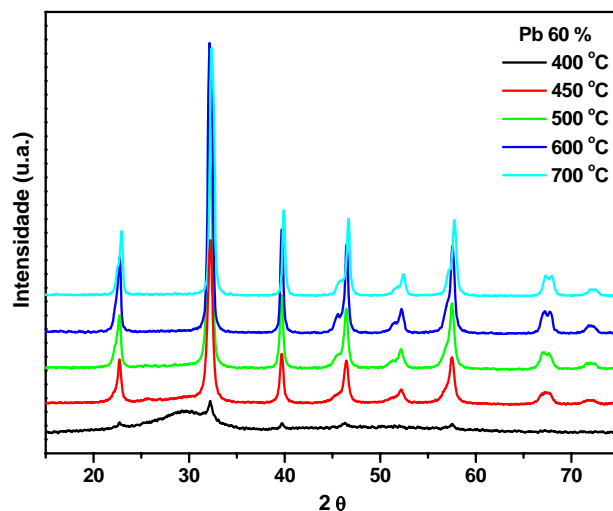


FIGURA 3.6: Difratogramas obtidos em função da temperatura de calcinação para a amostra Pb 60%.

A amostra Sr 60 % não apresenta picos de difração em 400 °C indicando alto grau de desordem à longa distância. Em 450 °C apresenta alguns picos de difração de baixa intensidade em 32,4° (100), 39,9° (111), 46,5° (200) e 57,8° (211). O aparecimento destes picos, ainda que em baixa intensidade, é um indicativo da periodicidade do sistema e do início da formação da fase cristalina tausonita. É também um indicativo de certo grau de ordem à longa distância. A partir de 500 °C identifica-se todos os picos correspondentes à estrutura perovskita cúbica com grupo espacial de simetria $Pm3m$. Nesta temperatura (500 °C), observou-se ainda, a presença de um pico de baixa intensidade em 25,3° correspondente à presença de SrCO_3 . A elevação da temperatura a 550 °C com permanência por 3 horas, foi suficiente para eliminação total da fase carbonato. Roy et al⁴⁴ reporta a difração de Raios-X para o SrCO_3 com pico entre 25° e 26°.

A FIGURA 3.7. mostra as curvas de DRX das amostras ST não dopado e Sr 60% calcinadas a 600 °C. Comparando os resultados obtidos para Sr 60% e ST não dopado, quase não se observa diferenças nas posições de Bragg.

Chu e Chen⁴⁶ ao estudarem o efeito da dopagem de estrôncio em titanato de chumbo dopado com samário, indicaram que as diferenças entre os padrões de difração dos dois materiais não são tão evidentes. Leal⁴⁷ em seus estudos acerca da influência do íon Sr^{2+} na estrutura do PbTiO_3 , demonstrou por DRX que composições contendo 50% ou mais de estrôncio, apresentam apenas os picos relativos a fase paraelétrica do próprio SrTiO_3 .

Sugere-se, portanto, que apesar da presença dos íons modificadores de rede (Ca^{2+} e Pb^{2+}) nesta amostra, a maior quantidade do íon Sr^{2+} mantém a estrutura do material em mais alta simetria cristalina.

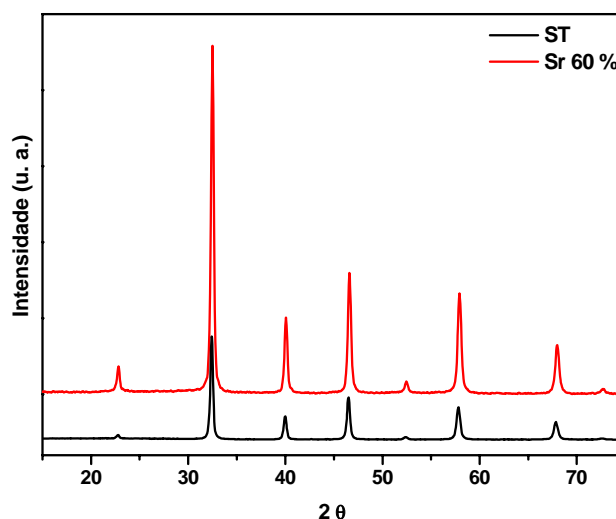


FIGURA 3.7: Difratogramas obtidos para as amostras ST e Sr 60% calcinadas a 600 °C.

De acordo com os difratogramas obtidos, a 400 °C e 450 °C, a amostra Ca 60% não apresenta picos de difração característicos da fase cristalina, indicando desordem à longa distância. Em 500 °C observa-se a presença de picos de difração característicos à estrutura perovisquita, mas com baixa resolução na região entre 20° e 45°. Apesar desta baixa resolução localizada, a amostra Ca 60 % exibe periodicidade e certo grau de ordem a longo alcance, com a formação da fase perovisquita ortorrômbica e grupo espacial de simetria *Pbnm*. A temperatura de início da formação da fase cristalina é concordante com os valores observados através da análise térmica, quando a partir de 500 °C não se observa mais perda de massa.

Apesar da identificação da fase ortorrômbica com grupo espacial *Pbnm*, nota-se algumas diferenças em relação ao CaTiO_3 (CT) não dopado. A FIGURA 3.8 mostra os resultados de difração obtidos para as amostras Ca 60 % e CT a 600 °C.

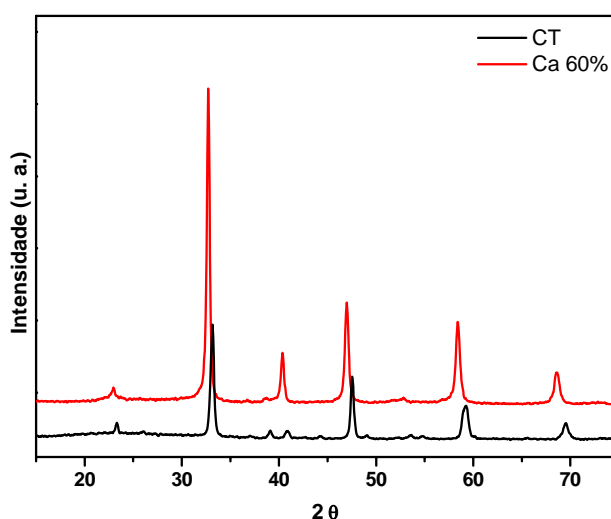


FIGURA 3.8: Difratogramas obtidos para as amostras CT e Ca 60% calcinadas a 600 °C.

Os picos de difração do Ca 60% apresentam as posições de Bragg deslocadas para menores valores de 2θ em relação ao CT. Além disso, observa-se a ausência de alguns picos como, $39,1^\circ$ (031) e $40,9^\circ$ (022) e o aparecimento de outro em $40,4^\circ$. O mesmo ocorre com os picos de baixa intensidade em $53,6^\circ$ (103) e $54,7^\circ$ (311), com o aparecimento de um pico, também de baixa intensidade, em $52,8^\circ$.

Essas alterações são atribuídas à influência dos cátions modificadores de rede na estrutura do CT sem que, no entanto, ocorra transição de fase na faixa de temperatura de calcinação utilizada. Transição de fase estrutural para CT não dopado e dopado tem sido extensivamente estudada^{48,49,50}. As mudanças estruturais ocorrem de CT ortorrômbico $Pbnm$, para cúbico $Pm3m$ em temperaturas acima de 1000°C .

Sugere-se que, para Ca 60%, seja promovido um aumento do grau de simetria pela presença de Sr^{2+} e Pb^{2+} .

Em contradição às duas composições das amostras de PSCT citadas, já em 400°C , Pb 60% apresenta alguns picos de difração de baixa intensidade em $22,7^\circ$, $32,2^\circ$, $39,7^\circ$, $46,2^\circ$ e $57,5^\circ$. O aparecimento destes picos é um indicativo da periodicidade do sistema e do início da formação da fase perovisquita. É também um indicativo de certo grau de ordem à longa distância. A partir de 450°C identifica-se todos os picos correspondentes à estrutura perovisquita tetragonal com grupo espacial de simetria $P4mm$.

Apesar da identificação da fase tetragonal, e, portanto, da ordem à longa distância, em temperaturas mais baixas, nota-se algumas diferenças em relação ao PbTiO_3 (PT) não dopado. A FIGURA 3.9 mostra os resultados de difração obtidos para as amostras Pb 60 % e PT a 600°C .

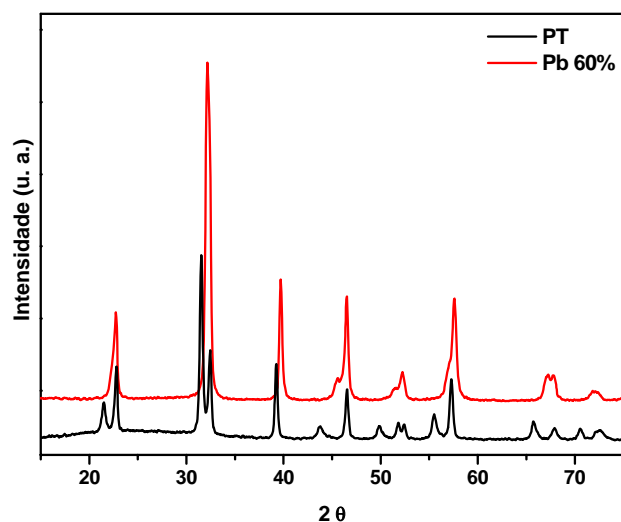


FIGURA 3.9: Difratogramas obtidos para as amostras PT e Pb 60% calcinadas a 600 °C.

Alguns picos de difração do Pb 60% apresentam as posições de Bragg deslocadas para maiores valores de 2θ em relação ao PT. Mas, sobretudo, é evidenciada a sobreposição de picos de difração do Pb 60% (dubletos) em relação ao PT. Vários artigos têm sido reportados na literatura referentes à transição de fase de PT modificado com diferentes íons^{51,52,53}.

Pontes et al⁵⁴ em seu estudo acerca de PCT, revela a influência do íon cálcio na estrutura do material. O aumento da concentração de cálcio acima de 40 % leva a sobreposição dos dubletos (001)/(100) e (101)/(110), caracterizando a diminuição da tetragonalidade. Os picos são deslocados para maiores valores de 2θ e ocorre transição de fase de tetragonal para pseudo-cúbica.

O mesmo comportamento se deu para PT dopado com estrôncio, PST, onde se observou a sobreposição dos dubletos correspondentes à fase tetragonal do PT quando 50 % de Sr foi incorporado a rede cristalina, além da transição de fase de tetragonal para pseudo-cúbico⁵⁵.

Logo, as alterações nos padrões de difração para o material Pb 60% estão de acordo com a literatura, sendo atribuídas à influência dos cátions modificadores de rede na estrutura do material. Assim, evidencia-se a diminuição de tetragonalidade e aumento de simetria da estrutura do Pb 60%, sem que, no entanto ocorra transição de fase na faixa de temperatura de calcinação utilizada.

3.3. Refinamento de parâmetros estruturais pelo método de Rietveld

Os difratogramas das amostras calcinadas a 700 °C foram refinados pelo método de Rietveld utilizando-se o programa Fullprof 2008. Para as composições Ca 60% e Pb 60%, foram assumidas estruturas tetragonais com grupo espacial de simetria $P4mm$ e para a composição Sr 60% foi considerada estrutura cúbica $Pm3m$.

As FIGURAS 3.10, 3.11 e 3.12, mostram os padrões de difração de Raios-X obtidos pelo refinamento da fase PSCT. O perfil observado experimentalmente é mostrado em cinza e o perfil calculado é sobreposto em vermelho. A diferença (curva residual) entre o perfil observado e calculado é mostrada em azul e as barras verticais, em verde, mostram as posições de Bragg.

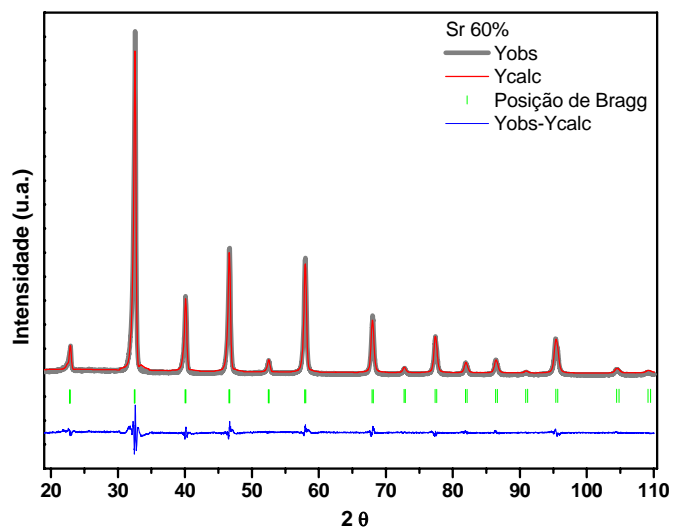


FIGURA 3.10: Difratogramas obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld para a amostra Sr 60% calcinada a 700 °C.

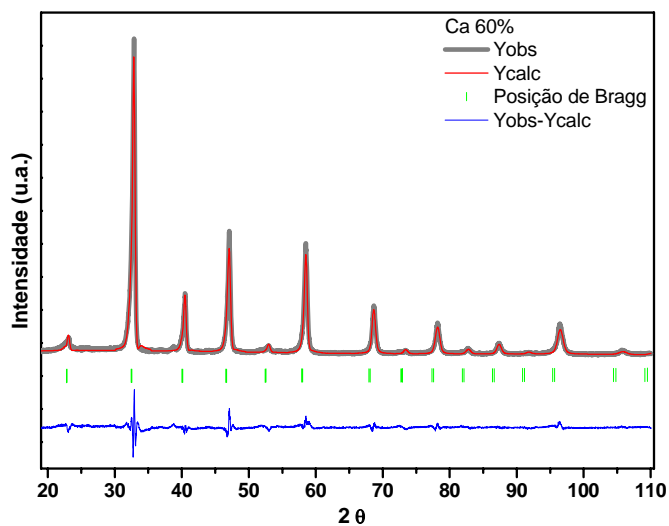


FIGURA 3.11: Difratogramas obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld para a amostra Ca 60% calcinada a 700 °C.

