

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS DE  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$  E  
 $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$**

**VIVIANE CRISTINA ALBARICI \***

**Dissertação apresentada como  
parte dos requisitos para  
obtenção do título de MESTRE EM  
QUÍMICA (área de concentração:  
FÍSICO-QUÍMICA)**

**Orientador: Prof. Dr. Edson Roberto Leite**

**\* Bolsista CNPq**

**São Carlos – SP**

**2004**

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

A327sc

Albarici, Viviane Cristina.

Síntese e caracterização de pós de  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$  e  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  /  
Viviane Cristina Albarici. -- São Carlos : UFSCar, 2004.  
80 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2004.

1. Semicondutores. 2. Método de Pechini. 3.  
Luminescência. 4. Pó de cerâmica - síntese. I. Título.

CDD: 541.377(20<sup>a</sup>)

***"Não receie crescer devagar, só tenha medo de permanecer imóvel."***

***(ditado chinês)***

***"Ninguém ignora tudo, ninguém sabe tudo. Por isso, aprendemos sempre."***

***(Paulo Freire)***

***Dedico este trabalho aos meus pais e irmãos  
pelo carinho, apoio, compreensão e  
incentivo.***

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus.

A minha família pelo apoio.

À minha irmã Tatiane (Tatinha) pelas conversas e por me apoiar e incentivar sempre.

Ao Giovanni pela amizade e companheirismo.

Ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite pela orientação e confiança.

Ao Prof. Dr. Elson Longo pelo incentivo, idéias e contribuições.

À Dra. Márcia T. Escote (Marcinha), por tudo que me ensinou, pelas idéias e sugestões e também pela paciência e amizade.

À Dra. Emmanuelle Orhan (Manu), pelos cálculos teóricos, pelas, sugestões e pela paciência e amizade.

Ao Prof. Dr Paulo S. Pizani, Marco A. C. Machado do DF/UFSCar, pelas medidas de luminescência.

À Prof Dra Marian R. Davolos (IQ/UNESP-Araraquara) por permitir as medidas de luminescência em seu laboratório, e à Socorro e ao Jomar por realizar as medidas e pelas idéias.

À Grá, Gri e Chandele, pelos projetos desenvolvidos e por tudo que aprendi com essa convivência.

Aos amigos Glaucio, Karina e Tati pela amizade de sempre e pelo incentivo.

À Dani, Ismael, Sr. João, Madalena, Michelle e Rori, por toda ajuda.

Ao Fibs e ao Sérgio Cava pelo que aprendi desde a minha entrada no LIEC.

Aos demais amigos do grupo LIEC, onde nunca me faltou companhia, ajuda, apoio e incentivo.

Aos amigos da química 98 pela amizade, pelas conversas e convivência.

Ao corpo docente, discente, técnico e administrativo do Departamento de Química da UFSCar.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

## SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO .....	1
1.1–Coordenação dos centros de Ti em titanatos.....	2
1.2 – Estruturas cristalinas.....	3
1.2.1 – $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ .....	3
1.2.2 – $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ .....	4
1.3 – Métodos de Síntese.....	6
1.3.1 – Método Pechini (MP).....	7
1.3.2 – Método de polimerização de complexos (MPC).....	8
1.4 – Luminescência.....	10
1.7 – Objetivos do Trabalho .....	15
2 – MATERIAIS E MÉTODOS .....	16
2.1 – Preparação dos Pós de $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ e $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ .....	16
2.2 – Técnicas de caracterização.....	18
2.2.1 – Espectroscopia Raman.....	18
2.2.2 – Análise Térmica.....	19
2.2.3 – Difração de Raios X .....	19
2.2.4 – O método de Rietveld (MR).....	20
2.2.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	22
2.2.6 – Espectroscopia na região do Infravermelho.....	23
2.2.7 – Medidas de Fotoluminescência.....	23
2.2.8 – Cálculos Mecânico-Quânticos.....	24
2.2.8.1 – Viena Ab Initio Simulation Package (VASP).....	24
2.3.8.2 – Crystal98.....	25

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	26
3.1 – Espectroscopia Raman das resinas.....	26
3.2 – Caracterização Estrutural.....	27
3.2.1 – Pós de $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ .....	27
3.2.2 – Pós de $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ .....	40
3.3 – Medidas de Luminescência.....	55
3.3.1 – Pós de $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ .....	55
3.3.2 – Pós de $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ .....	58
3.4.2 – Cálculos Mecânico-Quânticos.....	61
3.4.1 – $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ .....	61
3.4.1 – $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ .....	67
4 – CONCLUSÕES .....	71
5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	73
6 – ANEXO .....	79



**LISTA DE ABREVIATURAS**

AC	Ácido cítrico
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
DOS	Densidades de Estados
DRX	Difratometria de raios X
DTA	Análise termodiferencial
EG	Etilenoglicol
LTS	$\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MR	Método de Rietveld
NTS	$\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$
PL	Fotoluminescência
TEOS	Tetra-etil-ortosilicato
TG	Termogravimetria
VASP	Vienna ab initio Simulation Package

**LISTA DE TABELAS**

TABELA 2.1 – Códigos das amostras sintetizadas.....	16
TABELA 2.2 – Volume da célula unitária e parâmetros de rede.....	24
TABELA 2.3 – Posições atômicas.....	24
TABELA 3.1 – Coeficientes de confiabilidade refinamentos para as amostras LTS1 e LTS2.....	33
TABELA 3.2 – Proporções das fases encontradas nas amostras de LTS1 e LTS2.....	33
TABELA 3.3 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária.....	34
TABELA 3.4 – Posições atômicas.....	34
TABELA 3.5 – Distâncias de ligação.....	35
TABELA 3.6 – Parâmetros de distorção.....	35
TABELA 3.7 – Valência do Ti nas amostras de LTS.....	36
TABELA 3.8 – Ocupações e posições dos átomos da célula unitária.....	44
TABELA 3.9 – Indicadores dos refinamentos para as amostras LTS1 e LTS2.....	46
TABELA 3.10 – Proporções das fases encontradas nas amostras de NTS1 e NTS2.....	47
TABELA 3.11 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária.....	47
TABELA 3.12 – Posições atômicas.....	48

TABELA 3.13 – Distâncias de ligação.....	49
TABELA 3.14 – Parâmetros de distorção.....	49
TABELA 3.15 – Valência do Ti nas amostras de NTS.....	50

**LISTA DE FIGURAS**

FIGURA 1.1 – Estrutura cristalina do $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ .....	4
FIGURA 1.2 – Estrutura Cristalina do $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ .....	5
FIGURA 1.3 – Reação de esterificação entre AC e EG.....	8
FIGURA 1.4 – Esquema genérico da obtenção de materiais via MPC.....	9
FIGURA 1.5 – Esquema genérico do processo de luminescência.....	11
FIGURA 2.1 – Fluxograma da rota sintética 1.....	17
FIGURA 2.2 – Fluxograma da rota sintética 2.....	17
FIGURA 3.1 – Espectro Raman para (a) AC; (b) EG; (c) AC+EG; (d) Resina polimérica LTS1; (e) Resina polimérica NTS1.....	26
FIGURA 3.2 – Difrátogramas de raios X para as amostras de LTS1, tratados termicamente em diferentes temperaturas, em que *= $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ , T= $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , S= $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ e R= $\text{TiO}_2$ rutilo.....	28

- FIGURA 3.3 – Difractogramas de raios X para as amostras de LTS2, tratados termicamente em diferentes temperaturas, onde \*=  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ , T=  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , S=  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  e R= $\text{TiO}_2$  rutilo..... 28
- FIGURA 3.4 – Resultados de análises térmicas (TG/DSC) para os carvões de: (a) LTS1.e (b) LTS2..... 29
- FIGURA 3.5 – Difractogramas de raios X para as amostras de LTS1, tratados termicamente em diferentes temperaturas, onde S=.  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  e R= $\text{TiO}_2$  rutilo..... 30
- FIGURA 3.6 – Difractogramas de raios X para as amostras de LTS2, tratados termicamente em diferentes temperaturas, onde S=.  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  e R  $\text{TiO}_2$  rutilo..... 31
- FIGURA 3.7 – Difractograma observado e calculado por refinamento de Rietveld do pó de LTS1, onde LTS indica a fase de  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ , R os picos da fase de  $\text{TiO}_2$  rutilo, S os picos da fase de  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  e as setas os picos das fases não identificadas..... 32
- FIGURA 3.8 – Difractograma observado e calculado por refinamento de Rietveld do pó de LTS2, onde LTS indica a fase de  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ , R os picos da fase de  $\text{TiO}_2$  rutilo, e as setas os picos das fases não identificadas..... 32
- FIGURA 3.9 – Espectro Raman obtidos para as amostras de LTS1 calcinadas em diferentes temperaturas..... 37
- FIGURA 3.10 – Espectro Raman obtidos para as amostras de LTS2 calcinadas em diferentes temperaturas..... 37
- FIGURA 3.11 – Imagens de MEV das amostras (a) LTS2 500°C com aumento

de 20000 vezes; (b) LTS2 600°C com aumento de 10000 vezes; (c) LTS2 700°C com aumento de 5000 vezes; (d) LTS2 870°C com aumento de 10000 vezes; (e) LTS2 870°C com aumento de 20000 vezes..... 39

FIGURA 3.12 – Difratoformas de raios X para as amostras de NTS1, tratados termicamente em diferentes temperaturas, onde \*=  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ , T=  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ..... 41

FIGURA 3.13 – Difratoformas de raios X para as amostras de NTS2, tratados termicamente em diferentes temperaturas, onde \*=  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ , T=  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ..... 41

FIGURA 3.14 – Resultados de análises térmicas (TG/DSC) para os carvões de (a) NTS1.e (b) NTS2..... 42

FIGURA 3.15 – Difratoformas de raios X para as amostras de NTS1, em diferentes tratamentos térmicos..... 43

FIGURA 3.16 – Difratoformas de raios X para as amostras de NTS2, em diferentes tratamentos térmicos..... 43

FIGURA 3.17 – Difratoforma observado e calculado por refinamento de Rietveld do pó de NTS1, onde NTS indica a fase de  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ , T os picos da fase de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  e as setas os picos das fases não identificadas..... 45

FIGURA 3.18 – Difratoforma observado e calculado por refinamento de Rietveld do pó de NTS2, onde NTS indica a fase de  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ , T os picos da fase de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  e as setas os picos das fases não identificadas..... 46

FIGURA 3.19 – Espectros na região do infravermelho obtidos para as amostras NTS1 e NTS2 calcinadas a 870°C por 24 horas.....	51
FIGURA 3.20 – Espectro Raman obtidos para as amostras de NTS1 calcinadas em diferentes temperaturas.....	52
FIGURA 3.21 – Espectro Raman obtidos para as amostras de NTS2 calcinadas em diferentes temperaturas.....	52
FIGURA 3.22 – Imagens de MEV das amostras (a) NTS2 600°C com aumento de 20000 vezes; (b) NTS2 700°C com aumento de 20000 vezes; (c) NTS2 870°C com aumento de 15000 vezes; (d) NTS1 870°C com aumento de 30000 vezes.....	55
FIGURA 3.23 – Espectros de luminescência referentes aos pós calcinados a 500, 600 e 700°C por 4 horas, e 870°C por 24 horas das amostras de LTS2 ( $\lambda_{exc}=250nm$ ).....	56
FIGURA 3.24 – Espectros de fotoluminescência referentes aos pós calcinados a 500, 600 e 700°C por 4 horas, e 870°C por 24 horas das amostras de LTS1( $\lambda_{exc}=488nm$ ).....	56
FIGURA 3.25 – Espectros de luminescência referentes aos pós calcinados a 500, 600 e 700°C por 4 horas 870°C por 24 horas das amostras de LTS2 ( $\lambda_{exc}=488nm$ ).....	57
FIGURA 3.26 – Espectros de luminescência referentes aos pós calcinados a 500, 600 e 700°C por 4 horas, e 870°C por 24 horas das amostras de NTS2 ( $\lambda_{exc}=250nm$ ).....	58
FIGURA 3.27 – Espectros de fotoluminescência referentes aos pós calcinados a 600 e 700°C por 4 horas,e 850°C por 24 horas das amostras de NTS1( $\lambda_{exc}=488nm$ ).....	59

FIGURA 3.28 – Espectros de fotoluminescência referentes aos pós calcinados a 600 e 700°C por 4 horas, e 850°C por 24 horas das amostras de NTS1( $\lambda_{exc}=488nm$ ).....	60
FIGURA 3.29 – Esquema para os centros de Ti do LTS cristalino e desordenado.....	62
FIGURA 3.30 – Estrutura de bandas para o modelo (a) cristalino e (b) desordenado.....	64
FIGURA 3.31 – DOS total projetado sobre os átomos do LTS (a) cristalino e (b) desordenado. Onde GC é o “gap” de energia do modelo cristalino e GD do desordenado.....	65
FIGURA 3.32 – DOS projetado sobre os oxigênios do LTS (a) cristalino e (b) desordenado.....	66
FIGURA 3.33 – Densidade de cargas para o LTS cristalino com deslocamento progressivo até o modelo desordenado.....	67
FIGURA 3.34 – Gráfico do “gap” de energia pela distância de ligação Ti-O <sub>2</sub> .....	67
FIGURA 3.35 – Esquema para os centros de Ti <sub>1</sub> do NTS cristalino e desordenado.....	68
FIGURA 3.36 – Estrutura de bandas para o modelo (a) cristalino e (b) desordenado.....	69
FIGURA 3.37 – DOS total projetado sobre os átomos do NTS (a) cristalino e (b) desordenado. Onde GC é o “gap” de energia do modelo cristalino e GD do desordenado.....	70



## RESUMO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS DE  $\text{Li}_2\text{TiOSiO}_4$  E  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ . Este trabalho apresenta um estudo sistemático sobre a síntese e caracterização de  $\text{Li}_2\text{TiOSiO}_4$  e de  $\text{Na}_2\text{TiOSiO}_4$ . Foram estudadas as propriedades estruturais, morfológicas e luminescentes dos pós por intermédio de difração de raios X, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura. Estes materiais possuem em suas estruturas cristalinas centros de titânio pentacoordenados. As amostras foram produzidas por intermédio de duas rotas sintéticas distintas baseadas em métodos tipo Pechini. Foram realizados diferentes tratamentos térmicos obtendo-se materiais cristalinos e desordenados. As resinas poliméricas obtidas foram submetidas à espectroscopia Raman visando-se verificar a influencia das diferentes rotas utilizadas, na síntese dos pós. Estes materiais foram analisados por difração de raios X, espectroscopia Raman, possibilitando assim o estudo da evolução das fases bem como a desordem estrutural das amostras. Foram realizados refinamentos pelo método de Rietveld nos difratogramas das amostras cristalinas. A morfologia das amostras foi examinada por microscopia eletrônica de varredura. Após as caracterizações estruturais, foram estudadas as propriedades luminescentes das amostras. Estes estudos foram realizados utilizando-se dois comprimentos de onda de excitação distintos de sendo estes de 250nm e 488nm. Os resultados obtidos mostraram que as amostras de  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$  não apresentaram propriedades luminescentes quando utilizado comprimento de onda de excitação de 250nm e apresentaram luminescência com excitação de 488nm quando desordenados. Já as amostras de  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  apresentam luminescência com excitação de 250nm mas não apresentaram esta propriedade quando excitados com 488nm. Para a melhor compreensão a respeito das propriedades luminescentes do  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$  e do  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  suas estruturas eletrônicas foram investigadas pôr estudos mecânico-quânticos. Esta investigação possibilitou a obtenção de informações a respeito dos efeitos das deformações nas estruturas cristalinas e nas propriedades físicas destes compostos. Os resultados obtidos sugerem que a propriedade luminescente pode ocorrer por diferentes mecanismos e estes são dependentes da estrutura cristalina e do comprimento de onda de excitação.

## ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POWDERS OF  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$  AND  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ . This work presents a systematic study of the synthesis and characterization of  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$  and  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  compounds. We studied their structural, morphologic and luminescent properties using X ray diffraction, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy. These materials have in their crystalline structures centers of pentacoordinated titanium. The samples were produced through two different synthetic routes, both based on Pechini method. Different heat treatments were applied in order to obtain crystalline and disordered materials. The polymeric resins obtained were submitted to Raman spectroscopy, to verify their influence on the different routes used in the powders preparation. These materials were analyzed by X ray diffraction and Raman spectroscopy, to study the thermal evolution of the phases, as well as the structural disorder of the samples. Rietveld refinement were performed on the diffraction patterns of the crystalline samples. The morphology of the samples was investigated by scanning electron microscopy. After structural characterization, luminescent properties of the synthesized powders were studied. These studies were realized using excitation wavelengths of 250 and 488nm. The obtained results showed that  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$  did not present luminescent properties when the excitement wavelength was 250nm but they did when disordered and excited by the 488nm line. On the other hand  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  samples presented luminescence with excitement of 250nm although didn't present this property when excited with 488nm. For a better understanding of the luminescent properties in the  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$  and  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  compounds, their electronic structures were investigated by quantum-mechanical studies. This investigation allowed us obtain information about the effects of deformations in the crystalline structure and in the physical properties of these compounds. The obtained results suggest that the luminescent properties can occur by different mechanisms and thus depend on the crystalline structure and the excitement wavelength.

## CAPÍTULO 1

### Introdução

Nos últimos anos houve um grande avanço nos estudos relacionados a materiais cerâmicos avançados ou de alta tecnologia. Estes materiais apresentam aplicações nas mais diversas áreas como eletrônica, médica, aeroespacial, automotiva entre outras. Para cada tipo de aplicação, há necessidade de características estruturais (tanto microestruturais quanto estruturas cristalinas) únicas. O controle de parâmetros como pureza, homogeneidade, composição, e distribuição do tamanho de partículas torna-se então fundamental para a síntese destes materiais[1]. Neste contexto vários trabalhos têm sido feitos para o desenvolvimento de novas rotas sintéticas na tentativa de atingir as características requeridas. Entre estes, os métodos químicos baseados na rota proposta por Pechini[2] têm se mostrado eficientes na obtenção de pós com características controladas, utilizando-se rotas de síntese relativamente simples. Além disso, muitos materiais de difícil obtenção ou propriedades deficientes foram sintetizados com a utilização destes métodos[3]. Em particular, estudos realizados acerca da família de compostos de fórmula geral  $A_2TiBO_5$  ( $A=Li,Na$  e  $B=Si,Ge$ ) revelam as dificuldades na obtenção de amostras por métodos convencionais, que permitem a obtenção de compostos com fase única.

Além disso, o desenvolvimento de materiais semicondutores com propriedades óticas como a fotoluminescência (PL), a eletroluminescência, ou propriedades óticas não lineares é de grande interesse científico e tecnológico constituindo-se assim uma linha de investigação atual de grande interesse[4]. Deste modo, a descoberta de luminescência a temperatura ambiente em materiais de fórmula geral  $A_2TiOBO_4$  ( $A=Li,Na$  e  $B=Si,Ge$ ) torna os compostos desta família interessante de serem estudados[5]. Estes compostos possuem em suas estruturas cristalinas centros de titânio pentacoordenados, esta estrutura é reportada na literatura como responsável pelas propriedades luminescentes.

Neste trabalho serão estudados os titanossilicatos de lítio e sódio. Para uma melhor compreensão do trabalho proposto a seguir serão descritos detalhadamente algumas propriedades consideradas relevantes destes titanossilicatos . Estas serão apresentadas em tópicos específicos, dispostos da

seguinte forma: coordenação dos centros de titânio em titanatos, estruturas cristalinas do  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$  e  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ , métodos de síntese e luminescência. Por fim, serão descritos os principais objetivos deste trabalho.

## 1.1 - Coordenação dos centros de Ti em titanatos

Visto que estudos recentes mostram que a variação na coordenação do titânio pode levar a mudanças nas propriedades físicas tanto dos compostos cristalinos quanto de vidros[6-8], a compreensão acerca deste assunto torna-se essencial para o estudo destes tipos de compostos. Um exemplo recente é o titanato de chumbo que quando cristalino apresenta centros de Ti hexacoordenados em sua estrutura e exibem propriedade fotoluminescente em baixas temperaturas. Quando estes são obtidos com certa desordem, além de centros de Ti hexacoordenados, passam a existir também centros pentacoordenados, o que acredita-se estar relacionado às propriedades fotoluminescentes destes materiais à temperatura ambiente.