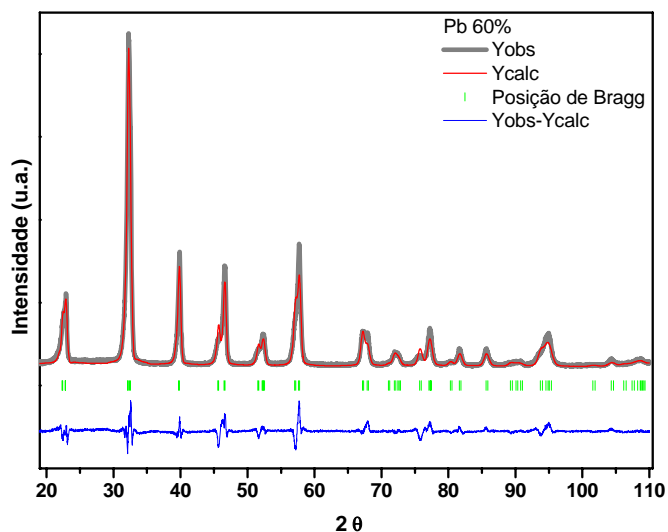


FIGURA 3.12: Difratogramas obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld para a amostra Pb 60% calcinada a 700 °C.

O refinamento confirmou a ausência de fases secundárias para o material ordenado estruturalmente, concordando com os resultados obtidos por rotina convencional de difração de Raios-X.

A TABELA 3.2 traz os coeficientes de confiabilidade obtidos pelo refinamento para o material PSCT. O melhor refinamento se deu para a composição Sr 60%, visto o menor valor de S e de R_{Bragg} . Os valores obtidos para Ca 60% e Pb 60% corroboram com a forte influência dos íons modificadores de rede na estrutura do material, já que os mesmos se encontram ligeiramente acima do desejado para refinamentos pelo método de Rietveld (próximo de 1,0). Leal⁴⁷ reportou um desvio semelhante do valor de S em seu estudo acerca do material PST.

TABELA 3.2: Coeficientes de confiabilidade do refinamento para os pós de PSCT.

Amostra	Sr 60%	Ca 60%	Pb 60%
R_{wp}	15,6	20,0	19,7
R_{exp}	7,7	8,9	7,9
S	2,0	2,2	2,5
R_{Bragg}	3,96	5,58	6,83

As TABELAS 3.3 e 3.4 trazem, respectivamente, os parâmetros estruturais experimentais obtidos para o material PSCT, e, teóricos para ST, CT e PT não dopados.

A composição Sr 60% apresentou os valores dos parâmetros de rede $a=b=c$ (3,989) em boa concordância com os valores descritos para ST na literatura⁵⁶ e na ficha JCPDS-ICCD ($a \sim 3,90$).

Por outro lado, a comparação entre Ca 60% e Pb 60% com CT e PT não dopados, revela que o material dopado teve os parâmetros de rede diminuídos, principalmente o que se refere ao valor do parâmetro c . A diminuição dos parâmetros de rede revela a diminuição da tetragonalidade, principalmente do material Pb 60% (de 1,065 para 1,019). Além disso, sugere uma tendência dos valores se aproximarem de parâmetros de rede para estruturas cúbicas e/ou pseudo-cúbicas ($a=c$).

TABELA 3.3: Parâmetros estruturais obtidos para os pós de PSCT.

amostra	$a=b$ (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	fase
Sr 60%	3,898	3,898	1,000	59,248	<i>Pm3m</i>
Ca 60%	3,861	3,876	1,004	57,787	<i>P4mm</i>
Pb 60%	3,902	3,977	1,019	60,555	<i>P4mm</i>

TABELA 3.4: Parâmetros estruturais obtidos através das fichas JCPDS-ICCD para ST, CT e PT.

amostra	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	fase
ST	3,905	3,905	1,000	59,54	<i>Pm3m</i>
CT	5,379	7,638	1,419	223,45	<i>Pbnm</i>
PT	3,899	4,153	1,065	63,13	<i>P4mm</i>

A diminuição dos parâmetros de rede também pode ser atribuída aos diferentes valores de raios iônicos dos cátions modificadores de rede⁴⁵. Esse resultado corrobora com os deslocamentos para maiores ângulos observados nos padrões de difração obtidos por rotina convencional de DRX.

PSCT tem o volume da célula unitária alterado em função da mudança de concentração dos modificadores de rede. Nota-se um aumento do volume na

seqüência Ca 60% < Sr 60% < Pb 60%. Relaciona-se esse aumento ao raio iônico dos íons modificadores de rede, que varia na mesma seqüência Ca^{2+} (1,0 Å) < Sr^{2+} (1,16 Å) < Pb^{2+} (1,35 Å)^{12,57}.

Em comparação ao material não dopado, nota-se uma contração do volume da célula unitária do material PSCT frente a ST, CT e PT, atribuído diretamente à diminuição dos parâmetros de rede obtidos pelo refinamento para o PSCT.

As informações estão de acordo com a literatura citada, bem como com os resultados de DRX obtidos por rotina convencional, que acusam aumento de simetria estrutural pela diminuição na quantidade de picos e deslocamento nas posições de Bragg.

3.4. Caracterização do diâmetro de cristalito e tamanho de partícula

3.4.1. Diâmetro médio de cristalito

Além das informações acerca da estrutura cristalina das amostras, os resultados de difração de Raios-X também foram utilizados com boa aproximação para a determinação do diâmetro médio dos cristalitos.

A TABELA 3.5 traz os diâmetros médios obtidos para as amostras em função da temperatura de calcinação. Observa-se que a elevação da temperatura promove o aumento do diâmetro dos cristalitos. Além disso, os valores obtidos sugerem partículas em escala nanométrica.

TABELA 3.5: Diâmetros médios de cristalito (nm) obtidos para as amostras em função da temperatura de calcinação

	Sr 60%	Ca 60%	Pb 60%
400 °C	1,2	1,2	1,4
500 °C	34,2	32,6	17,7
600 °C	49,8	41,5	20,6

A FIGURA 3.13 representa os dados descritos na TABELA 3.5. Observa-se que as amostras Sr 60% e Ca 60% apresentam um aumento maior no diâmetro de cristalino em relação à amostra Pb 60% principalmente a 500 °C e 600 °C.

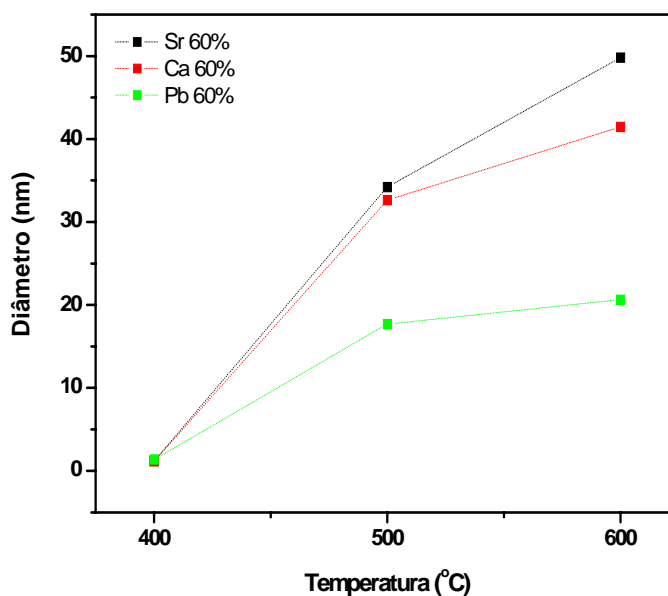


FIGURA 3.13: Representação do crescimento dos diâmetros médios de cristalito das amostras em função da temperatura de calcinação

De acordo com Zhou e colaboradores⁵⁸ o mecanismo de crescimento de grãos em função da temperatura se dá em dois estágios: um primeiro em baixa temperatura onde se observa a diminuição da tensão interna e relaxação da estrutura, e, um segundo em temperaturas mais altas onde se tem o crescimento propriamente dito.

Sugere-se, portanto, que a amostra Pb 60% necessite de maior energia para relaxação da estrutura e crescimento do grão do que as amostras Sr 60% e Ca 60%.

3.4.2. Tamanho de partícula

O tamanho das partículas foi avaliado através de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo.

A FIGURA 3.14 traz a representação do aumento do tamanho das partículas a 600 °C e 700 °C, obtidos através das imagens trazidas nas FIGURAS 3.15 a 3.17.

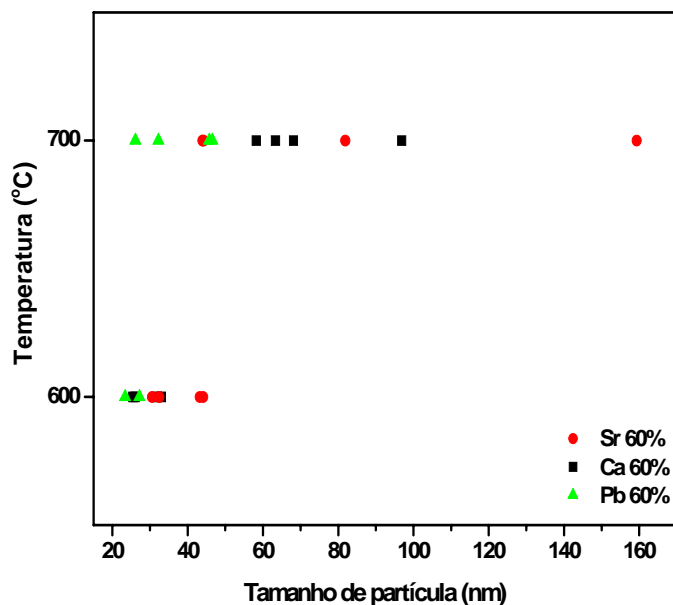
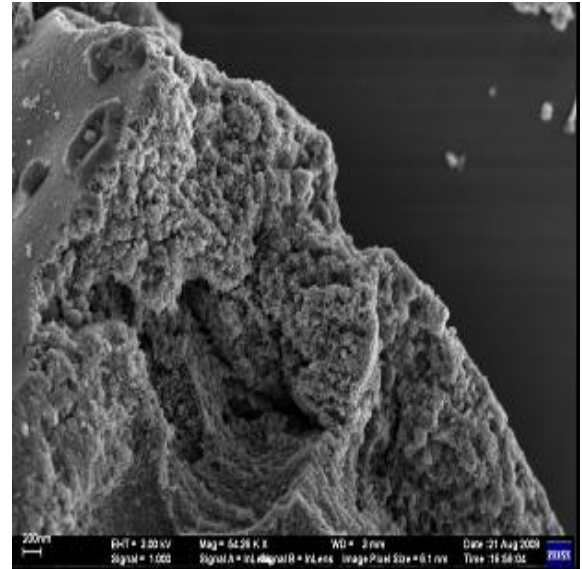


FIGURA 3.14: Representação do tamanho das partículas para as amostras de PSCT obtidos a 600 °C e 700 °C.

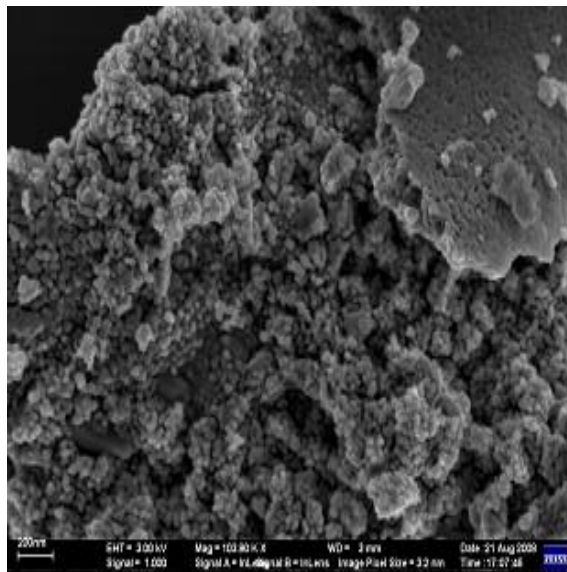
Observa-se que a 600 °C as três amostras apresentaram as partículas com tamanho na faixa de 20 a 50 nm. A elevação da temperatura para 700 °C aumentou a faixa de tamanho das partículas de 50 a 150 nm para Sr 60%, e, de 50 a 100 nm para Ca 60%. A amostra Pb 60% manteve a faixa entre 20 e 50 nm. Esse comportamento é similar ao descrito Zhou⁵⁸ para o crescimento do cristalito onde se sugere que a amostra Pb 60% necessite de menor energia para relaxação da estrutura e crescimento da partícula.