A coordenação do titânio em titanatos, isto é, o número de átomos de oxigênio mais próximos deste íon é normalmente 4 ou 6 em arranjos tetraédrico e octaédrico respectivamente, sendo o último mais comum neste tipo de composto. Em 1960, foi reportado o primeiro titanato com centros de Ti pentacoordenados, sendo este composto o  $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ [9]. A seguir, serão apresentados alguns exemplos de compostos de titânio tetra, penta e hexacoordenados.

O ortotitanato de bário ( $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ ) é um dos raros compostos como tetraedro de titânio  $\text{TiO}_4$  e que apresenta duas variedades alotrópicas uma é o  $\beta$ - $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  e a outra o  $\alpha'$ - $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  ambas tetracoordenadas. Outro exemplo de composto desta família é o  $\text{Na}_4\text{TiO}_4$ . É interessante observar que para estes exemplos citados, a coordenação do titânio foi verificado por intermédio de análises EXAFS[7]. Os compostos tipo  $\text{ATiO}_3$ , que pertencem à família das perovisquitais, possuem o titânio hexacoordenado em suas estruturas cristalinas. São exemplos o  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  e outros[10-18]. Há também a bentonita ( $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ ) e o  $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$  com centros octaédricos de Ti entre outros[7,8]. O  $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$  foi o primeiro composto de Ti pentacoordenado a ser reportado na literatura em 1960 por Anderson e Wadsley [9]. As estruturas cristalinas da fresnoita ( $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ )[19], do

$\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ , do  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ [20] e do  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ [21] descritas na literatura, também sugerem a presença de centros de titânio  $\text{TiO}_5$  com geometria de pirâmide de base quadrada.

## 1.2 - Estruturas cristalinas

No estado sólido os materiais podem se apresentar sob forma cristalina ou amorfa. No primeiro caso a estrutura apresenta em arranjo geométrico no qual todos os átomos ou íons arranjam-se ordenadamente no espaço, obedecendo a um padrão repetitivo e sistemático nas três dimensões. No caso de materiais amorfos há uma ausência de periodicidade, e assim sendo a estrutura não pode ser reduzida a uma menor repetição elementar. A caracterização desta periodicidade nos dá a descrição da estrutura cristalina.

O titanossilicatos de lítio e sódio são materiais de fórmula geral  $\text{A}_2\text{TiBO}_5$  (A=Li,Na e B=Si,Ge) que quando cristalinos possuem em sua estrutura uma rede tridimensional de pirâmides de base quadrada de  $\text{TiO}_5$  (ou octaedros distorcidos de  $\text{TiO}_6$ ) e tetraedros de  $\text{SiO}_4$ . Esta estrutura confere a estes materiais propriedades óticas não lineares[5,20,21]. A seguir as estruturas cristalinas destes materiais serão apresentadas com maiores detalhes e para uma melhor compreensão inicialmente será descrita a estrutura cristalina do composto de  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$  e, em seguida, a estrutura do composto de  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ .

### 1.2.1 - $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$

O composto  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$  cristaliza-se em uma estrutura tetragonal pertencente ao grupo espacial  $P/4nmm$ . Para um melhor entendimento e visualização, esta estrutura está representada na Figura 1.1.

A estrutura cristalina do  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$  é composta por cadeias lineares de octaedros de  $\text{TiO}_6$  distorcidos, com uma distancia de ligação Ti-O2 curta da ordem de 1,7 Å e uma mais longa nos vértices. Estes octaedros se ligam pelos vértices formando cadeias lineares paralelas ao plano(100), sendo que estas cadeias são ligadas por tetraedros de  $\text{SiO}_4$ . Nesta estrutura, os oxigênios denominados O2

(representados em rosa na Figura 1.1) são ligados exclusivamente aos átomos de titânio. Por outro lado, os oxigênios denominados O1 (representados na cor vermelha na Figura abaixo), formam a base dos octaedros e, também, fazem parte dos tetraedros de  $\text{SiO}_4$ . As camadas dos ânions  $[\text{TiSiO}_5]^{2-}$  são ligadas por planos de cátions  $\text{Li}^+$ . Os átomos de lítio pertencem a sítios octaédricos.

A presença dos centros de Ti pentacoordenados neste tipo de material é relacionada às propriedades óticas não lineares apresentadas por estes compostos. Assim sendo, a determinação da estrutura cristalina é de fundamental importância para o estudo destes materiais.

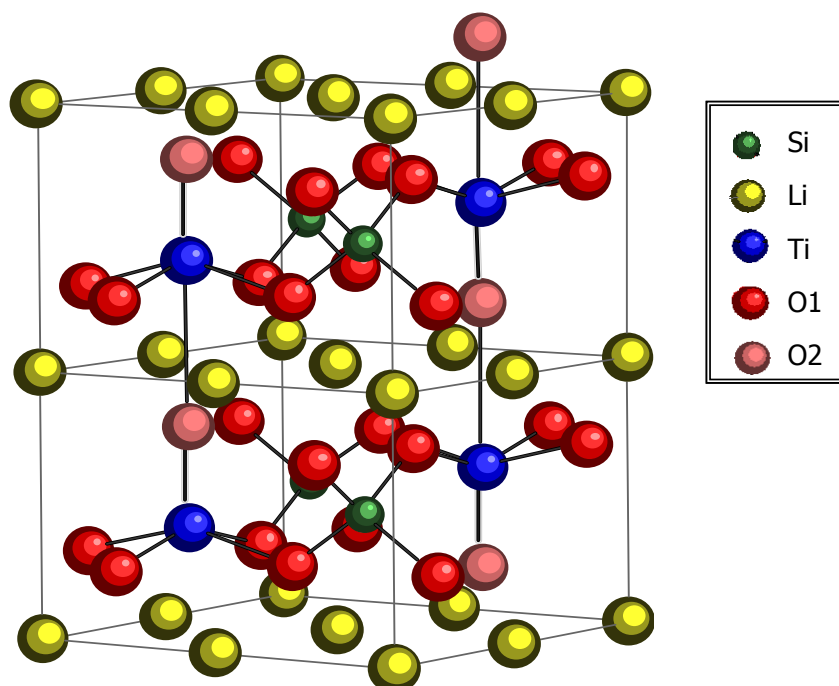


FIGURA 1.1 - Estrutura cristalina do  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ .

### 1.2.2- $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$

O  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  apresenta trimorfismo e pode ser obtido em sua fase tetragonal em altas temperaturas (acima de  $850^\circ\text{C}$ ) representada como HT- $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ , em sua fase ortorrômbica formada em baixas temperaturas (em torno de  $850^\circ\text{C}$ ) representada como LT- $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ , e a chamada natisita que pode ser obtida

sob condições hidrotermais. Isto caracteriza uma diferença entre o  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  e o  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$  já que o último cristaliza em uma única estrutura, descrita anteriormente.

O  $\text{LT-Na}_2\text{TiSiO}_5$  cristaliza-se em uma estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial  $Pmc2_1$ [21]. É importante observar que a estrutura cristalina do  $\text{A}_2\text{TiSiO}_5$  depende da densidade eletrônica do íon A introduzido neste sistema. Visto que com a inserção do lítio a estrutura cristalizada é tetragonal e para o sódio esta é ortorrômbica. Um esquema da estrutura cristalina do  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  está representado na Figura 1.2.

Nesta estrutura cristalina temos dois tipos de cadeias de  $\text{TiO}_6$ : a cadeia 1, que é formada pelo Ti1, e a cadeia 2, a qual é constituída pelo Ti2 como indicado na Figura 1.2. Ambas as cadeias possuem geometria octaédrica distorcida, nas quais temos uma distância de ligação Ti-O curta e outra mais longa nos vértices dos octaedros, além das quatro ligações das bases, que não apresentam todos comprimentos iguais. Estes dois tipos de  $\text{TiO}_6$  são ligados exclusivamente por tetraedros de  $\text{SiO}_4$ .

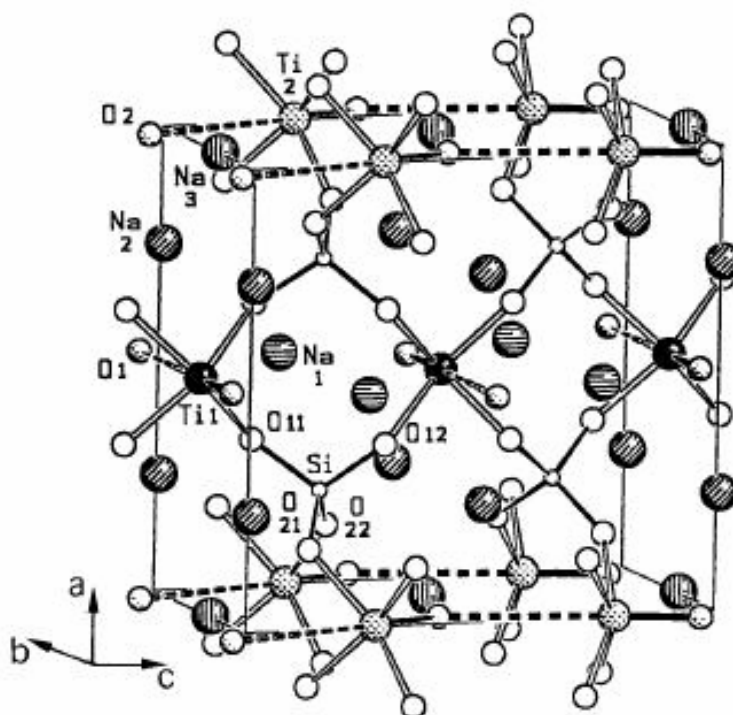


FIGURA 1.2 - Estrutura Cristalina do  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ [21].

Tanto no caso da cadeia 1 quanto na 2, os octaedros de  $\text{TiO}_6$  são interligados pelos vértices, neste caso, as ligações curtas e longas são alternadas. O

O1 e o O2 são ligados exclusivamente aos Ti1 e Ti2, respectivamente. Já os oxigênios denominados O11, O12, O21 e O22, além de estarem ligados aos titânios, também fazem parte dos tetraédros de  $\text{SiO}_4$ .

As distintas cadeias de  $\text{TiO}_6$  possuem diferenças quanto à orientação. Isto porque os sítios formados pelos Ti1 seguem paralelos à direção [010]. Enquanto que os sítios formados pelo Ti2 são paralelos à direção [001] e os octaedros distorcidos são rotacionados em sentidos opostos, aproximadamente  $20^\circ$  ao redor da direção [100]. Os átomos de Na encontram-se em sítios octaédricos, sendo que os sítios dos átomos denominados Na1 são menos distorcidos que o sítio do Na2 e do Na3.