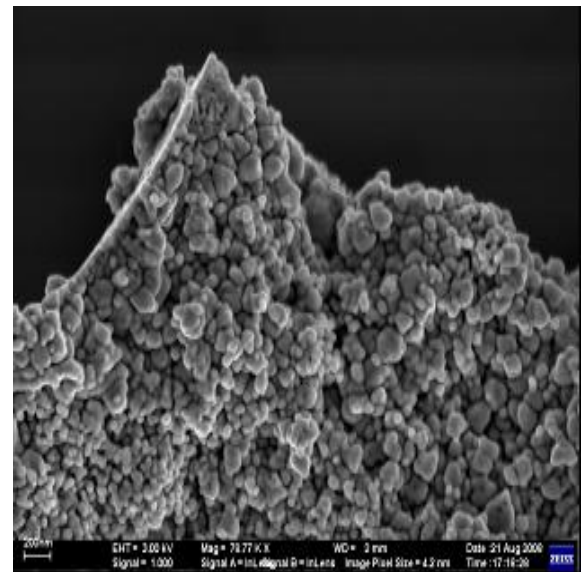
(a)



(b)

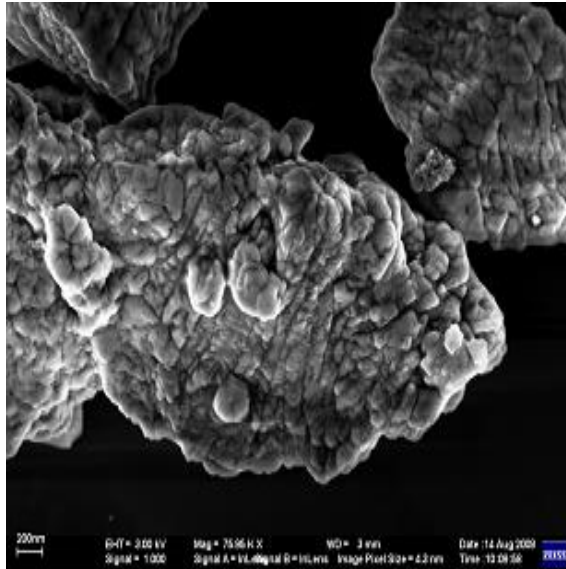


(c)

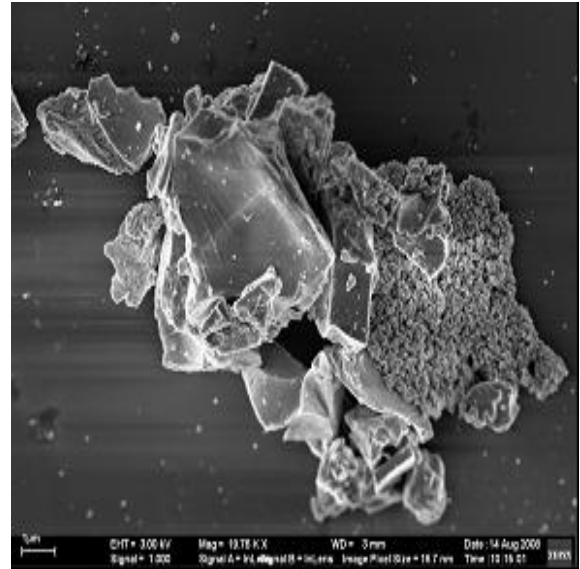


(d)

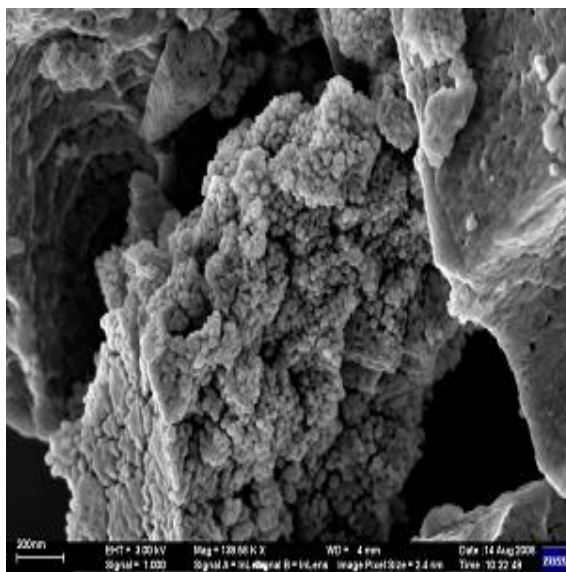
FIGURA 3.15: Micrografias obtidas para a amostra Sr 60% em: (a) 400 °C, (b) 500 °C, (c) 600 °C e (d) 700 °C.



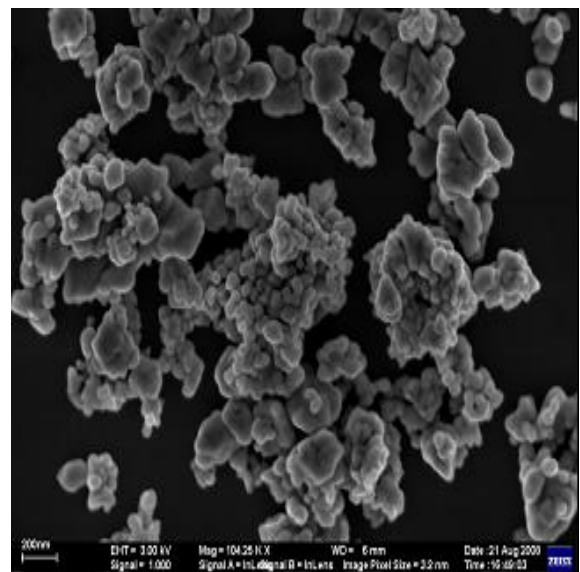
(a)



(b)

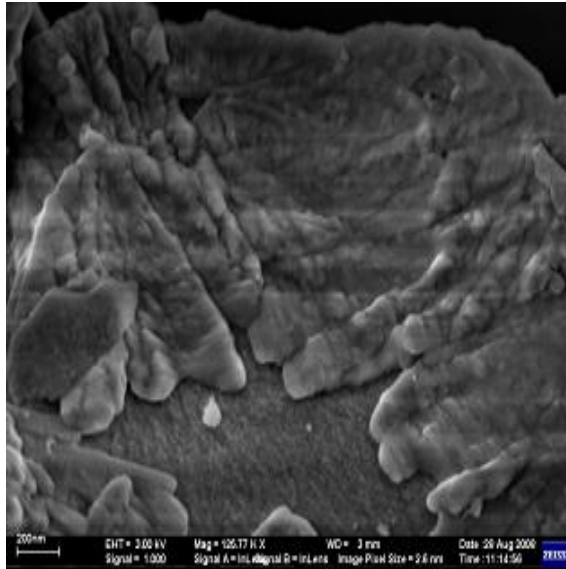


(c)

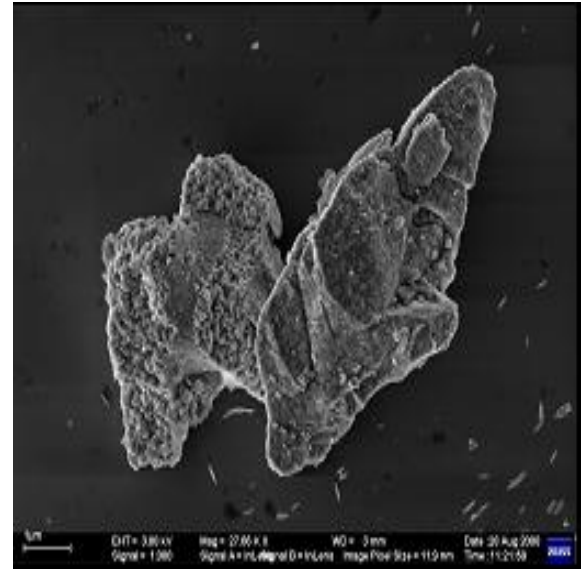


(d)

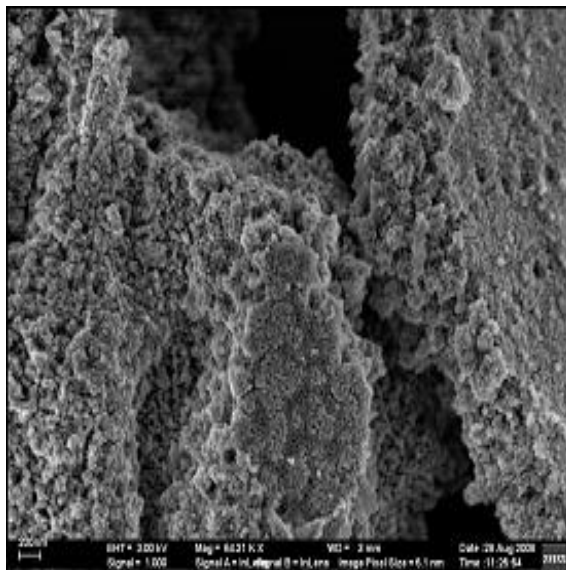
FIGURA 3.16: Micrografias obtidas para a amostra Ca 60% em: (a) 400 °C, (b) 500 °C, (c) 600 °C e (d) 700 °C.



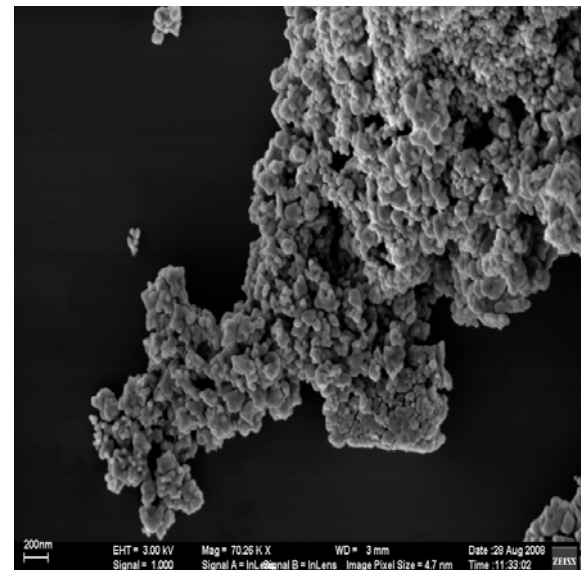
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 3.17: Micrografias obtidas para a amostra Pb 60% em: (a) 400 °C, (b) 500 °C, (c) 600 °C e (d) 700 °C.

As imagens a 400 °C revelam uma estrutura tipicamente desordenada sem definição estrutural. A partir de 500 °C, mas principalmente a 700 °C, é possível identificar uma morfologia mais granular das amostras. Nesta temperatura, a imagem é característica de material ordenado estruturalmente.

A FIGURA 3.18 ilustra uma comparação entre o diâmetro médio dos cristalitos e o tamanho de partículas para as amostras calcinadas a 600 °C.

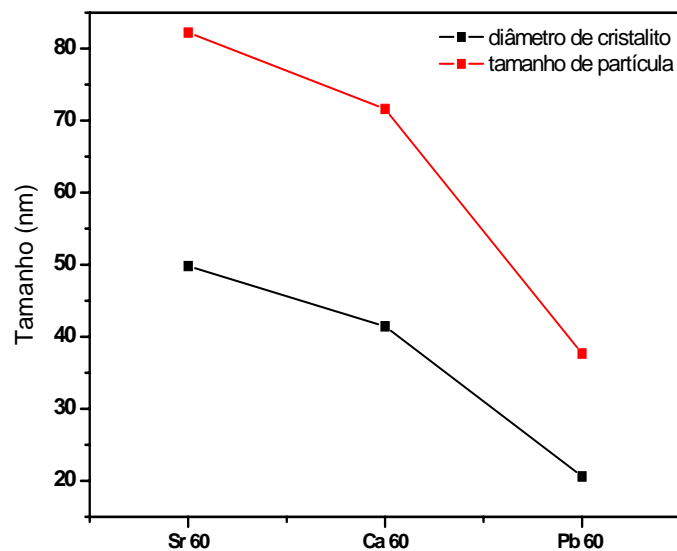


FIGURA 3.18: Comparação entre o diâmetro médio dos cristalitos e o tamanho de partículas para as amostras calcinadas a 600 °C

A curva mostra um comportamento esperado na comparação entre cristalito e partícula, com o diâmetro das partículas maiores do que o cristalito.

3.5. Espectroscopia Raman

O grau de ordem e desordem estrutural a curta distância da estrutura atômica do material foi analisada por espectroscopia Raman.

Espectroscopia Raman vem sendo largamente usada para estudo de estrutura e simetria em sólidos, bem como estudo acerca de transição de fase em diferentes perovisquitas.

Em espectroscopia Raman, a ordem e desordem podem alterar, além da intensidade, o número de picos, a forma e a largura⁵⁹.

As FIGURAS 3.19, 3.20 e 3.21 mostram os espectros obtidos para as três composições do material.

A 400 °C nenhum modo ativo foi observado para as composições Sr 60% e Ca 60%, evidenciando alto grau de desordem estrutural a curto alcance para o material. Em contra partida, o espectro da amostra Pb 60% revela, ainda que em baixa intensidade e resolução, os modos ativos em aproximadamente 280 cm⁻¹ e 575 cm⁻¹, atribuídos à fase tetragonal *P4mm*. De acordo com literatura⁶⁰, esses modos são atribuídos a modos de ligação O-Ti-O e modos de torção Ti-O₃, respectivamente. A presença destes modos sugere que o material contendo maior quantidade de Pb²⁺ apresenta certo grau de ordem estrutural a curta distância em temperatura mais baixa que Sr 60% e Ca 60%. Além disso, sugere que inicialmente formam-se as ligações envolvendo diretamente a primeira esfera de coordenação do titânio.

Traçando uma análise paralela aos resultados obtidos por DRX, no que se refere à temperatura, as informações são concordantes uma vez que a amostra Pb 60% exibe padrões de difração a 400 °C, sugerindo que o material apresenta grau de ordem a longa distância em temperatura inferior aos demais.

Em 450 °C, Sr 60 e Ca 60% ainda não apresentam modos fonônicos enquanto Pb 60% apresenta todos os picos da região de baixa frequência bem definidos, indicando certo grau de ordem a curta distância para esta amostra já a partir de 450 °C.

A partir de 500 °C os espectros apresentam uma definição dos modos um pouco melhor, apesar dos mesmos se encontrarem bem alargados. Nesta temperatura é possível a identificação de vários modos fonônicos característicos da fase perovisquita⁶¹. O resultado indica que o PSCT, em suas três composições, apresenta certo grau de ordem e desordem à curta distância a partir de 500 °C. O alargamento dos picos é indicativo da desordem estrutural a curta distância ocasionada pela incorporação dos cátions na rede cristalina.

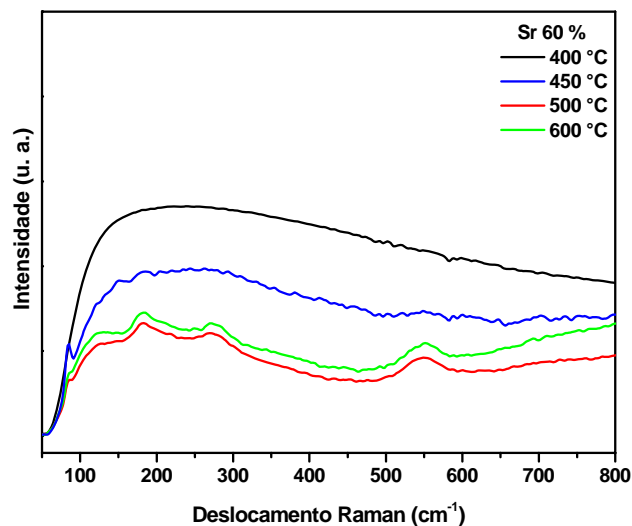


FIGURA 3.19: Espectros Raman obtidos para a amostra Sr 60% em função da temperatura de calcinação.

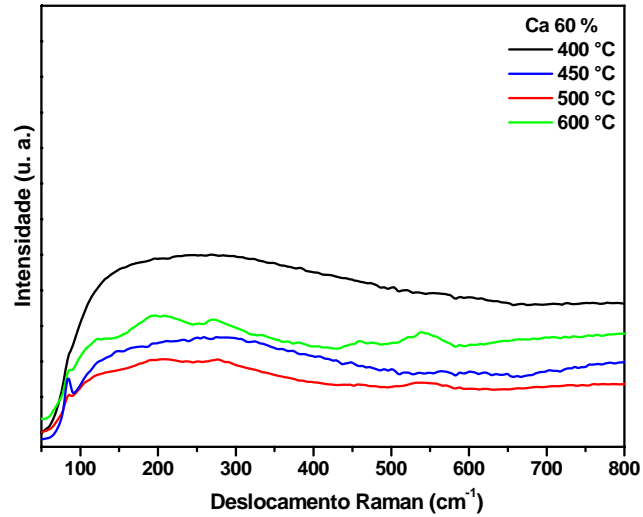


FIGURA 3.20: Espectros Raman obtidos para a amostra Ca 60% em função da temperatura de calcinação.