A estrutura cristalina acima descrita, é considerada como representante de um novo tipo de rede tridimensional apresentada por compostos do tipo  $\text{A}_2\text{TiBO}_5$ . A presença dos centros de Ti pentacoordenados neste tipo de material também é associada a propriedades óticas não lineares apresentadas pelo composto, assim sendo ao estudar este tipo de material é essencial que se faça um estudo detalhado de sua estrutura cristalina.

### 1.3 - Métodos de síntese

Os materiais cerâmicos de alta tecnologia produzidos atualmente podem apresentar características únicas como propriedades dielétricas, eletromagnéticas, óticas entre outras ou podem possuir propriedades químicas superiores, sendo então usados como catalisadores ou sensores, entre outras aplicações. Estas propriedades podem sofrer influências segundo suas características originais e assim sendo é importante o desenvolvimento de rotas que possibilitem a obtenção de materiais com propriedades controladas [22].

Neste sentido, a obtenção destes materiais por intermédio de reação no estado sólido leva geralmente a obtenção de compostos intermediários indesejáveis e com desvios de estequiometria em escala microscópica. A busca por rotas que substituíssem o método convencional de mistura de óxidos possibilitou o desenvolvimento das chamadas rotas químicas as quais incluem principalmente o processo sol-gel, a co-precipitação, a síntese hidrotermal e os processamentos tipo Pechini [3].



Entre estes os métodos baseados no método proposto por Pechini[2] têm se mostrado eficientes para a obtenção de vários titanatos [17,18,23-26] e também para a obtenção de materiais contendo  $\text{SiO}_2$ [27,28]. De modo geral, estes métodos apresentam algumas vantagens frente aos métodos convencionais como: preparar materiais com alta homogeneidade química; utilização de reagentes de baixo custo; obtenção de materiais com temperaturas relativamente baixas por tempos pequenos. É interessante observar que os pós de  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$  e  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  reportados na literatura são obtidos pelo método convencional de mistura de óxidos[5,20,21,29-32], por síntese hidrotermal[33,34] ou também via hidrólise[35]. No entanto não foram encontrados materiais deste tipo obtidos por métodos tipo Pechini, o que justifica o estudo da síntese dos mesmos por intermédio deste tipo de rota. Nas seções seguintes serão descritos com maiores detalhes o método Pechini original bem como uma de suas variações denominado método de polimerização de complexos.

### 1.3.1-Método Pechini (MP)

O método dos precursores poliméricos foi proposto por Pechini em 1967, para a obtenção de titanatos e niobatos de metais alcalino terrosos e de chumbo. Este método foi desenvolvido devido à dificuldade de obtenção de óxidos mistos de metais com boa homogeneidade química.

O procedimento proposto neste método baseia-se na síntese de um poliéster a partir de uma reação de condensação de um polialcool, geralmente etilenoglicol(EG), com um ácido carboxílico, como por exemplo ácido cítrico(AC). O esquema desta reação é apresentado na Figura 1.3. Os cátions metálicos são então solubilizados nesta matriz polimérica, segundo a estequiometria desejada. A idéia principal é reduzir as individualidades dos diferentes íons metálicos promovendo uma distribuição homogênea dos mesmos ao longo do polímero formado.

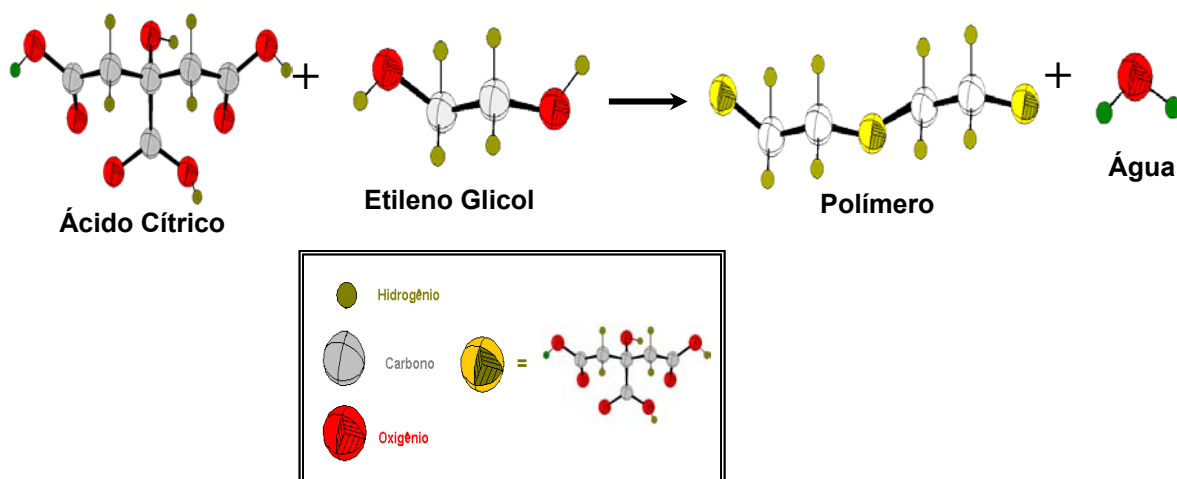


FIGURA 1.3 - Reação de esterificação entre AC e EG.

O termo precursores poliméricos advém da síntese de um polímero orgânico, seguida da solubilização dos cátions metálicos[3]. A resina intermediária obtida contendo os cátions metálicos é então queimada e a porção orgânica é removida, levando a uma composição selecionada dos óxidos quimicamente combinados[2].

Este método, no entanto, apresenta algumas limitações, devido à solubilidade dos cátions metálicos na matriz polimérica e, também, devido à reação de condensação entre AC e EG, que pode ocorrer em qualquer carboxila do AC sendo difícil a previsão dos processos como aumento da cadeia polimérica[36].

Desta maneira foram propostas algumas variações no MP com o intuito de adapta-lo a síntese de materiais com diferentes tipos de cátions. A primeira variação proposta foi a adição de água na resina, visando a melhor solubilidade dos cátions na solução. Entretanto, a transição sol-gel ocorre com a eliminação da água, possibilitando que haja precipitações durante esta transição já que alguns parâmetros como pH e concentração de cátions passam a variar com o tempo[37].

Com a finalidade de solucionar estas limitações descritas foram desenvolvidas variações deste método. Uma das variações do MP é o método que será descrito com maiores detalhes a seguir.

### 1.3.2- Método de polimerização de complexos (MPC)

O método de polimerização de complexos assim como MP[2], utiliza a polimerização “in situ”, ou seja esta ocorre no interior do próprio vaso reacional. No

entanto, a diferença entre estes métodos está na maneira de preparação da resina [36].

No MPC são preparados compostos de coordenação metálicos solúveis com AC, e só então, é adicionado o polialcool EG, que promove a polimerização dos complexos metálicos, o que caracteriza o nome dado ao método. O esquema ilustrado na Figura 1.4 representa a complexação dos íons metálicos, bem como a reação de esterificação entre o citrato e o polialcool, que ocorrem no MPC.

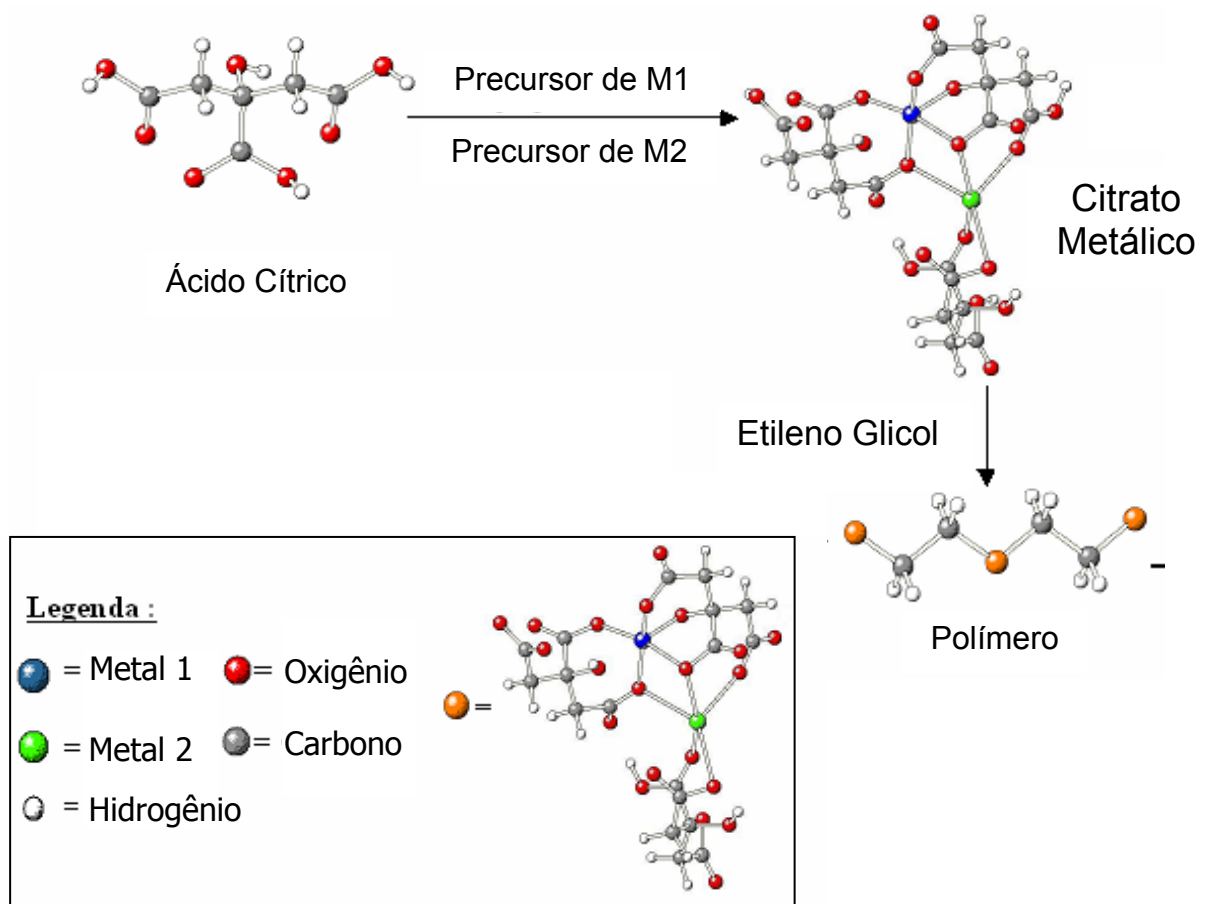


FIGURA 1.4 - Esquema genérico da obtenção de materiais via MPC.