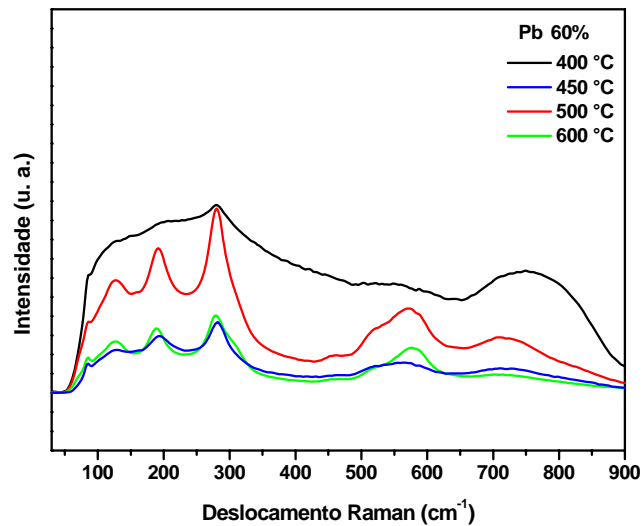


FIGURA 3.21: Espectros Raman obtidos para a amostra Pb 60% em função da temperatura de calcinação.

As atribuições dos modos Raman para PSCT são mostradas na TABELA 3.6. A região de baixa frequência (até 400 cm^{-1}) é característica das ligações A-O e O-Ti-O, enquanto a região de alta frequência ($400\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$) é dominada pelas vibrações do octaedro Ti-O_6 .⁶⁰

TABELA 3.6: Atribuições dos modos de frequência ativos no Raman para PSCT (cm^{-1})

	<i>modo</i>	Sr 60%	Ca 60%	Pb 60%
<i>“soft mode”</i>	E(1TO)	85	85	85
modo de rede A* – TiO_3	E(1LO)	127	125	126
	A1(1LO)	181	190	187
modo de ligação O – Ti – O	E(2TO)	207	207	
	B1+E	270	268	278
	A1(2TO)	298		
	A1(2LO)		457	460
modo de torção Ti – O_6	E(3TO)		521	521
	A1(3TO)	550	540	575
	E(3LO)			710

A* = Sr, Ca, Pb.

As massas atômicas dos modificadores de rede Ca, Sr e Pb ($m_{Ca} = 40,08$; $m_{Sr} = 87,62$; $m_{Pb} = 207,2$) são bem diferentes quando comparadas entre si. Essa grande diferença pode afetar os modos Raman, de modo que as frequências sejam dominadas pelas vibrações dos átomos mais pesados (efeito da massa). De fato, observando os espectros e os valores descritos na TABELA 3.6, tanto na região baixa frequência ($100-400 \text{ cm}^{-1}$) como na região de alta frequência ($400-800 \text{ cm}^{-1}$), nota-se uma grande semelhança em relação a amostra Pb 60%, ou seja, material que contém o sítio A (ABO_3) com massa maior, sugerindo a presença do efeito de massa. Assim as atribuições dos modos foram feitas com boa concordância comparativamente ao $PbTiO_3$.^{61,62}

A presença do modo E(1TO) – *soft mode* – característico da tetragonalidade, nas três composições, é indicativo da influência do Pb^{2+} na estrutura das amostras Sr 60% e Ca 60%. Para a amostra Pb 60% esse modo encontra-se deslocado para menor frequência em relação ao PT não dopado⁶², indicando a diminuição de sua tetragonalidade. Esse resultado corrobora com os valores de c/a descritos na TABELA 3.3.

De acordo com Petzelt⁶³ et al o modo transversal em $\sim 85 \text{ cm}^{-1}$ (“*soft mode*”) pode ser relacionado a inclinação do poliedro $Ti-O_n$ em óxidos desordenados e ordenados. Assim, mesmo em condições de desordem estrutural, os materiais provavelmente apresentam ordem local do poliedro $Ti-O_n$, com número de coordenação variável (n).

De acordo com a literatura⁶³, o material não dopado ST apresenta quatro modos ativos no Raman ($88, 175, 546$ e 767 cm^{-1}) decorrentes da não idealidade de sua estrutura cúbica. Em contrapartida, a amostra Sr 60% apresentou uma quantidade maior de picos (TABELA 3.6), principalmente na região de baixa

freqüência, decorrentes da influência dos cátions modificadores de rede na simetria do sistema, ou seja, na diminuição de simetria.

Ca 60% e Pb 60% apresentaram, de acordo com literatura citada para CT e PT não dopados^{61,62,64}, uma diminuição na quantidade de modos ativos, evidenciando um aumento de simetria nas amostras. Em relação a literatura descrita para o material substituído, as atribuições são concordantes.

De modo geral, tem-se que as composições Pb 60% e Ca 60% tem sua simetria aumentada, enquanto Sr 60% tem sua simetria diminuída. Ambas as modificações são decorrentes da mistura dos cátions na estrutura do material. Além disso, a amostra Pb 60% apresenta certo grau de ordem à curta distancia em temperatura menor do que Sr 60% e Ca 60%.

3.6. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de transmitância na região do infravermelho para PSCT em função da temperatura de calcinação foram obtidos na região de 300 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

As FIGURAS 3.22 (a), (b) e (c) trazem os espectros obtidos para as amostras na região de estiramento metal-oxigênio (Ti-O e A-TiO₃), entre 300 e 1000 cm^{-1} . A formação de bandas abaixo de 800 cm^{-1} corresponde à formação do titanato⁶⁸, ou seja, da fase desejada.

Os espectros apresentam duas bandas largas principais. Uma, centro centrada em aproximadamente 600 cm^{-1} , e outra, centro centrada em 400 cm^{-1} .

Essas bandas têm suas intensidades aumentadas e suas larguras estreitadas quando a temperatura é elevada de 400 °C para 600 °C.

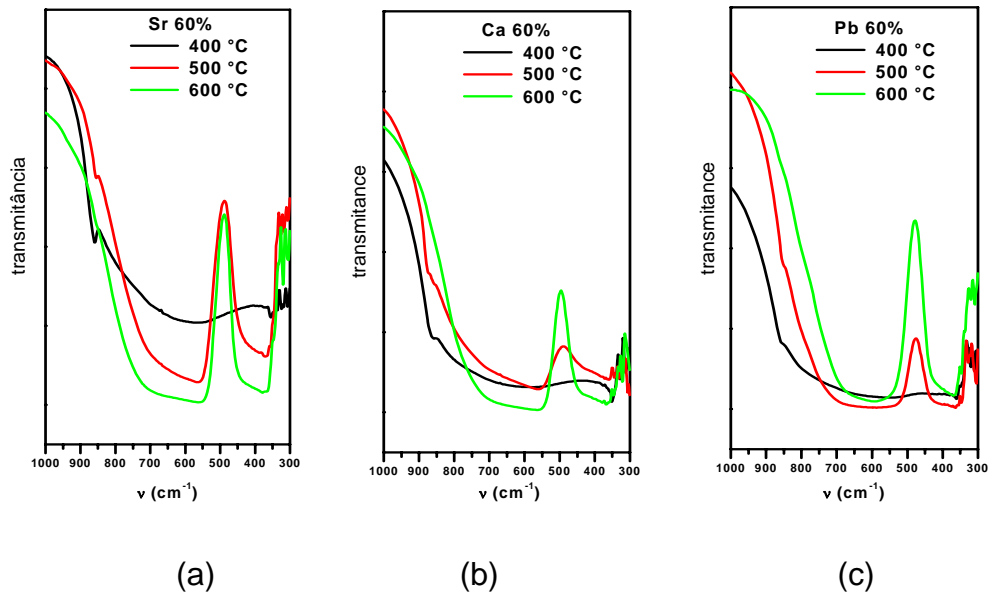


FIGURA 3.22: Espectros FTIR obtidos na região entre 300 e 1000 cm^{-1} para as amostras: (a) Sr 60%, (b) Ca 60% e (c) Pb 60%.

A presença destas bandas estão diretamente relacionadas ao octaedro $[\text{TiO}_6]^{2-}$.⁶⁵ Assim, a banda em torno de 600 cm^{-1} corresponde à sobreposição das bandas esperadas às atribuições da vibração de estiramento da ligação $\text{Ti} - \text{O}$ ^{66,67}, enquanto a banda em torno de 400 cm^{-1} é atribuída a torções do $\text{Ti} - \text{O}_3$.

As FIGURAS 3.23 (a), (b) e (c) trazem os espectros obtidos para as amostras na região de estiramento entre 300 e 450 cm^{-1} . Essa região do espectro é característica das ligações A-TiO_3 .

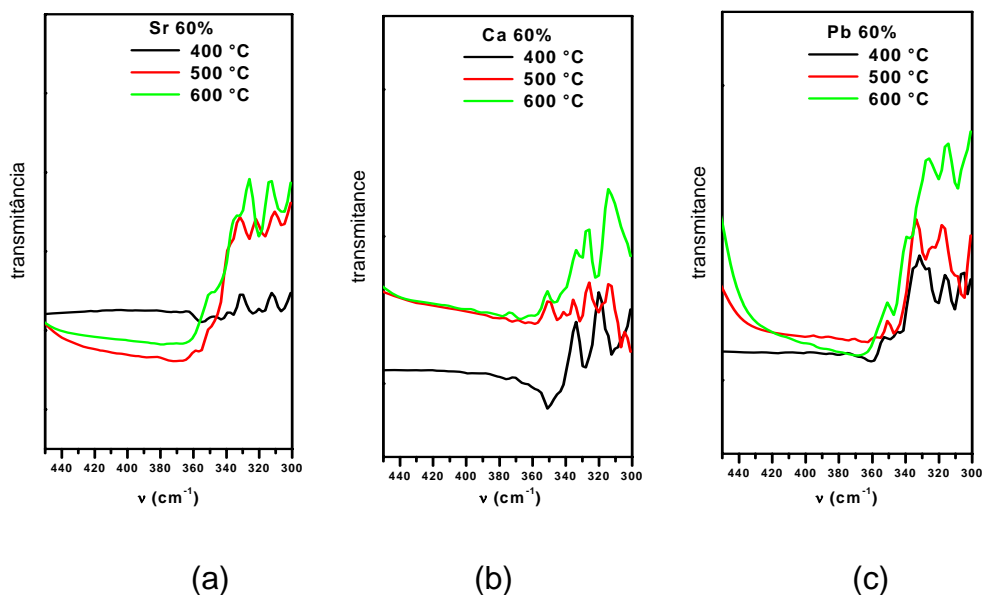


FIGURA 3.23: Espectros FTIR obtidos na região entre 300 e 450 cm^{-1} para as amostras: (a) Sr 60%, (b) Ca 60% e (c) Pb 60%.

A 400 °C, Sr 60% e Ca 60% apresentam três bandas de fraca intensidade em torno de 310 cm^{-1} , 320 cm^{-1} e 330 cm^{-1} . Em 600 °C as bandas se sobrepõem dando origem as bandas em 305 e 320 cm^{-1} para Sr 60% e 320 e 330 cm^{-1} para Ca 60%.

Para a amostra Pb 60%, tanto em 400 °C quanto em 600 °C, as bandas permanecem em 310 e 320 cm^{-1} . Sugere-se que estabilidade das bandas esteja ligada a estabilidade obtida pela estrutura cristalina em temperatura menor do que para Sr 60% e Ca 60%. Tal resultado tem sido evidenciado pelos resultados de

DRX e Raman e corrobora com a tendência dessa amostra em se apresentar com maior grau de ordem a curta e longa distância em temperaturas menores de calcinação.

3.7. Espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta e visível

PSCT foi caracterizado opticamente por meio de refletância difusa na região do UV-Visível, com varredura de 200 a 800 nm.

Através desses ensaios é possível se obter informações acerca da estrutura eletrônica das amostras, bem como, correlacionar as informações com a ordem e desordem do sistema através do acompanhamento da presença de caudas de absorção, e, portanto, níveis intermediários de energia na região do “gap”.

Através dos espectros de UV-Vis, pode-se obter indiretamente a energia do “gap”. A energia do “gap” pode ser relacionada à absorbância e energia do fóton através da relação descrita por Wood e Tauc (eq. 3)⁷⁰.

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_g^{opt})^2 \quad (\text{eq.3})$$

Onde:

- α é a constante de absorção;
- h é a constante de Planck;
- ν é a frequência;
- E_g é a energia do “gap”.

Wood e Tauc descrevem os espectros em três regiões distintas (FIGURA 21) sendo cada região regida por uma relação:

– **Região A** ($\alpha \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$): $h\nu\alpha \sim (h\nu - E_g)^2$

– **Região B** ($1 < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$): $\alpha \sim e^{h\nu/E_1}$

– **Região C** ($\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$): $\alpha \sim e^{h\nu/E_t}$

A absorção da extremidade **A** é devido a transições entre as bandas. A forma exponencial das partes **B** e **C**, sugere que elas estejam associadas a níveis intermediários de energia entre a banda de valência (BV) e condução (BC) originando “caudas” de absorção (caudas de Urbach⁷⁰).

A existência de uma banda larga de emissão FL para muitos titanatos está ligada a existência de diferentes estados intermediários na região do “gap”. Para muitos modelos apresentados na literatura acerca da emissão de FL, os níveis intermediários são fundamentais^{71,72}. Os níveis intermediários na região do “gap” podem ser associados a defeitos estruturais, podendo ser provocados por vacâncias de oxigênios⁷³.

Portanto, se relacionam à ordem e desordem do sistema, sendo atribuídos a presença de clusters do tipo $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$ no material desordenado, que são responsáveis pela emissão de FL em temperatura ambiente.

As FIGURAS de 3.24 a 3.26 mostram os espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis em função da temperatura, para as amostras Sr 60%, Ca 60% e Pb 60%.