As modificações acima mencionadas trouxeram benefícios inegáveis na síntese de materiais cerâmicos, tendo em vista que muitos íons metálicos formam soluções estáveis de compostos de coordenação com AC, o controle deste processo torna-se mais fácil. Isto reduz a possibilidade de precipitação e segregação durante a transição sol-gel[38]. Outro aspecto importante é que os complexos metálicos

formados podem ser imobilizados individualmente em uma rede poliéster, enquanto a estequiometria inicial é preservada durante a polimerização. A resina polimérica obtida contendo os cátions metálicos é então queimada e a porção orgânica é removida, levando a uma composição selecionada dos óxidos quimicamente combinados.

## 1.4 - Luminescência

A luminescência é a emissão de radiação óptica resultante da excitação dos átomos, moléculas, polímeros e cristais. A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente ocorre usualmente na região do visível, mas o mesmo pode ocorrer em outras regiões do espectro. Este fenômeno pode ser observado em substâncias sólidas, líquidas ou gasosas, sendo estas orgânicas ou inorgânicas [39].

A luminescência é classificada segundo o tipo de energia de excitação utilizada. No caso, a fotoluminescência é gerada pela radiação eletromagnética, a eletroluminescência usa descarga elétrica como energia de excitação, a termoluminescência é estimulada por aquecimento, a catodoluminescência é originada por elétrons de alta energia ou raios catódicos, a quimioluminescência que utiliza a energia de uma reação química e a triboluminescência que usa energia mecânica são alguns exemplos.

A fotoluminescência inclui tanto a fluorescência quanto a fosforescência. A diferença entre estas é que a emissão que ocorre durante o processo de excitação do material, é referida como fluorescência, enquanto a emissão que permanece após a remoção de excitação e que em alguns casos, pode ocorrer durante longos períodos é classificada como fosforescência. As transições de energia eletrônica responsáveis pela fluorescência não envolvem a mudança de spin eletrônico e, como consequência, esta tem tempo de vida curto, cessando quase que imediatamente ( $<10^{-5}$ s). Em contraste, uma mudança de spin eletrônico, acompanha as emissões fosforescentes, a qual faz a radiação durar por um tempo facilmente detectável após o término da irradiação, freqüentemente vários segundos ou mais.

Um material luminescente, quando ativado pela radiação, é promovido a um estado excitado e ao retornar para o estado fundamental por meio de um decaimento radiativo, emite radiação eletromagnética, o que gera a propriedade fotoluminescente. Este processo concorre com o decaimento não radiativo, no qual a energia do estado excitado é usada para excitar vibrações e assim gerar calor. O processo de luminescência para um material hipotético está esquematizado na Figura 1.5.

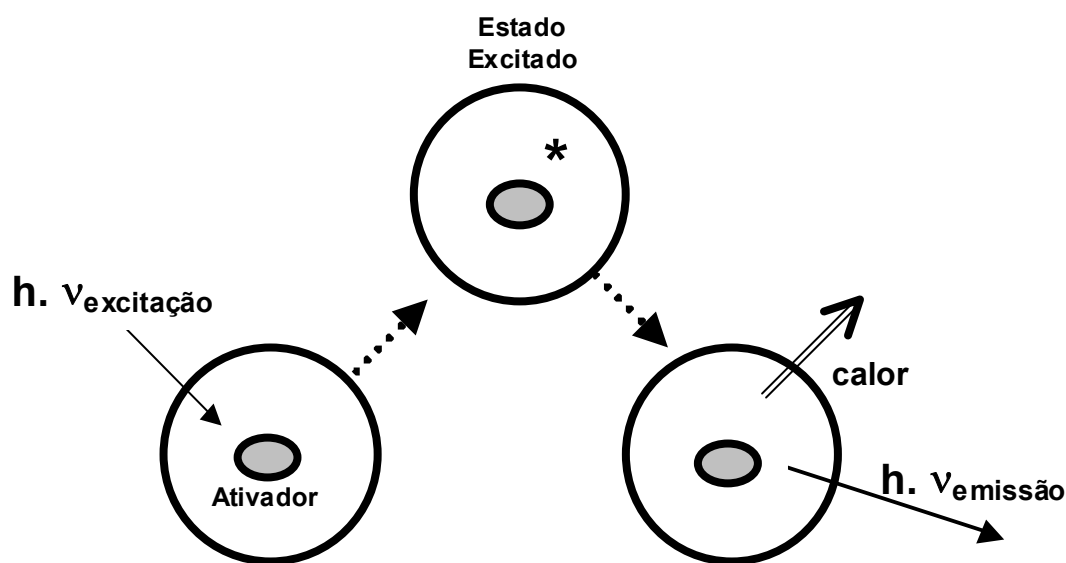


FIGURA 1.5 - Esquema genérico do processo de luminescência.

Deste modo, materiais luminescentes, que podem também ser chamados de fósforos, são sólidos que convertem determinados tipos de energia em radiação eletromagnética além de radiação térmica. Estes materiais são bastante conhecidos desde longo tempo e são exemplos o  $\text{MgWO}_4$ ,  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{CdWO}_4$ ,  $\text{ZnWO}_4$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{ZnS}:\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^3$  entre outros. Suas propriedades têm sido intensivamente estudadas, devido ao seu largo potencial de aplicações. Como, por exemplo, lâmpadas fluorescentes econômicas em energia, imagens médicas de raios X, tubo de televisão, tomógrafo computadorizado. Além disso, Radiações  $\alpha$  e  $\gamma$  podem ser detectados por materiais luminescentes, usualmente chamados cintiladores, os quais são usados em diagnósticos médicos, em aplicações industriais bem como em aplicações científicas [40].

A luminescência em sólidos inorgânicos, na maioria das vezes, envolve a presença de impurezas ou de defeitos estruturais, denominados ativadores. Estas imperfeições podem ser (de diversos tipos) atômicas e/ou moleculares, sendo que suas características dependem da natureza e da estrutura das mesmas, bem como dos estados eletrônicos do sólido. Estes estados eletrônicos estão relacionados com a estrutura de bandas do sólido devido a impurezas que estão envolvidos com as propriedades luminescentes.

Os sólidos semicondutores são caracterizados por apresentarem uma banda de valência preenchida e uma banda de condução vazia, separadas por um “gap” de energia. No caso, a luminescência está relacionada a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, o que promove buracos na banda de valência, antes completamente preenchida. A emissão de energia eletromagnética ocorre devido a recombinação do par elétron-buraco. Esta recombinação se dá devido à proximidade ou a presença de defeitos na estrutura cristalina[40]. No entanto, a origem do estudo sistemático de luminescência tornou-se um tópico polêmico, pois surgiram muitos modelos baseados nas observações específicas da microestrutura do material e da natureza espectroscópica do processo de emissão de luz.

Pizani et al.[41], estudaram pela primeira vez a fotoluminescência (FL) de titanatos do tipo  $ABO_3$  com estrutura desordenada como, por exemplo, o  $BaTiO_3$ , o  $SrTiO_3$  e o  $PbTiO_3$ . Estes materiais apresentaram uma banda larga de emissão fotoluminescente à temperatura ambiente que foi atribuída à desordem estrutural dos mesmos. Vale ressaltar que a luminescência destes materiais cristalinos já é bem conhecida, contudo esta propriedade é observada apenas em baixas temperaturas[5,42,43].

Leite et al.[44] desenvolveram semicondutores amorfos processados por métodos químicos e observaram intensa FL à temperatura ambiente em pós de  $PbTiO_3$ , onde dados experimentais de XANES (X-ray absorption near-edge structure spectroscopy) revelam a presença de dois centros de titânio. Um centro com unidades estruturais ( $TiO_6$  - octaedro) formadas quando o Ti coordena-se a seis oxigênios e o outro ( $TiO_5$  - pirâmide de base quadrada) quando o Ti encontra-se ligado a cinco oxigênios. Nestes compostos, aproximadamente 80% dos Ti encontram-se hexacoordenados e os demais pentacoordenados. Estudos por difração de raios X mostram que estes materiais semicondutores quando cristalinos

são formados por redes de  $\text{TiO}_6$  e não apresentam sinais de FL, indicando a forte correlação entre desordem estrutural e a propriedade fotoluminescente.

Por intermédio destes resultados foi designado que titanatos desordenados são formados por uma rede de Ti-O e a carga do cátion formador da rede pode ser compensada pela carga negativa do oxigênio não ligado (“non-bridging oxygen” NBO). Evidentemente, estes defeitos de cargas possibilitam diferentes estados de oxidação para o íon Ti ( $\text{Ti}^{+4}$  e  $\text{Ti}^{+3}$ ). Isto sugere fortemente que a fase desordenada, na qual estão presentes NBO (como principal defeito), possa ser a responsável pela FL apresentada por estes materiais. Pontes et al.[45] mostraram que um comportamento semelhante pode ser visto em filmes finos de  $\text{SrTiO}_3$  desordenados.

Os resultados acima mencionados em conjunto com mecanismos propostos em outros trabalhos [46-53], indicam que a FL está ligada essencialmente a dois fatores sendo eles: a existência de níveis energéticos localizados dentro do “gap” de energia e a coexistência de “clusters” de diferentes cargas, que resulta na polarização da estrutura cristalina e auxilia a criação de pares elétron-buraco.

É importante ressaltar que nestes estudos, a associação de cálculos teóricos e resultados experimentais foram fundamentais para a compreensão e o desenvolvimento dos mesmos. De fato, nas últimas décadas houve uma contribuição de modo decisivo para o desenvolvimento de métodos computacionais baseados na química quântica, que permite predizer de maneira quantitativa a estrutura e propriedades de moléculas de tamanho médio, aproximadamente 50 átomos em seu estado fundamental. Este desenvolvimento têm sido efetivo muitas vezes por fatores externos a química quântica como o desenvolvimento de computadores cada vez mais potentes, mas não se pode deixar de mencionar os avanços conseguidos graças à investigação que se têm feito tanto para melhorar a metodologia em química quântica existente como para gerar novos e melhores métodos de cálculos[53].

A partir de 1990, quando foi reportada FL em silício poroso a temperatura ambiente[54], o interesse nesta propriedade foi evidenciado. Desde então este fenômeno vem sendo investigado em materiais desordenados ou nanoestruturados[4]. Recentemente, foram reportados por Bouma e Blasse[5] estudos de titanatos desordenados, que apresentaram intensa emissão fotoluminescente na região do visível à temperatura ambiente. Estes autores

---

verificaram luminescência de titanatos cristalinos do tipo  $A_2TiBO_5$  ( $A=Li,Na$  e  $B=Si,Ge$ ) a temperatura ambiente ( $\lambda_{exc}=250nm$ ) e relacionaram a luminescência com as estruturas cristalinas destes compostos, onde estão presentes octaedros distorcidos de  $TiO_6$ .



## 1.5 - Objetivos do Trabalho

Baseado nos fatos descritos na introdução deste trabalho, pode-se evidenciar que os materiais  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$  e  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  citados na literatura apresentam fases adicionais quando sintetizados e que não foi reportada a obtenção destes via métodos químicos tipo Pechini. As estruturas cristalinas destes materiais parecem estar intimamente ligadas as propriedades luminescentes, entretanto estas foram estudadas apenas nas estruturas cristalinas dos mesmos. Além disso, a luminescência é um assunto que não está totalmente esclarecido e, portanto ainda tem muito a ser estudado.

Inserido neste contexto, os principais objetivos do presente trabalho são :

- sintetizar pós cristalinos e desordenados de  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$  e  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  utilizando-se métodos tipo Pechini sendo uma rota baseada no método Pechini convencional e outra no método de polimerização de complexos;
- Caracterizar as propriedades estruturais verificar a influência da rota sintética nas mesmas;
- Verificar as propriedades luminescentes bem como a influencia da desordem e dos centros de titânio pentacoordenados ( $\text{TiO}_5$ ) nestas.

## CAPÍTULO 2

### Materiais e métodos

#### 2.1 - Preparação dos Pós de $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ e $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$

Os pós foram obtidos por intermédio de métodos baseados na rota química desenvolvida por Pechini[2]. Para isto, foram preparadas soluções precursoras em etanol anidro utilizando-se ácido cítrico como agente quelante e etilenoglicol para que ocorra uma reação de esterificação. A polimerização, promovida pelo aquecimento da mistura, resulta em uma solução homogênea, na qual os cátions metálicos estão uniformemente distribuídos na matriz orgânica. Esta reação ocorre quando o solvente é eliminado em um intervalo de temperatura de 90°C-120°C. Os precursores poliméricos são calcinados a 400°C para pirólise na qual ocorre a eliminação de material orgânico e etanol, obtendo-se então um carvão. Em seguida, o material obtido é submetido a diferentes tratamentos térmicos, de 500, 600, 700 e 800°C durante 4 horas tanto para o LTS quanto para o NTS. Posteriormente estes são submetidos a tratamentos em 800 e 850°C para o carvão NTS e 800 e 870°C para o de LTS durante 24 horas. Como fonte de titânio silício e lítio utilizou-se o isopropóxido de titânio, o tetra etil ortosilicato (TEOS) e nitrato de lítio. As resinas poliméricas de  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  e  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$  foram obtidas por intermédio das rotas sintéticas 1 e 2, cujos fluxogramas são representados pelas Figuras 2.1.1 e 2.1.2, respectivamente. Deste modo temos que a rota sintética denominada 1 é baseada no método Pechini original, onde a matriz polimérica é obtida seguida da solubilização dos cátions na mesma. Já a rota sintética denominada 2, é baseada no método de polimerização de complexos, no qual inicialmente são formados os compostos de coordenação e somente então é promovida a polimerização. Uma comparação entre estas figuras mostra que a diferença entre as rotas é o momento de adição do etilenoglicol. Para melhor entendimento foram utilizados códigos para as amostras obtidas, estes estão descritos na Tabela 2.1.

TABELA 2.1- Códigos das amostras sintetizadas.

Código	LTS1	LTS2	NTS1	NTS2
Material	$\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$	$\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$	$\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$	$\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$
Rota usada	1	2	1	2

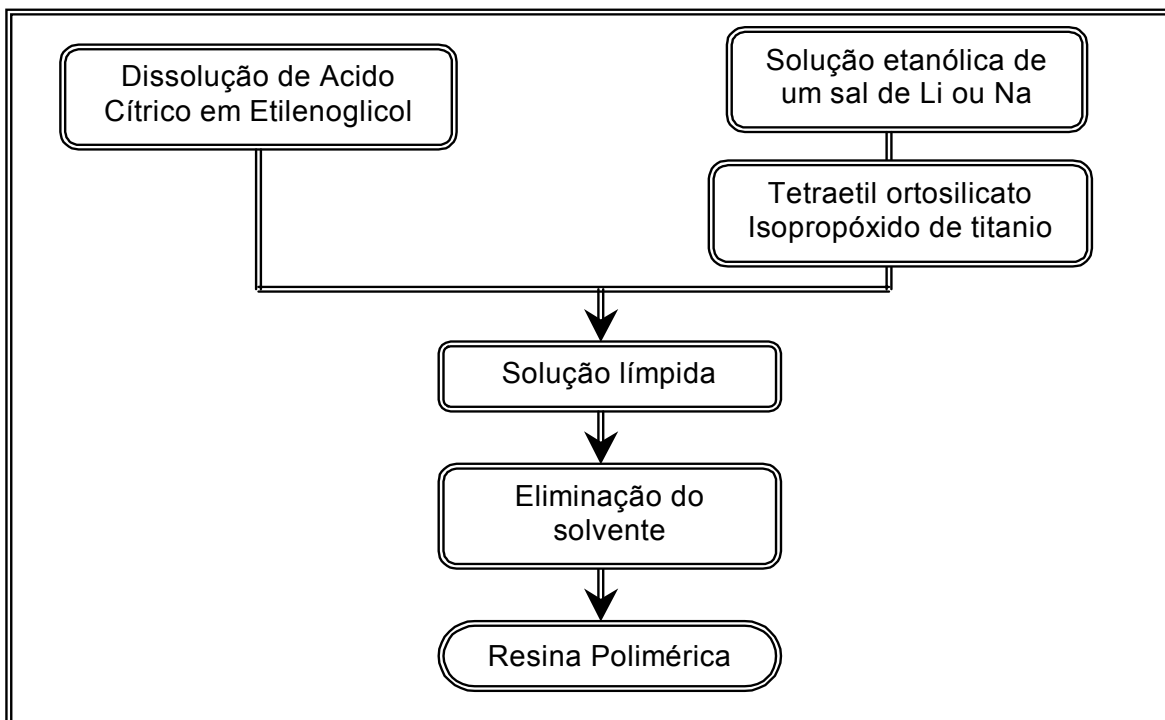


FIGURA 2.1- Fluxograma da rota sintética 1.

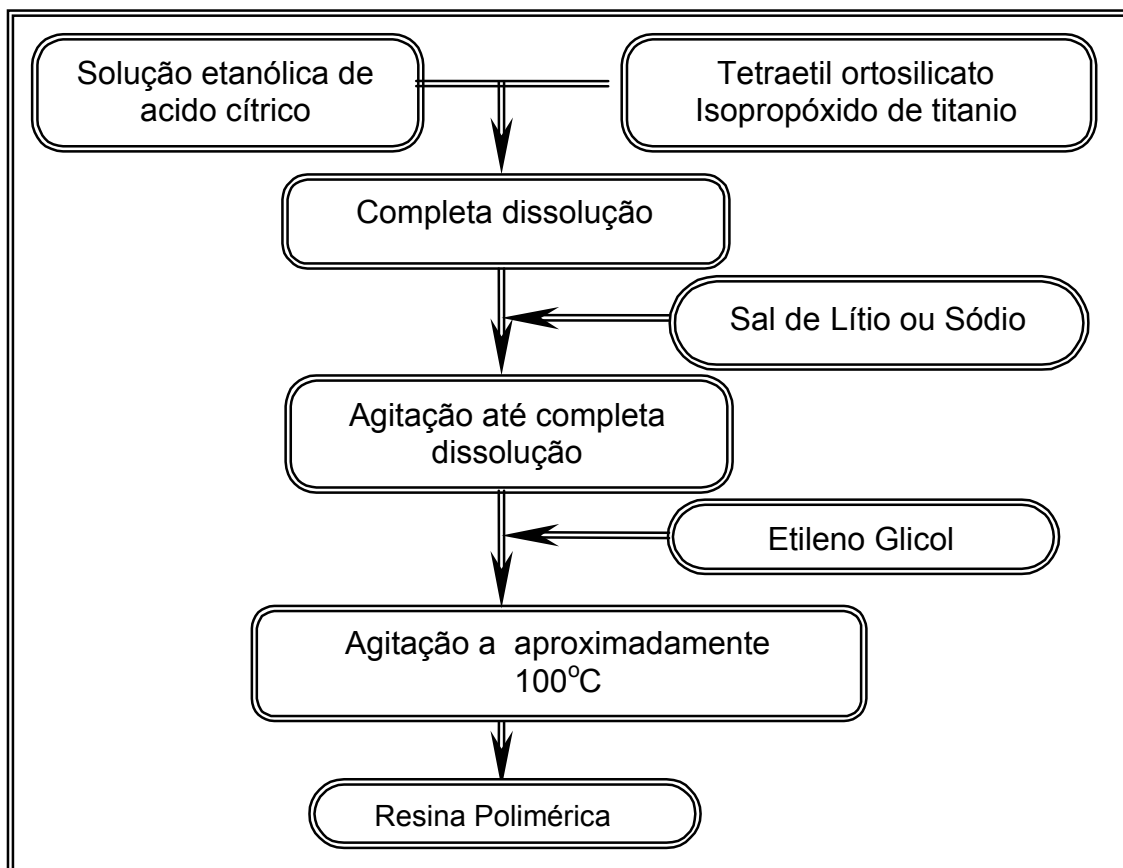


FIGURA 2.2- Fluxograma da rota sintética 2.

## 2.2 Técnicas de caracterização

Nesta seção serão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas para estudar as resinas e as amostras de LTS e NTS obtidas pelas rotas sintéticas 1 e 2.