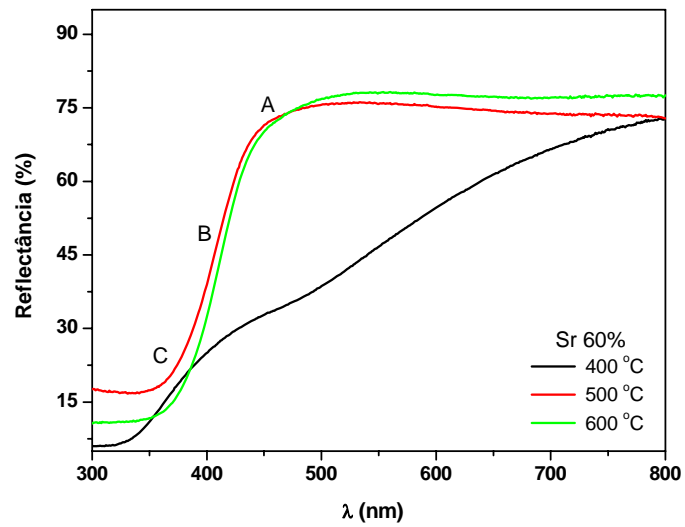


FIGURA 3.24: Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis em função da temperatura de calcinação para a amostra Sr 60%.

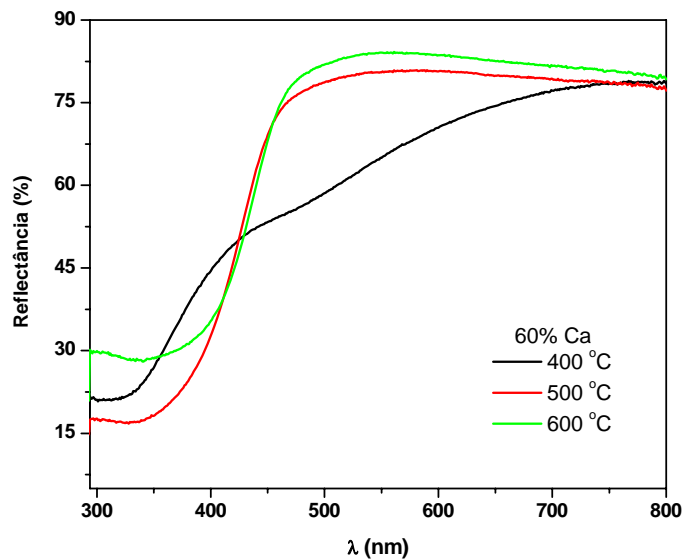


FIGURA 3.25: Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis em função da temperatura de calcinação para a amostra Ca 60%.

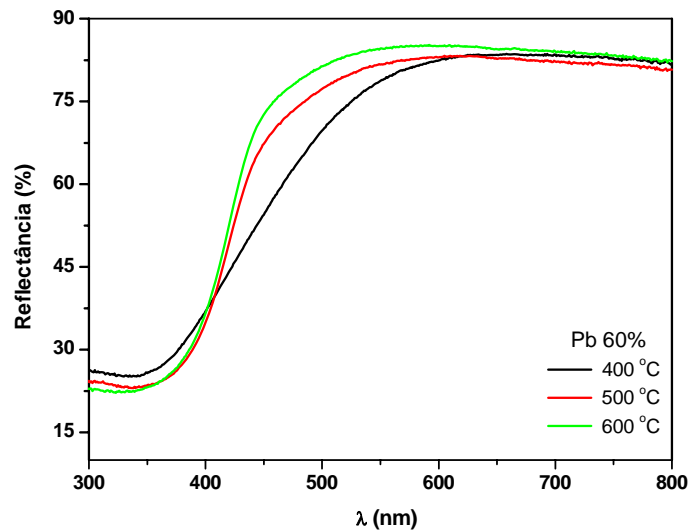


FIGURA 3.26: Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis em função da temperatura de calcinação para a amostra Pb 60%.

As amostras Sr 60% e Ca 60% calcinadas a 400 °C apresentam caudas de absorção, ou seja, presença de níveis intermediários de energia, sugerindo uma estrutura não uniforme e desordem estrutural. O formato é típico de materiais semicondutores desordenados.

Em contrapartida, a amostra Pb 60% não apresenta caudas de absorção, sugerindo a diminuição, ou ausência de níveis intermediários e ordem estrutural.

Com a elevação da temperatura para 500 °C e 600 °C, essas caudas de absorção, presentes para Sr 60% e Ca 60%, desaparecem indicando ausência de níveis intermediários de energia e uma uniformidade estrutural. Portanto, indica um grau maior de ordem da estrutura.

Esse resultado está em boa concordância com os resultados obtidos por DRX e Raman, onde é evidenciado que a amostra Pb 60% apresenta certo grau de ordem a curto e longo alcance em temperaturas de calcinação menores que as amostras Sr 60% e Ca 60%.

A TABELA 3.7 traz os valores de energia do “gap” obtidos para as amostras em função das temperaturas de calcinação.

TABELA 3.7: Valores de “gap” obtidos para as amostras de PSCT calcinadas a 400 °C e 600 °C.

amostra	Energia do “gap” (eV)	
	400 °C	600 °C
Sr 60 %	1,30	2,90
Ca 60 %	1,35	2,70
Pb 60 %	2,50	2,80

Observa-se que o “gap” do material aumenta com o aumento da temperatura do tratamento térmico. Esse comportamento está em acordo com os resultados reportados na literatura^{11,30,74}. O aumento do “gap” de energia mostra que há um decréscimo na densidade de defeitos estruturais, portanto, um aumento na ordem estrutural do material, que se assemelha mais a semicondutores cristalinos.

3.8. Espectroscopia de absorção de Raios-X (X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy - XANES)

Espectroscopia XANES é uma técnica muito adequada para se obter informações acerca de ambiente atômico nos materiais. Em especial, XANES da borda *K* do titânio (Ti) tem sido amplamente utilizada para se obter informações acerca da esfera de coordenação do átomo de Ti tetravalente em materiais do tipo óxidos⁷⁵, sendo relacionada à geometria do poliedro Ti-O, principalmente no que se refere ao número de coordenação do Ti^{31,76}. A técnica se apresenta sensível a desordem a curta e média distancia nos metais.

Em particular, a região da pré-borda do espectro depende da distorção ferroelétrica local, ou seja, a posição não centro simétrica (descentralizada) do átomo de Ti em relação aos oxigênios octaedrais⁷⁷. Assim, Ti com números de coordenação IV, V e VI, podem ser detectados e identificados através da relação entre a variação da pré-borda *K* em função de seu número de coordenação³¹.

A origem da pré-borda *K* do Ti é decorrente da transição de elétrons do nível de energia Ti - *1s* para um estado Ti - *3d* (ou O *2p*)⁷⁸. Essa transição eletrônica “proibida” é normalmente acompanhada por mistura de estados *p* dos átomos de oxigênio para os estados *d* do átomo de titânio⁷⁹.

Resultados anteriores de XANES obtidos para amostras de SrTiO₃ evidenciaram a coexistência de dois tipos de ambientes de coordenação para o titânio em titanatos antes da ordenação total do sistema: [TiO₅] – pirâmide de base quadrada e [TiO₆] – octaédrico⁸⁰. De maneira similar, foram identificados os clusters [TiO₆], [TiO₅], [CaO₁₁] e [CaO₁₂] em CT desordenado⁷. A existência destes clusters confirma a presença de defeitos estruturais no material.

As FIGURAS de 3.27 a 3.29 trazem os espectros XANES na linha *K* do titânio em função da temperatura. O pico A corresponde a pré-borda *K* do Ti.

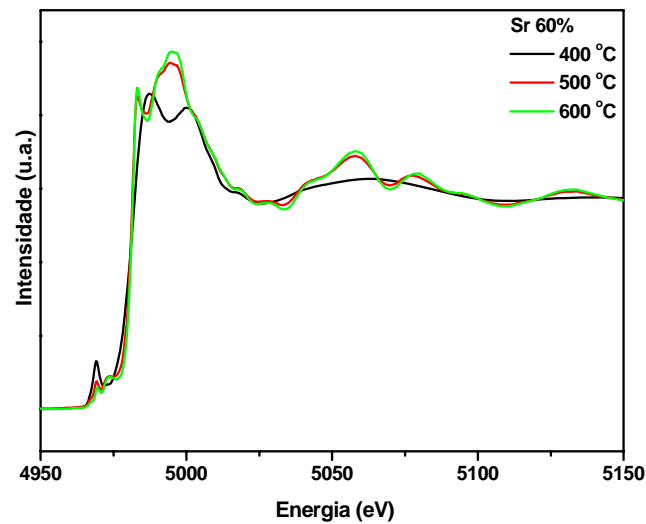


FIGURA 3.27: Espectros XANES na linha *K* do titânio em função da temperatura para a amostra Sr 60%.

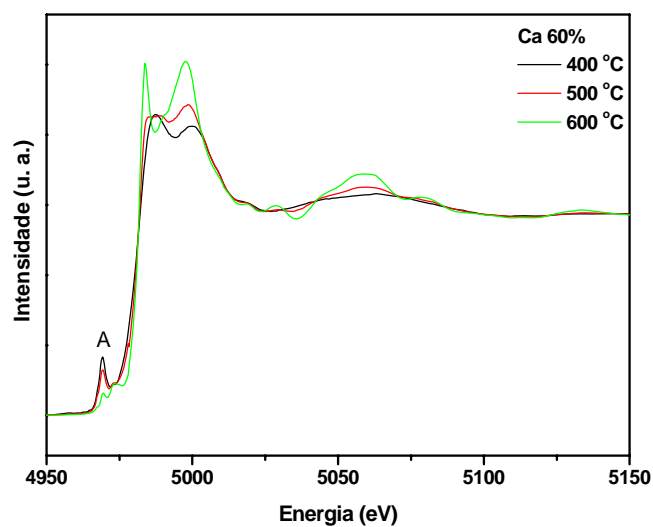


FIGURA 3.28: Espectros XANES na linha *K* do titânio em função da temperatura para a amostra Ca 60%.

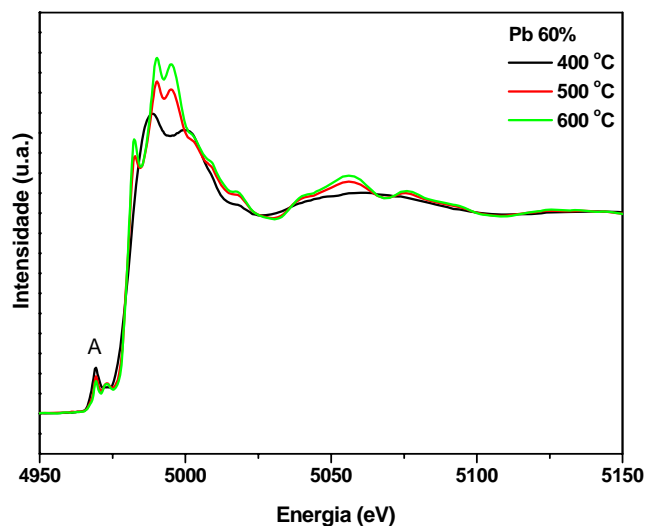


FIGURA 3.29: Espectros XANES na linha *K* do titânio em função da temperatura para a amostra Pb 60%.

As FIGURAS de 3.30 a 3.32 mostra os espectros XANES na região da pré-borda *K* do titânio em função da temperatura de calcinação das amostras.

A 400 °C as amostras apresentam o pico da pré-borda na região de 4969 eV, característico de Ti pentacoordenado³¹. Os picos se apresentam intensos e únicos. Nesta temperatura é esperada a presença dos clusters $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$. Em 500 °C a intensidade do pico da pré-borda diminui e dois novos picos, em aproximadamente 4967 eV e 4973 eV, começam a se formar. A 600 °C estes picos estão completamente caracterizados, sugerindo a presença do cluster $[\text{TiO}_6]$.

Esse comportamento apresentado pela pré-borda sugere que com a elevação da temperatura de 400 °C para 600 °C, há um aumento da ordem a curto alcance.

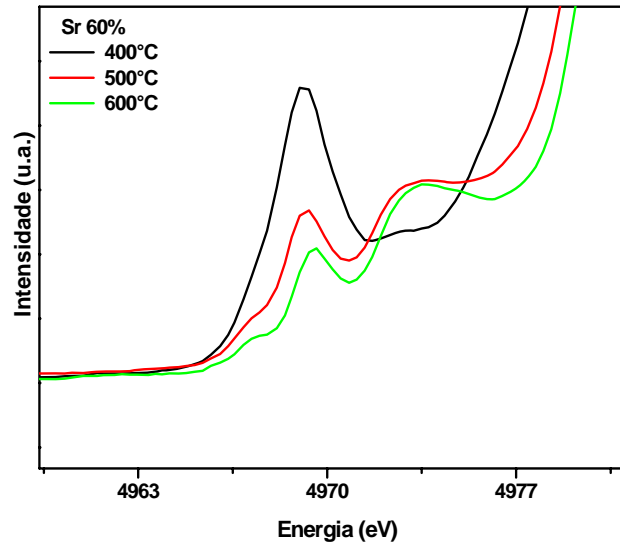


FIGURA 3.30: Espectros XANES na região da pré-borda *K* do titânio em função da temperatura para a amostra Sr 60%.

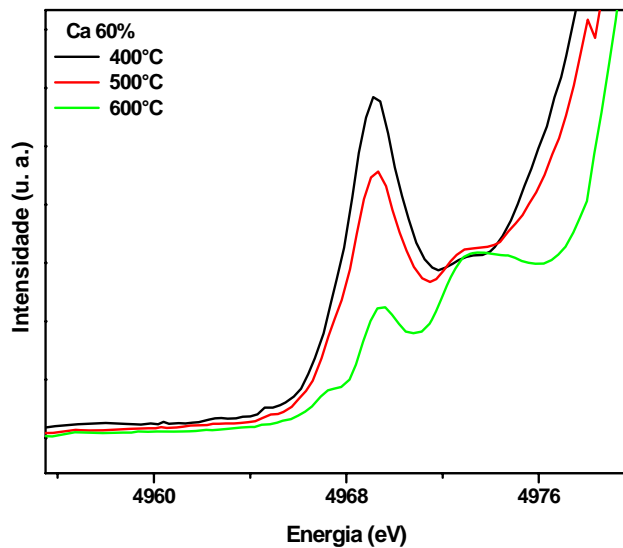


FIGURA 3.31: Espectros XANES na região da pré-borda *K* do titânio em função da temperatura para a amostra Ca 60%.

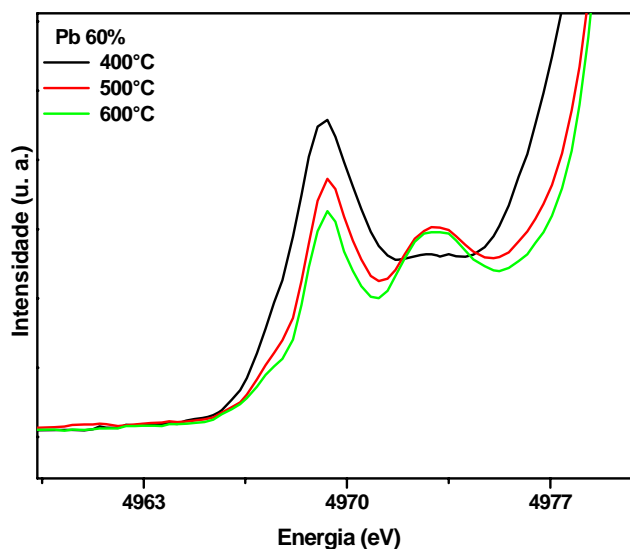


FIGURA 3.32: Espectros XANES na região da pré-borda *K* do titânio em função da temperatura para a amostra Pb 60%.

A identificação de átomos de Ti com ambientes de coordenação distintos permite que se estabeleça uma relação quantitativa da ordem e desordem do sistema. A área do pico da pré-borda (pico A) pode ser relacionada à concentração dos clusters $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$ na estrutura, e, portanto, a ordem e desordem do material a curta distância.

Uma estrutura totalmente ordenada apresenta todos os Ti coordenados a seis átomos de oxigênio em um octaedro perfeito $[\text{TiO}_6]$. Assim, uma estrutura contendo certo grau de desordem, apresenta mistura dos clusters $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$.

Dessa maneira, uma estrutura totalmente ordenada apresenta 100 % de $[\text{TiO}_6]$ em termos de concentração, e, portanto, serve de referência nos experimentos de XANES. A altura da pré-borda foi determinada através da associação da curva a uma função Gaussiana, para que sua área fosse determinada e associada à concentração de $[\text{TiO}_5]$.

A FIGURA 3.33 mostra a evolução da intensidade normalizada da pré-borda em função da temperatura. Nota-se que a intensidade da pré-borda diminui em função do aumento da temperatura. A TABELA 3.8 traz os valores calculados para as concentrações em porcentagem dos clusters $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$.

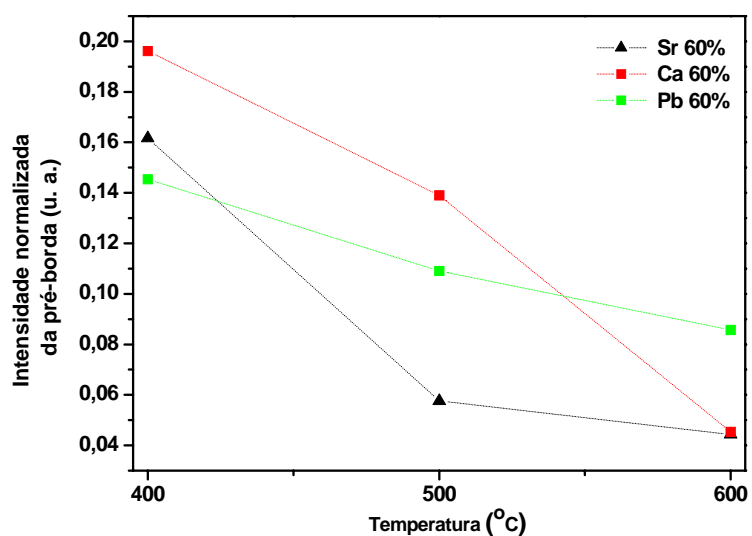


FIGURA 3.33: Evolução da intensidade normalizada da pré-borda em função da temperatura para PSCT.

TABELA 3.8: Concentrações em porcentagem dos clusters $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$.

temperatura	$\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{TiO}_3$		$\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{Ca}_{0,6}\text{TiO}_3$		$\text{Pb}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{Ca}_{0,2}\text{TiO}_3$	
	$[\text{TiO}_5]$	$[\text{TiO}_6]$	$[\text{TiO}_5]$	$[\text{TiO}_6]$	$[\text{TiO}_5]$	$[\text{TiO}_6]$
400 °C	72,5	27,5	77,0	23,0	41,0	59,0
500 °C	29,75	70,25	67,4	32,6	21,4	78,6
600 °C	0	100	0	100	0	100

A 400 °C Ca 60% apresenta a maior quantidade de cluster $[\text{TiO}_5]$. Por outro lado, a amostra Pb 60% apresenta a menor quantidade de cluster $[\text{TiO}_5]$ na mesma temperatura de calcinação. Assim sugere-se que Ca 60% apresente maior grau de desordem a curto alcance enquanto Pb 60% apresenta maior grau de ordem a curto alcance.

Esse resultado observado para Pb 60% corrobora com os dados anteriores de DRX e Raman, onde ficou evidenciado que essa amostra apresenta maior grau de ordem à longa e curta distância quando calcinada a 400 °C.

Quando a temperatura de calcinação é elevada de 400 °C a 500 °C observa-se que a amostra Sr 60% tem uma diminuição considerável da quantidade de clusters $[\text{TiO}_5]$, enquanto Ca 60% apresenta uma diminuição menos brusca desta quantidade. Pb 60 % já apresenta alta concentração de cluster $[\text{TiO}_6]$ nesta temperatura.

Finalmente a 600 °C as três composições do material se apresentam ordenadas à curta distância, com a concentração predominante de clusters $[\text{TiO}_6]$.

3.9. Fotoluminescência

Como citado anteriormente, muitos trabalhos têm reportado a propriedade luminescente em titanatos, bem como sua relação com a ordem e desordem estrutural do sistema.

As amostras de PSCT também foram caracterizadas através de ensaios de emissão de fotoluminescência. Para tanto foram realizados ensaios de excitação em dois comprimentos de onda distintos: 488 nm e 355 nm, tal qual descrito no Capítulo 2.

As FIGURAS de 3.34 a 3.36 mostram os espectros de emissão de fotoluminescência do PSCT nas diferentes composições dos cátions para comprimento de onda de excitação em 488 nm.

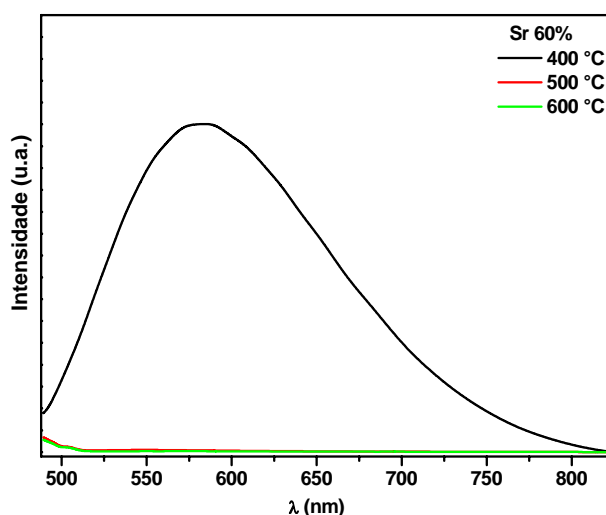


FIGURA 3.34: Espectros de FL obtidos para Sr 60% em função da temperatura de calcinação. $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$.

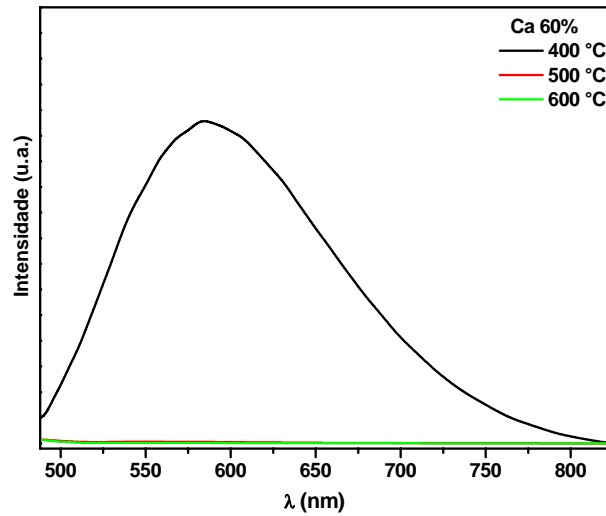


FIGURA 3.35: Espectros de FL obtidos para Ca 60% em função da temperatura de calcinação. $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm.

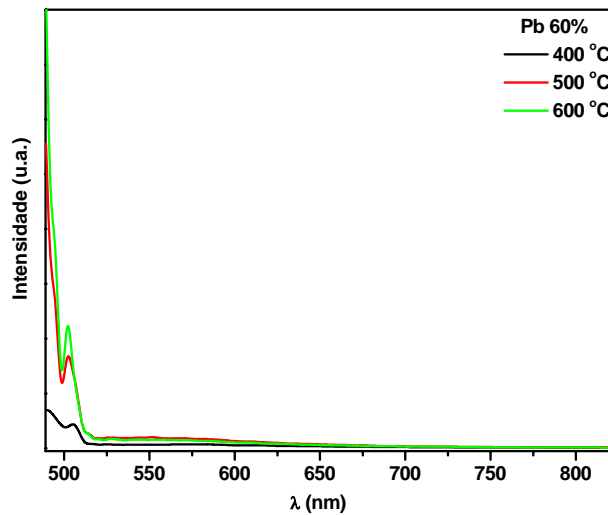


FIGURA 3.36: Espectros de FL obtidos para Pb 60% em função da temperatura de calcinação. $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm.

A 400 °C as amostras Sr 60% e Ca 60% apresentam uma emissão de FL característica na região do visível (300 a 800 nm) com máximo de intensidade em $\lambda_{em} \cong 590$ nm. A banda de emissão se apresenta intensa e larga, típica de sistemas onde o processo de relaxação ocorre por modos diferentes, envolvendo estados intermediários na região do “gap” do material. Além disso, essas amostras apresentam concentrações semelhantes de clusters $[TiO_5]$ e $[TiO_6]$ (TABELA 3.8).

Com a elevação da temperatura de calcinação de 400 °C para 500 °C e 600 °C, a luminescência destas amostras é totalmente suprimida.

A emissão de FL para $ST^{56,81,82}$ e $CT^{80,7}$ não dopados tem sido discutida na literatura. De modo geral, com λ_{exc} em 488 nm, a emissão destes três compostos também ocorre na região do verde e vermelho, com $\lambda_{em} \cong 590$ nm¹¹.

Em relação amostra Sr 60%, a 500 °C, o resultado de XANES revelou uma redução considerável da concentração de clusters $[TiO_5]$ (TABELA 3.8), sendo predominante a presença de clusters $[TiO_6]$, indicando ordem a curta distância. A ordem a curto alcance também foi observada por espectroscopia Raman. A caracterização óptica revelou que não há evidência de cauda de Urbach e, portanto de níveis intermediários na região do “gap”, e, DRX confirmaram a ordem a longa distância. Portanto, mesmo apresentando uma pequena quantidade de clusters $[TiO_5]$, sugere-se que a partir de 500 °C a amostra Sr 60% já não apresente mais as características necessárias para emissão de FL, apresentando um grau de ordem a curta, longa e média distância suficientes para suprimir a emissão de FL.

A amostra Ca 60%, apresenta uma redução menor da concentração de clusters $[TiO_5]$ quando comparada a Sr 60%, sem que, no entanto, apresente emissão de FL. Sugere-se que os clusters $[TiO_5]$ se encontrem isolados dos clusters

[TiO₆] dentro da estrutura, dificultando a transferência de carga entre eles. Além disso, as mesmas observações feitas para Sr 60% em relação a níveis intermediários, ordem a longa e curta distância, são aplicáveis a esta amostra. Ou seja, sugere-se que a partir de 500 °C a amostra Ca 60% já não apresente mais as características necessárias para emissão de FL, apresentando um grau de ordem a curta, longa e média distância suficientes para suprimir a emissão de FL.

Em contrapartida, a amostra Pb 60 % não apresentou emissão de luminescência para as temperaturas de calcinação investigadas. Observando os resultados anteriormente citados, temos que, mesmo para a temperatura de calcinação de 400 °C, a ordem a curta e longa distância são bem caracterizadas pelos resultados de DRX, Raman e XANES. Vale ainda ressaltar a ausência de caudas de absorção e defeitos estruturais. Portanto, para a amostra Pb 60% a ordem total do sistema a curta, média e longa distância, é alcançada em temperatura de calcinação menor do que as demais.

A literatura^{5,16} reporta que PT não dopado apresenta emissão de FL com $\lambda_{em} \cong 590$ nm. Logo, o resultado observado para o material Pb 60% corrobora com a influência dos modificadores de rede na estrutura do material e, portanto, na alteração de suas propriedades ópticas.

As amostras também foram caracterizadas através de ensaios de excitação com λ_{exc} em 355 nm.

As FIGURAS de 3.37 a 3.39 mostram os espectros de emissão de fotoluminescência do PSCT nas diferentes composições dos cátions para comprimento de onda de excitação em 355 nm.

As curvas mostram bandas de emissão alargadas distribuídas nas regiões vermelha (em torno de 700 nm), verde (em torno de 550 nm) e azul (em torno de 430 nm) do espectro visível.

Assim como o resultado anteriormente citado com $\lambda_{exc} = 488$ nm, somente Sr 60% e Ca 60% apresentam emissão de FL, e, o formato da banda de emissão é típico de processo do tipo “multifonon”, ou seja, com diferentes canais de relaxação, indicando níveis energéticos na região do “gap”.

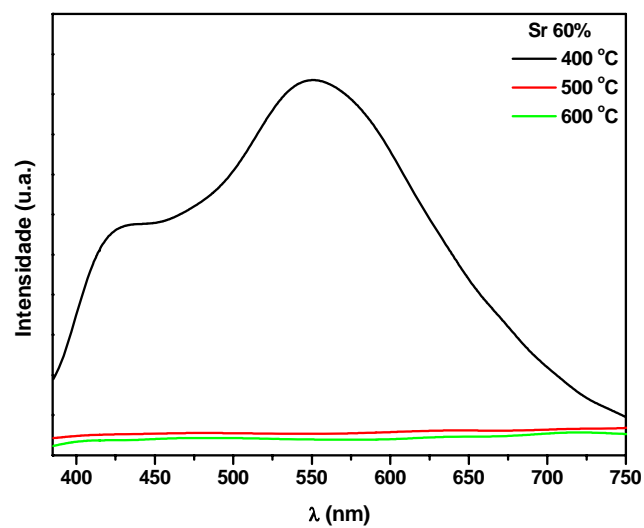


FIGURA 3.37: Espectros de FL obtidos para Sr 60% em função da temperatura de calcinação. $\lambda_{exc} = 355$ nm.