### 2.2.1 - Espectroscopia Raman

O Efeito Raman foi predito em 1923 por Smekal, mas a primeira observação foi feita por Raman em 1928. Os primeiros experimentos foram realizados utilizando luz solar e filtros, posteriormente, utilizou uma lâmpada de mercúrio e um espectrógrafo[55].

Os átomos em sólidos vibram a frequências de aproximadamente  $10^{12}$  a  $10^{13}$  Hz. Os modos vibracionais podem ser excitados a estados de alta energia por absorção de radiação de frequência apropriada. O espectro Raman é plotado como função de frequência ou número de onda. Nesta técnica a amostra é iluminada com luz monocromática geralmente gerada por um laser. Há dois tipos de espalhamentos que são produzidos pela amostra: o espalhamento Rayleigh, que aparece com a mesma energia e comprimento de onda que a luz incidente ; e o espalhamento Raman, o qual emerge tanto em comprimentos de onda menores quanto maiores que a luz incidente[56].

Quando temos o espectro Raman de um material amorfo e de um material cristalino, estes diferem entre si de forma clara. Os espectros de amostras cristalinas possuem picos simétricos, estreitos ( $2\text{-}5\text{cm}^{-1}$ ) e bem definidos, enquanto amostras desordenadas, em geral apresentam maior número de estruturas e seus picos são assimétricos e mais alargados ( $5\text{-}100\text{cm}^{-1}$ ). Este maior número de estruturas pode ser atribuído à ativação de modos por quebra de simetria e o alargamento, a assimetria e o deslocamento em frequência, foram atribuídos por Shuker e Gammon[57] como sendo uma representação da densidade de estados vibracionais[58].

As resinas poliméricas foram analisadas por espectroscopia Raman para verificar a influencia das rotas sintéticas na obtenção do material. Analisou-se também os pós obtidos para auxiliar na determinação estrutural dos mesmos. Para a

espectroscopia Raman, foi utilizado um espectrofotômetro Bruker RFS100, comum Nd-YAG Laser (1064 nm), usando uma potência de 23 mW, com 500 scans e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

### 2.2.2 – Análises Térmicas

A seguir serão apresentados dois tipos de análises térmicas que foram utilizadas neste trabalho. Primeiramente será descrito o princípio da Termogravimetria (TG) seguido do princípio da Análise termodiferencial (DTA).

A termogravimetria é uma análise que consiste em colocar uma pequena massa de amostra sobre uma balança analítica, promovendo, então um aquecimento. Pode-se assim medir a variação de massa da amostra em função da temperatura[56,59]. Pode-se, portanto, verificar a decomposição térmica das amostras. As temperaturas em que as variações de massa ocorrem, são qualitativas, dependendo dos parâmetros instrumentais e das características da amostra, entretanto, as variações de massa podem ser estimadas com a precisão de ± 0,1mg.

A análise termodiferencial baseia-se no aquecimento de uma amostra, comparando-se sua temperatura em relação a uma referência padrão, que é estável termicamente quando submetida a um tratamento térmico. Assim sendo é possível determinar qualitativamente eventos térmicos como fusão decomposição ou mudanças na estrutura cristalina, pois estes causam diferenças entre a temperatura da amostra e do padrão.

Estas duas análises acima mencionadas foram realizadas simultaneamente. As amostras utilizadas foram os carvões dos materiais sintetizados com o intuito de estimar as faixas de temperatura nas quais ocorrem mudanças de fases, eliminação de matéria orgânico bem como quantificar as perdas de massa sofridas pelas amostras. Para as análises térmicas o equipamento empregado foi um NETZCH modelo STA 409. Utilizando-se cerca de 10mg de amostra acondicionada em um cadinho de alumina e taxa de aquecimento foi de 5°C por minuto. Como material de referência foi utilizada a  $\alpha$ -alumina e um fluxo de ar sintético com fluxo de 10cm<sup>3</sup>/min.

### 2.2.3 - Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é provavelmente a técnica mais usada para caracterização estrutural de materiais cerâmicos. Isto pode ser atribuído a grande quantidade de informações que se pode obter desta técnica.

A primeira informação que se pode extrair de uma análise de difração de raios X é o tipo de fases cristalográficas presentes nas amostras, permitindo assim avaliar se o material apresenta apenas a estrutura desejada e se contém também fases deletérias.

A técnica de difração de raios X permite relacionar os ângulos de incidência do feixe de raios X, com os espaçamentos interplanares por meio da relação de Bragg. Nesta considera-se que os planos cristalinos agem como uma rede de difração óptica. Considerando-se que a distância entre dois planos atômicos seja  $d$ , que o ângulo de incidência do feixe de raios X seja  $\theta$  e que as interferências construtivas ocorram quando a diferença de degraus entre dois feixes for um número inteiro de comprimentos de onda, tem-se que:  $2d\sin\theta=n\lambda$ .

A medida mais simples de difração de raios X é a feita em modo  $\theta$ - $2\theta$  (teta-2teta). Nesta configuração, os movimentos do detector são acoplados aos movimentos da amostra, enquanto o primeiro gira em um ângulo  $2\theta$  a amostra gira em  $\theta$ . Este modo é muito útil para materiais de orientação aleatória, pois todos os planos de difração da amostra deveriam ser observados [60]. Isto permite a identificação de padrões de difração de raios x de vários materiais policristalinos.

O equipamento utilizado para a análise foi um Rigaku modelo DMax2500PC. As condições usadas para as análises de rotina foram: varredura de 5 a  $75^\circ$ , tempo de exposição de 1,0s e passo angular de  $0,030^\circ$ , radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $1,54\text{\AA}$ ).

Todas as amostras aqui apresentadas foram caracterizadas pôr meio de difração de raios X. Com base nestes resultados determinadas amostras foram selecionadas e analisadas utilizando-se o método de Rietveld, que é descrito em detalhes a seguir.

### 2.2.4 - O método de Rietveld (MR)

Este método foi desenvolvido por Hugo M. Rietveld na década de 60, sendo que considera-se que seu primeiro trabalho, que trata realmente deste assunto, foi em 1969. Inicialmente desenvolvida para difração de nêutrons, a técnica foi adaptada para difração de raios X por volta de 1977. H.M. Rietveld desenvolveu procedimentos computacionais de modo que se pudesse obter o maior número de informações contidas em dados de difração de raios X e nêutrons [61]. Hoje em dia há uma grande diversidade de programas computacionais baseados no MR, onde um dos mais conhecidos é o DBWS, desenvolvido por Young et al. [62] que sofreu implementações desenvolvidas por Paiva-Santos, gerando uma versão denominada DBWS-9807A[63]. Outro programa de refinamento denominado Fullprof foi desenvolvido por Rodriguez-Carvajal, e tem sua origem na versão DBWS3.2s[64].

O refinamento de Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas, que utiliza dados de difração de Raios X ou de nêutrons por pó. A partir do difratograma obtido (ou observado) estas estruturas são refinadas de modo que o difratograma calculado se aproxime "o melhor possível" do difratograma observado [65]. Isto pode ser verificado por meio dos índices de concordância  $R_{\text{Bragg}}$ ,  $R_{\text{WP}}$  e o  $R_{\text{exp}}$ , onde:

$R_{\text{Bragg}}$  - é descrito como função das intensidades integradas e é o único parâmetro que avalia a qualidade do modelo estrutural refinado, já que a intensidade integrada está relacionada à estrutura.

$R_{\text{WP}}$  - é descrito como função da media ponderada das intensidades calculadas e experimentais, e indica o quão bom ficou o refinamento.

$R_{\text{exp}}$  - é uma análise estatística dos dados, que pode prever o valor final do refinamento, ou seja, o valor esperado para o parâmetro  $R_{\text{WP}}$ .

Em geral, para um bom refinamento os valores de  $R_{\text{Bragg}}$ , variam de 2 a 3 e a razão  $R_{\text{WP}} / R_{\text{exp}}$  (S) é da ordem de 1 a 1,5.

Alguns aspectos devem ser considerados para um bom refinamento:

1- O difratograma observado deve ser bem resolvido, portanto deve ser obtido por um processo de varredura passo a passo com um incremento  $\Delta 2\theta$  constante e deve apresentar pelo menos 10 pontos acima do FWHM do pico máximo.

2 - Devem ser conhecidos os grupos espaciais das amostras.

3 - É necessário que tenha-se as seguintes informações iniciais: ângulo inicial e final da medida, valores de  $2\theta$  e intensidades experimentais, número de fases cristalinas, grupo espacial e o tipo de função que se ajusta aos picos de difração (neste trabalho foi utilizada a função pseudo-Voight). Estes parâmetros listados são chamados fixos, há também os parâmetros que são ajustados. São eles os valores dos parâmetros de rede (a, b e c), e os valores das posições atômicas.

O método de Rietveld é uma ferramenta importante no estudo de pós cristalinos, pois permite refinar simultaneamente a cela unitária, a estrutura cristalina, analisar a microestrutura, analisar as fases quantitativamente e determinar a orientação preferencial com grande precisão.

O programa utilizado para o refinamento pelo método de Rietveld foi o Fullprof 2002 para microcomputador.

Neste trabalho, parâmetros ajustados foram obtidos a partir de dados de parâmetros estruturais, que foram estimados de uma otimização da estrutura cristalina do  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ . Esta foi feita utilizando-se o pacote computacional periódico Viena Ab Initio Simulation Package (VASP) e o programa utilizado para o refinamento pelo MR foi o Fullprof 2002 para microcomputador. As condições usadas para a obtenção dos difratogramas para o refinamento foram: varredura de 15 a  $85^\circ$ , tempo por exposição de 8,0s e passo angular de  $0,020^\circ$ .

### 2.2.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o intuito de obter-se informações acerca da morfologia e tamanho dos grãos das amostras estas foram submetidas a análise de microscopia eletrônica de varredura. Esta é uma técnica capaz de estudar a textura, topografia e o aspecto da superfície de pós ou peças sólidas. É baseada na interação de um feixe de elétrons de alta energia com a superfície da amostra, gerando novos elétrons que de maneira semelhante a um tubo de raios catódicos, gera uma imagem que pode ser tratada de diferentes maneiras[56].

Quando estuda-se pós cerâmicos ultra finos por meio de micrografias, é possível a obtenção de análises estatísticas de distribuição de diâmetros e cálculo do diâmetro médio das partículas com alta confiabilidade. É possível também



averiguar a forma das partículas bem como detectar a presença de aglomerados, o que auxilia no estudo da formação das partículas[3].