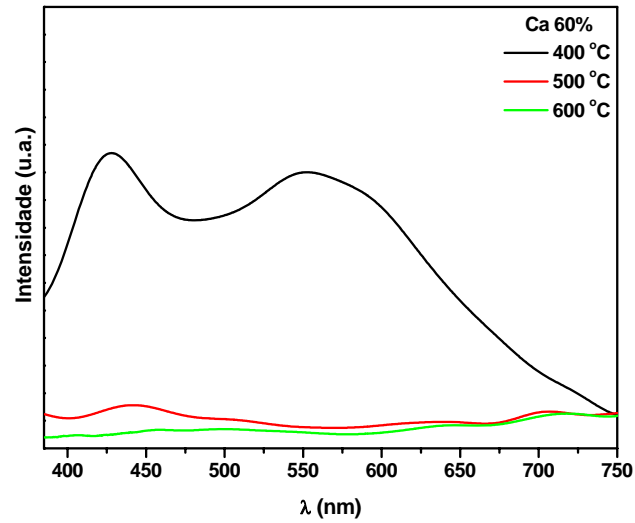


FIGURA 3.38: Espectros de FL obtidos para Ca 60% em função da temperatura de calcinação. $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm.

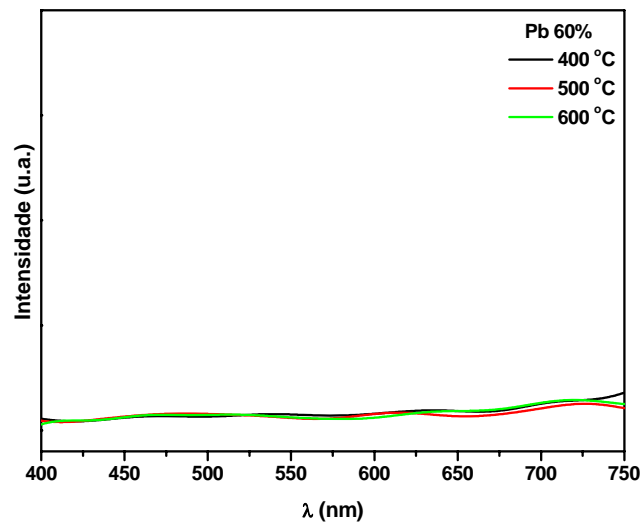


FIGURA 3.39: Espectros de FL obtidos para Pb 60% em função da temperatura de calcinação. $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm.

As amostras Sr 60% e Ca 60% apresentaram emissão de FL intensa a 400 °C, enquanto a 500 e 600 °C a emissão foi suprimida. A amostra Pb 60% não apresentou emissão nas temperaturas de calcinação utilizadas. De modo geral, valem as mesmas observações citadas para os ensaios em $\lambda_{exc} = 488$ nm, onde se caracteriza a emissão para as amostras com certo grau de ordem e desordem estrutural intrínseca à estrutura.

Para a amostra Ca 60%, em 500 °C, ainda é possível observar uma emissão de baixa intensidade em aproximadamente 430 nm. Sugere-se que a elevação da temperatura faça com que, somente os níveis intermediários presentes na região do “gap” que estejam mais próximos às bandas de valência e condução⁸³ (níveis rasos), permaneçam. Ou seja, a permanência destes níveis rasos com o aumento da temperatura, favorece transições eletrônicas mais energéticas. Nesse sentido, a emissão observada para $\lambda_{exc} = 488$ nm estaria associada a níveis intermediários profundos, com transições menos energéticas. Portanto, cada cor associada a uma região do espectro, representa um conjunto de transições eletrônicas diferentes e estão relacionadas a um arranjo estrutural específico⁸⁴.

Em resumo, a emissão de FL em temperatura ambiente ocorre devido à desordem do sistema. No entanto, o sistema não pode se apresentar totalmente desordenado devendo haver um nível mínimo de ordem na estrutura, significando que deve haver uma relação de ordem-desordem que favoreça a emissão de FL. De certo modo, a emissão de FL pode, em alguns aspectos, se mostrar interessante no exame da ordem e desordem a curta e média distância, principalmente se considerada a interação entre os clusters.

4. Conclusões

O material $Pb_xSr_yCa_{1-(x+y)}TiO_3$ foi sintetizado com sucesso pelo método dos precursores poliméricos, e, o tratamento térmico utilizado se mostrou suficiente para a calcinação do material de forma a possibilitar a realização das diferentes análises em função da temperatura. Neste sentido, a proposta de se estudar o material sob a óptica da ordem e desordem estrutural foi realizada com êxito, uma vez que as técnicas utilizadas contribuíram para a elucidação necessária.

Os resultados obtidos confirmaram a obtenção da fase cristalina totalmente ordenada para os três compostos a partir de 600 °C.

O composto Pb 60% apresentou maior grau de ordem estrutural a curta, média e longa distância evidenciado pelos resultados de DRX, Raman, XANES, UV-Vis e FL.

Os compostos Ca 60 % e Pb 60% apresentaram um aumento no grau de simetria, enquanto Sr 60% apresentou ligeira diminuição de simetria da estrutura, evidenciado pelos resultados de DRX e Raman.

A identificação dos clusters (TiO_5) e (TiO_6) evidenciou a presença de defeitos estruturais, colaborando para a inserção de níveis intermediários na região do 'gap'. A presença dos níveis ficou comprovada para os compostos Sr 60% e Ca 60% através da presença das caudas de absorção nos espectros de UV-Vis.

A presença de banda de emissão de FL para os compostos Sr 60% e Ca 60% a 400 °C evidenciou que o material apresenta as características favoráveis à emissão de FL em temperatura ambiente. A presença de banda de emissão de FL a 500 °C na região do azul ($\lambda_{exc} = 355$ nm) para o composto Ca 60% evidencia níveis intermediários rasos.

Os resultados mostram que o material se enquadra no Modelo de Banda Larga descrito na literatura. Por fim, diante dos resultados e das conclusões apresentadas, fica evidenciado a influência dos cátions modificadores de rede na estrutura do material, principalmente se levado em conta o material contendo maior quantidade de Pb. A sugestão é de que o cluster (PbO_{12}) seja mais estabilizado frente ao cluster (PbO_{11}).

Referências

1. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. & LANGFORD, C. H. "*Inorganic Chemistry*". 2a. ed. Oxford, Oxford University Press, 1994.
2. NEWNHAM, R. E. & RUSCHAU, G. R. "Smart electroceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**: 463, 1991.
3. RINGWOOD, A.E. "Mineralogical constitution of deep mantle". *J. Geophys. Res.*, **67**: 4005, 1962.
4. *Los sólidos iônicos*. Disponível em:
<http://www.textoscientificos.com/quimica/inorganica/enlace-ionico/solidos-ionicos>.
Acessado em 25/11/2008.
5. LEITE, E. R.; PARIS, E. C.; PONTES, F. M.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E.; SENSATO, F.; PINHEIRO, C. D.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; CAMPOS, C. E. M. & LANCIOTTI, F. "The origin of photoluminescence in amorphous lead titanate". *J. Mater. Sci.*, **38**: 1175, 2003.
6. KAN, D.; TERASHIMA, T.; KANDA, R.; MASUNO, A.; TANAKA, K.; SHUCHENG, C.; KAN, H.; ISHIZUMI, A.; KANEMITSU, Y.; SHIMAKAWA, Y. & TAKANO, M. "Blue-light emission at room temperature from Ar⁺-irradiated SrTiO₃". *Nat. Mater.*, **4**: 816, 2005.
7. DE LAZARO, S.; MILANEZ, J.; DE FIGUEIREDO, A. T.; LONGO, V. M.; MASTELARO, V.; DE VICENTE, F. S.; HERNANDES, A. C.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Relation between PL emission and local order-disorder in the modifier lattice for CaTiO₃". *Appl. Phys. Lett.*, **90**: 111904, 2007.
8. LUCENA, P.R.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; LONGO, E.; PIZANI, P. S. & VARELA, J. A. "Photoluminescence: A probe for short, medium and long range self-organization order in ZrTiO₄". *J. Sol. State Chem.*, **179**: 3997, 2006.

9. TORGASHEV, V. I.; YUZYUK, Y. I.; LEMANOV, V. V. & KUNSTSCHER, C. A. "Raman spectroscopy study of the concentration phase transition in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ solid solutions". *Phys. Sol. State*, **48**: 765, 2006.
10. DE FIGUEIREDO, A. T.; DE LAZARO, S.; LONGO, E.; PARIS, E. C.; VARELA, J. A.; JOYA, M. R. & PIZANI, P. S. "Correlation among order-disorder, electronic levels, and photoluminescence in amorphous CT : Sm". *Chem. Mat.*, **18**: 2904, 2006.
11. ASOKAN, K.; JAN, J. C.; CHIOU, J. W.; PONG, W. F.; TSAI, M. H.; CHANG, Y. K.; CHEN, Y. Y.; HSIEH, H. H.; LIN, H. J.; YANG, Y. W.; LAI, L. J. & LIN, I. N. "The electronic structure of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ probed by X-ray absorption spectroscopy". *J. Solid State Chem.*, **177**: 2639, 2004.
12. KYÔMEN, T.; SAKAMOTO, R.; SAKAMOTO, N.; KUNUGI, S. & ITOH, M. "Photoluminescence properties of Pr-doped (Ca,Sr,Ba) TiO_3 ." *Chem. Mater.*, **17**: 3200, 2005.
13. BAO, D.; WU, X.; ZHANG, L. & YAO, X. "Preparation, electrical and optical properties of (Pb,Ca) TiO_3 thin films using a modified sol-gel technique." *Thin Solid Films*, **350**: 30, 1999.
14. KANG, J. S.; SAMOILOV, V. B. & YOON, Y.S. "Low-frequency response of piezoelectric sensors". *IEEE Trans. Ultras. Ferroel. Freq. Control*, **45**: 1255, 1998.
15. CANHAM, L. T. "Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers". *Appl. Phys. Lett.*, **57**: 1046, 1990.
16. PONTES, F. M., LEITE, E. R., LONGO, E., VARELA, J. A., PIZANI, P. S., CAMPOS, C. E. M. & LANCIOTTI, F. "Correlation between the structure and the photoluminescence of amorphous PbTiO_3 thin films obtained by the chemical route". *Adv. Mater. Opt. Electr.*, **10**: 81, 2000.

17. PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; PARIS, E. C.; HANGEL, J. H.; LEE, E. J. H.; LONGO, E.; DELEGA, P. & VARELA, J. A. "Photoluminescence of disordered ABO_3 perovskites". *Appl. Phys. Lett.* **77**: 824, 2000.
18. LIMA, R. C.; ESPINOSA, J. W. M.; GURGEL, M. F. C.; PARIS, E. C.; LEITE, E. R.; JOYA, M. R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Photoluminescence in disordered Sm-doped $PbTiO_3$: Experimental and theoretical approach". *J. Appl. Phys.*, **100**: 034917, 2006.
19. FREITAS, G. F. G.; SOLEDADE, L. E. B.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; PASKOCIMAS, C. A.; VARELA, J. A.; MELO, D. M. A.; CERQUEIRA, M. & NASAR, R. S. "Photoluminescence in amorphous zirconium titanate". *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process*, **78**: 355, 2004.
20. ANICETE-SANTOS, M.; PICON, F. C.; ESCOTE, M. T.; LEITE, E. R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Room-temperature photoluminescence in structurally disordered $SrWO_4$ ". *Appl. Phys. Lett.*, **88**: 211913, 2006.
21. MARQUES, A. P. A.; DE MELO, D. M. A.; LONGO, E.; PASKOCIMAS, C. A.; PIZANI, P. S. & LEITE, E. R. "Photoluminescence properties of $BaMoO_4$ amorphous thin films". *J. Solid State Chem.*, **178**: 2346, 2005.
22. LEONELLI, R. & BREBNER, J. L. "Time-Resolved Spectroscopy of the Visible Emission Band in Strontium-Titanate". *Phys. Rev. B*, **33**: 8649, 1986.
23. EGLITIS, R. I.; KOTOMIM, E. A. & BORSTEL, G. "Quantum chemical modelling of "green" luminescence in ABO_3 perovskites". *Eur. Phys. J. B*, **27**: 483, 2002.
24. BOUMA, B. & BLASSE, G. "Dependence of luminescence of titanates on their crystal structure". *J. Phys. Chem. Solids*, **56**: 261, 1995.
25. ORHAN, E.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; BOSCHI, T. M.; LEITE, E. R.; PIZANI, P. S.; BELTRAN, A.; ANDRES, J.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Origin of

photo luminescence in SrTiO₃: a combined experimental and theoretical study". *J. Solid State Chem.*, **177**: 3879, 2004.

26. ANICETE-SANTOS, M.; CAVALCANTE, L. S.; ORHAN, E.; PARIS, E. C.; SIMOES, L. G. P.; JOYA, M. R.; ROSA, I. L. V.; DE LUCENA, P. R.; SANTOS, M.; SANTOS-JUNIOR, L. S.; PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "The role of structural order-disorder for visible intense photoluminescence in the BaZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ thin films". *Chem. Phys.*, **316**: 260, 2005.

27. E. ORHAN, V. C. ALBARICI, M. T. ESCOTE, M. A. C. MACHADO, P. S. PIZANI, E. R. LEITE, J. R. SAMBRANO, J. A. VARELA, & E. LONGO, "A DFT rationalization of the room temperature photoluminescence of Li₂TiSiO₅" *Chem. Phys. Lett.* **398**: 330, 2004.

28. LONGO, E.; ORHAN, E.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, F.; BELTRAN, A. & ANDRES, J. "Density functional theory calculation of the electronic structure of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃: Photoluminescent properties and structural disorder". *Phys. Rev. B*, **69**: 125115, 2004.

29. ORHAN, E.; VARELA, J. A.; ZENATTI, A.; GURGEL, M. F. C.; PONTES, F. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; BELTRAN, A. & ANDRES, J. "Room-temperature photoluminescence of BaTiO₃: Joint experimental and theoretical study". *Phys. Rev. B*, **71**: 085113, 2005.

30. LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; PARIS, E. C.; PASKOCIMAS, C. A.; LEE, E. J. H.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A. & MASTELARO, V. "Amorphous lead titanate: a new wide-band gap semiconductor with photoluminescence at room temperature". *Adv. Mater. Opt. Electron*, **10**: 235, 2000.

31. FARGES, F.; BROWN, G. E. & REHR, J. J. "Ti K-edge XANES studies of Ti coordination and disorder in oxide compounds: Comparison between theory and experiment". *Phys. Rev. B*, **56**: 1809, 1997.

32. LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S.; DE FIGUEIREDO, A. T.; DE VICENTE, F. S.; SAMBRANO, J. R.; SANTOS, L. P. S.; PASKOCIMAS, C. A.; HERNANDES, A. C.; LONGO, E. & VARELA, J. A. "Highly intense violet-blue-light emission at room temperature in structurally disordered SrZrO₃ powders". *Appl. Phys. Lett.*, **90**: 091906, 2007.
33. LEITE, E. R., CARREÑO, N. L. V., SANTOS, L. P. S., RANGEL, J. H., SOLEDADE, L. E. B., LONGO, E., CAMPOS, C. E. M., LANCIOTTI JR., F., PIZANI, P. S. & VARELA, J. A., "Photoluminescence in amorphous TiO₂-PbO systems" *Appl. Phys. A*, **73**: 567, 2001.
34. STOJANOVIC, B. D.; FOSCHINI, C. R.; ZAGHETE, M. A.; CILENSE, M.; CAVALHEIRO, A. A.; PAIVA-SANTOS, C. O. & VARELA, J. A. "Microstructure of organometallic derived PLZT ceramics". *J. Eur. Cer. Soc.*, **21**: 1491, 2001.
35. SOLEDADE, L. E. B., LONGO, E., LEITE, E. R., PONTES, F. M., LANCIOTTI, JR. F., CAMPOS, C. E. M., PIZANI, P. S. & VARELA, J. A. "Room-temperature photoluminescence in amorphous SrTiO₃ - the influence of acceptor-type dopants". *Appl. Phys. A*, **75**: 629, 2002.
36. Ziemath, E. C.; **O VIDRO – FRÁGIL, MAS ESPECIAL**
<www.unac.org.br/Ervino.htm>. Acessado em 25/11/2008 – modificada por Juliana Milanez.
37. HUFNAGEL, T. C. "Amorphous materials - Finding order in disorder". *Nat. Mater.*, **3**: 666, 2004.
38. WELNIC, W.; PAMUNGKAS, A.; DETEMPLE, R.; STEIMER, C.; BLUGEL, S. & WUTTIG, M. "Unravelling the interplay of local structure and physical properties in phase-change materials". *Nat. Mater.*, **5**: 56, 2006.

39. DE FIGUEIREDO, A. T.; Influência da ordem-desordem estrutural na fotoluminescência do CaTiO_3 . 2007, 108 f. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2007.
40. PONTES, F. M.; LONGO, E.; RANGEL, J.H.; BERNANRDI, M.I.; LEITE, E. R. & VARELA, J. A., “ $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ thin films by polymeric precursor method”. *Mater. Lett.* **43**: 249, 2003.
41. VASCONCELOS, N. S. L. S.; VASCONCELOS, J. S.; BOUQUET, V.; ZANETTI, S. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; SOLEDADA, L. E. B.; PONTES, F. M.; GUILLOUX-VIRY, M.; PERRIN, A.; BERNARDI, M. I. B. & VARELA, J. A., “Epitaxial growth of LiNbO_3 thin films in a microwave oven”. *Thin Sol. Films*, **436**: 213, 2003.
42. ISHIKAWA, K.;YOSHIKAWA, K. & UKADA N., “Size effect on the ferroelectric phase-transition in pbtio_3 ultrafine particles”. *Phys. Rev. B*, **37**: 5852, 1988.
43. FINGER, L. W.; COX, D. E. & JEPHCOAT, A. P., “A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence”. *J. Appl. Crystallogr.* **27**: 892, 1994.
44. ROY, P. K. & BERA, J. “Formation of SrTiO_3 from Sr-oxalate and TiO_2 ”. *Mat. Res. Bulletin.* **40**: 599, 2005.
45. PONTES, D. S. L., LONGO, E., PONTES, F. M., GALHIANE, M. S., RISSATO, S. R., SANTOS, L. S., LEITE, E. R. “Improvement of electrical properties of Sr-modified $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ thin films grown by soft chemistry route”. *J. Phys. Chem. Sol.*, **69**: 1951, 2008.
46. CHU, S. -Y. & CHEN, T. -Y. “Strontium doping effects on the characteristics of Sm-modified PbTiO_3 ceramics”. *Sens. And Act. A – Phys.*, **107**: 75, 2003.
47. LEAL, S. H. Preparação e caracterização de pós e filmes finos cerâmicos de titanato de chumbo e estrôncio obtidos por método químico. 2006, 183 f. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2006.

48. ALI, R. & YASHIMA, M., "Space group and crystal structure of the Perovskite CaTiO_3 from 296 to 1720K". *J. Solid State Chem.*, **178**: 2867, 2005.
49. REDFERN, S. A. T., "High-temperature structural phase transitions in perovskite (CaTiO_3)". *J. Phys. Condens. Matter*, **8**: 8267, 1996
50. WANG, Y. & LIEBERMANN, R. C., "Electron-microscopy study of domain-structure due to phase-transitions in natural perovskite". *Phys. Chem. Minerals* **20**: 147, 1993.
51. WONG, K. -Y.T.; BRENDAN, J.K.; HOWARD C.J. & HUNTER, B.A.; "Crystal structure and phase transitions in the SrTiO_3 - SrZrO_3 solid solution." *J. Sol. State Chem.*, **156**: 255, 2001.
52. LEAL, S.H.; PONTES, F. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; CHIQUITO, A.; MACHADO, M.A.C. & VARELA, J. A., "Ferroelectric phase transition in $\text{Pb}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{TiO}_3$ thin films." *Mat. Chem. Phys.* **91**: 10, 2003.
53. PONTES, F. M.; PONTES, D. S. L.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; CHIQUITO, A.; PIZANI, P. S. & VARELA, J. A., "Electrical conduction mechanism and phase transition studies using dielectric properties and Raman spectroscopy in ferroelectric $\text{Pb}_{0,76}\text{Ca}_{0,24}\text{TiO}_3$ thin films." *J. Appl. Phys.* **94**: 11, 2003.
54. PONTES, F. M.; PONTES, D. S. L.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; CHIQUITO, A.; SANTOS, E. M. S. ; MERGULHÃO, S. & VARELA, J. A., "Synthesis, ferroelectric and optical properties of $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ thin films by soft solution processing". *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **27**: 137, 2003.
55. PONTES, F. M.; LEAL, S. H.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; CHIQUITO, A. J.; MACHADO, M.A.C. & VARELA, J. A., "Absence of relaxor-like ferroelectric phase transition in $(\text{Pb, Sr})\text{TiO}_3$ thin films". *Appl. Phys. A*, **80**: 813, 2005.

56. ORHAN, E.; PONTES, F. M.; SANTOS, M. A.; LEITE, E. R.; BELTRAN, A.; ANDRES, J.; BOSCHI, T. M.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; TAFT, C. A. & LONGO, E. "Combined experimental and theoretical study to understand the photoluminescence of $\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3-x}$ ". *J. Phys. Chem. B*, **108**: 9221, 2004.
- 57- MOTTA, F. V.; MARQUES, A. P. A., ESCOTE, M. T., MELO, D. M. A., FERREIRA, A. G., LONGO, E., LEITE, E. R. & VARELA, J. A. "Preparation and characterizations of $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ by complex polymerization method (CPM)." *J. Alloys Comp.*, **465**: 452, 2008.
58. ZHOU, Q.F.; CHAN, H.L.W.; ZHANG, Q.Q. & CHOY, C.L. "Raman spectra and structural phase transition in nanocrystalline lead lanthanum titanate." *J. Appl. Phys.* **89**: 8121, 2001.
59. SAID, S., MARCHET, P., MERLE-MEJEAN, T. & MERCURIO, J.P. "Raman spectroscopy study of the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$ system". *Mater. Lett.* **58**: 1405, 2004.
60. QIN, S; WU, X. & SEIFERT, F. "Micro-Raman study of perovskites in the $\text{CaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ system". *J. Chem. Soc. - Dalton Transactions*, **19**: 3751, 2002.
61. BURNS, G. & SCOTT, B. A. "Lattice modes in ferroelectric perovskite: PbTiO_3 " *Phys. Rev. B*, **7**: 7, 1973.
62. ERDEM, E.; BÖTTCHER, R.; SEMMELHACK, H.-C.; GLÄSEL, H.-J.; HARTMANN, E. & HIRSCH, D. "Preparation of lead titanate ultrafine powders from combined polymerization and pyrolysis route". *J. Mat. Sci.* **38**: 3211, 2003.
63. PETZELT, J.; OSTAPCHUK, T.; GREGORA, I. RYCHETSKÝ, I.; HOFFMANN-EIFERT, S.; PRONIN, A. V.; YUZYUK, Y.; GORSHUNOV, B. P.; KAMBA, S.; BOVTUN, V.; POKORNÝ, J.; SAVINOV, M.; POROKHONSKYY, V.; RAFAJA, D.; PANEK, P.; ALMEIDA, A.; CHAVES, M. R., VOLKOV, A. A.; DRESSEL, M. & WASER, R. "Dielectric, infrared, and Raman response of undoped SrTiO_3 ceramics: Evidence of polar grain boundaries". *Phys. Rev. B*, **64**: 184111, 2001.

64. BALACHANDRAN, U. & EROR, N. G. "Laser-Induced Raman-Scattering in Calcium Titanate". *Solid State Commun.*, **44**: 815, 1982.
65. POTDAR, H. S., DESHPANDE, S. B., GODBOLE, P. D., "Raman spectroscopy study of the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$ system". *J. Mater. Res.*, **7**: 429, 1992.
66. ADAMS, D. M., *Metal-Ligand and Related Vibration*, Edward Arnold, London, 1967.
67. CHEN, H. Y., LIN, J., TAN, K. L., & FENG, Z. C., "Characterization of lead lanthanum titanate thin films grown on fused quartz using MOCVD" *Thin Solid Films*, **289**: 59, 1996.
68. PARIS, E.C. Estudo de pós cerâmicos de PbTiO_3 utilizando-se o método dos precursores poliméricos. 2000. 88f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2000.
69. WOOD, D. L. & TAUC, J. "Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors". *Phys. Rev. B*, **5**: 3144, 1972.
70. URBACH, F. "The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids". *Phys. Rev.* **92**: 1324, 1953.
71. KORZHIK, M. V.; PAVLENKO, V. B.; TIMOSCHENKO, T. N.; KATCHANOV, V. A.; SINGOVSKII, A. V.; ANNENKOV, A. N.; LIGUN, V. A.; SOLSKII, I. M. & PEIGNEUX, J. P. "Spectroscopy and origin of radiation centers and scintillation in PbWO_4 single crystals". *Phys. Status Solid A-Appl. Res.*, **154**: 779, 1996.
72. LEONELLI, R. & BREBNER, J. L. "Time-Resolved Spectroscopy of the Visible Emission Band in Strontium-Titanate". *Phys. Rev. B*, **33**: 8649, 1986.
73. CAPIZZI, M. & FROVA, A. "Optical gap of strontium titanate (deviation from Urbach tail behavior)". *Phys. Rev. Lett.*, **25**: 1298, 1970.

74. PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; DE LAZARO, S. R.; MAGNANI, R.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M. & LANCIOTTI, F. "Theoretical and experimental study on the photoluminescence in BaTiO₃ amorphous thin films prepared by the chemical route". *J. Lumin.*, **104**: 175, 2003.
75. FARGES, F.; BROWN Jr., G. E. & REHR, J. J. "Coordination chemistry of Ti(IV) in silicate glasses and melts .1. XAFS study of titanium coordination in oxide model compounds". *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**: 3023, 1996.
76. WAYCHUNAS, G. A. "Synchrotron radiation Xanes spectroscopy of Ti in minerals - effects of Ti bonding distances, Ti valence, and site geometry on absorption-edge structure". *Am. Mineral.* **72**: 89, 1987.
77. ITIÉ, J.P.; COUZINET, B.; DHAUSSY, A.C.; FLANK, A.M.; JAOUEN, N.; LAGARDE, P. & POLIAN, A. "X-Ray absorption spectroscopy on titanate perovskites at the Ti K edge." *High Pres. Res.*, **26**: 325, 2006.
78. GRUNES, L. A. "Study of the k edges of 3d transition-metals in pure and oxide form by x-ray-absorption spectroscopy". *Phys. Rev. B*, **27**:2111, 1983.
79. VEDRINSKII, R. V., KRAIZMAN, V. L., NOVAKOVICH, A. A., DEMEKHIN, P. V., & URAZHDIN, S. V. "Pre-edge fine structure of the 3D atom K X-ray absorption spectra and quantitative atomic structure determinations for ferroelectric perovskite structure crystals". *J. Phys.- Condens. Matter* **10**: 9561, 1998.
80. PONTES, F. M.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; LEE, E. J. H.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; CAMPOS, C. E. M.; LANCIOTTI, F.; MASTELARO, V. & PINHEIRO, C. D. "Photoluminescence at room temperature in amorphous SrTiO₃ thin films obtained by chemical solution deposition". *Mater. Chem. Phys.*, **77**: 598, 2003.
81. ZHANG, W. F.; YIN, Z. & ZHANG, M. S. "Study of photoluminescence and electronic states in nanophase strontium titanate". *Appl. Phys. A*, **70**: 93, 2000.

82. PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; MAGNANI, R.; VARELA, J. A.; PIZANNI, P. S.; BOSCHI, T. M. & LANCIOTTI, F. "The role of defect states in the creation of photoluminescence in SrTiO₃". *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process*, **77**: 81, 2003.
83. BHAT, N. A., SANGUNNI, K. S. & RAO, K. "A Fourier-transform photoluminescence study of radiative recombination mechanism in chalcogenide glasses". *J. Non-Cryst. Solids*, **319**: 192, 2003.
84. MACKE, A. J. H., "Investigations on luminescence of titanium-activated stannates and zirconates". *J. Solid State Chem.*, **18**: 337 1976.