O microscópio eletrônico utilizado foi um Zeiss modelo DSM940A. As micrografias foram obtidas utilizando-se um sensor de elétrons retroespalhados, com potencial de 20kV, corrente de 80mA e 50.000 ampliações. As imagens foram geradas por elétrons secundários possibilitando uma análise topográfica das amostras, sendo possível verificar sua morfologia.

### 2.2.6 – Espectroscopia na região do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho A técnica de espectroscopia de infravermelho na variação da frequência de radiação incidente, obtendo-se assim a quantidade de radiação absorvida e transmitida pela amostra. O espectro de infra vermelho é obtido plotando-se a intensidade da absorção como função da frequência ou número de onda. Os espectros de infravermelho de sólidos são usualmente complexos e compostos por um grande número de bandas, cada uma correspondente a uma transição vibracional específica.

Esta técnica foi utilizada com a intenção de complementar o estudo das fases adicionais presentes nas amostras de NTS.

As amostras foram preparadas em KBr e o aparelho usado foi um espectrofotômetro Bomem Michelson FTMB-102.

### 2.2.7 - Medidas de Fotoluminescência

Neste tipo de medida, analisa-se a distribuição espectral da radiação emitida por uma amostra após excita-la com um feixe de luz monocromático, geralmente obtido de um laser. Trata-se de uma técnica amplamente usada na caracterização de propriedades ópticas dos materiais, já que é não destrutiva e não requer equipamentos sofisticados. O espectro de fotoluminescência pode fornecer informações sobre níveis eletrônicos e sobre a qualidade cristalina da amostra. Contudo, há algumas limitações devido ao fato que as informações fornecidas pela fotoluminescência são qualitativas e apenas sobre processos radiativos. [55]

Para as análises de fotoluminescência foi utilizado um espectrofotômetro Jobin-Yvon U1000, com monocromador duplo, fotomultiplicadora de GaAs resfriada, um sistema convencional de contagem de fótons e laser de argônio. O comprimento de onda de excitação utilizado foi 488nm. Para as análises de luminescência com comprimento de onda de excitação de 250nm utilizou-se um espectrofluorímetro Fluorolog SPEX F2121, 450 W com lâmpada de xenônio e fotomultiplicador Hamamatsu R928. Estas medidas foram realizadas com o objetivo de verificar se as amostras sintetizadas apresentaram propriedades luminescentes.

### 2.2.8 - Cálculos Mecânico-Quânticos

Os cálculos mecânico-quânticos foram utilizados como uma importante ferramenta de estudo das estruturas dos materiais, visando-se dar subsídios para a compreensão dos resultados de luminescência realizados nas amostras sintetizadas. A seguir serão descritos com maiores detalhes os programas utilizados no trabalho.

#### 2.2.8.1 - Viena Ab Initio Simulation Package (VASP)

Para simulação das fases cristalinas otimizou-se os parâmetros estruturais da mesma utilizando-se o pacote computacional VASP, que é baseado na teoria de funcional de densidade(DFT) e utiliza pseudo potenciais para representar as funções de ondas. Neste caso foi considerado como ponto de partida os dados cristalográficos da referência[20] e os “Pseudo Potentials Ultra Soft” foram fornecidos pelo grupo do VASP. Em um primeiro momento, é feita a otimização do volume em relação a energia da cela unitária. O volume correspondente a menor energia é então fixado e as posições atômicas são relaxadas. Os dados iniciais bem como os otimizados podem ser vistos nas tabelas 2.2 e 2.3.

TABELA 2.2- Volume da cela unitária e parâmetros de rede.

	<b>V(Å<sup>3</sup>)</b>	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>
Otm	186,81	6.49233	4.31992
Ref[20]	182,6	6.444(3)	4.399(2)

TABELA 2.3- Posições atômicas

	Otm	Ref[20]	Otm	Ref[20]
	x	x	z	z
Ti	0.25000		0.59849	0.5966(1)
Si	0.75000		0.50000	
O1	0.545325	0.5441(2)	0.714099	0.7165(2)
O2	0.25000		0.205316	0.2107(5)
Li	0.00000		0.00000	

Otm = Dados otimizados no VASP

Os resultados obtidos foram utilizados para o refinamento Rietveld e também para os cálculos no pacote computacional Crystal98 que oferece uma análise mais completa da estrutura eletrônica, como descrito a seguir.

### 2.2.8.2 - Crystal98

O CRYSTAL 98 é um programa que pode executar cálculos *ab-initio* em sistemas periódicos, tais como polímeros, superfícies e cristais (periódicos em uma, duas e três dimensões, respectivamente). As bases descrevem todos os elétrons e são combinações lineares de funções Gaussianas. O método é baseado na teoria Hartree-Fock (HF) e na DFT. Essa mistura leva a valores e “gaps” de energia muito próximos aos gaps experimentais, já que o HF tende a superestimá-los e a DFT a subestimá-los. Todos os cálculos realizados neste trabalho empregaram a funcional de correlação corrigida do gradiente de Lee et al[68] e a funcional de troca de Becke[69]. As bases empregadas para Li e Si foram as de Mike Towler, para Ti e O foram 86-411(d41)G e 6-31G\* respectivamente, descrevendo todos os elétrons.

## CAPÍTULO 3

### Resultados e discussão

Nesta seção serão apresentados inicialmente os resultados de espectroscopia Raman feitas nas resinas precursoras dos compostos de LTS e NTS. Em seguida, serão mostrados os resultados e análises realizadas nas caracterizações por meio de DRX, TG/DTA, MEV e luminescência. Por fim para uma melhor compreensão dos resultados experimentais, serão apresentados cálculos teóricos da estrutura eletrônica dos compostos estudados. Estes serão descritos com mais detalhes a seguir.

#### 3.1 - Espectroscopia Raman das resinas

Primeiramente foram realizados experimentos de espectroscopia Raman nas resinas poliméricas e alguns precursores destas, com a finalidade de compreender as etapas de formação dos complexos em cada uma das rotas sintéticas utilizadas. Para isso, foram obtidos espectros de FT-Raman para o Etilenoglicol (EG), ácido cítrico (AC), do EG + AC. Devido a semelhança entre os resultados encontrados para as resinas poliméricas obtidas pelas rotas 1 e 2, optou-se por apresentar somente os espectros Raman das resinas de LTS e NTS obtidas por intermédio da rota 1. Estes resultados são apresentados na Figura 3.1.

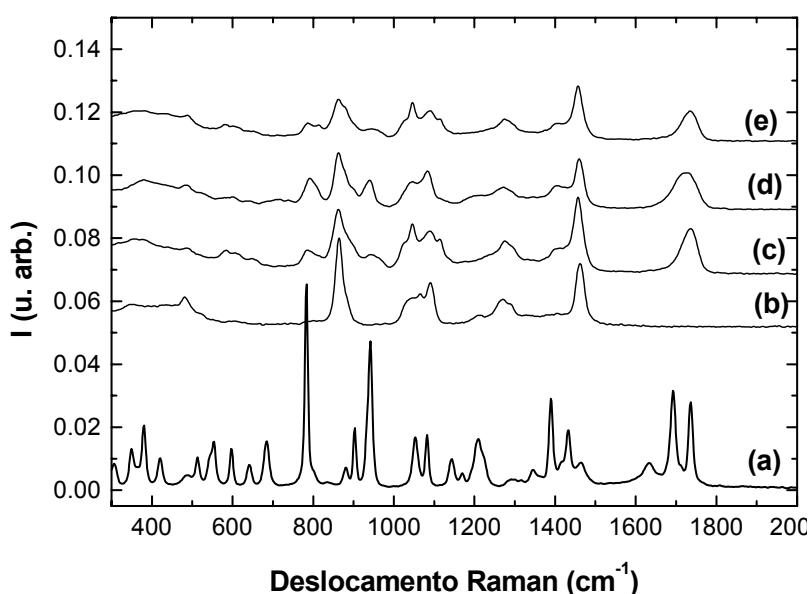


FIGURA 3.1 - Espectro Raman para (a) AC; (b) EG; (c) AC+EG; (d) Resina polimérica LTS1; (e) Resina polimérica NTS1.

Nesta figura pode-se verificar a ocorrência de três picos distintos na região de  $1600-1800\text{ cm}^{-1}$  para o espectro (a), provavelmente referentes às carboxilas livres do AC. Quando comparado com o espectro (b), verifica-se na região referida acima a formação de uma única banda larga. Este resultado sugere que quando o AC é adicionado ao EG as carboxilas livres do AC são afetadas, o que pode resultar então em uma concorrência entre os cátions e o EG durante a complexação dos primeiros. O trabalho desenvolvido por Zampieri[22], mostra que no espectro do citrato de titânio também ocorre um alargamento da banda referente as carboxilas do AC. Este resultado reforça a idéia de competição entre EG e os cátions metálicos pelas carboxilas livres do AC.

No caso dos espectros Raman obtidos para as resinas de LTS1 e NTS1 verifica-se um comportamento semelhante ao mostrado para o AC+EG, indicando que as carboxilas do AC foram consumidas tanto pela complexação quanto pela polimerização.

Os resultados acima mencionados sugerem que a rota sintética denominada rota 2 tende a dificultar a segregação de fases, já que a complexação dos cátions pelas carboxilas do AC ocorre sem a presença de concorrência do EG.

## 3.2- Caracterização Estrutural

### 3.2.1- Pós de $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$

A evolução térmica dos compostos de  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$  obtidos por intermédio de difração de raios X das amostras obtidas pelas rotas sintéticas 1 e 2, e calcinados nas temperaturas de 500, 600, 700, 800°C durante 4 horas são apresentadas na Figura 3.2 e 3.3, respectivamente. Pode-se notar comportamentos semelhantes para os pós de LTS1 e LTS2 em que o padrão de difração das amostras tratadas termicamente a 500 e 600°C, apresentam características de material desordenado, com picos largos e pouco intensos. Entretanto, a figura revela que neste estágio é possível notar a formação de alguns picos, indicando um início de cristalização. Estas reflexões de Bragg foram identificadas como pertencentes a fase  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , sendo importante ressaltar que a presença de picos largos e pouco intensos abrem

possibilidade de ter-se uma mistura de outros titanatos como, por exemplo, o  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ .

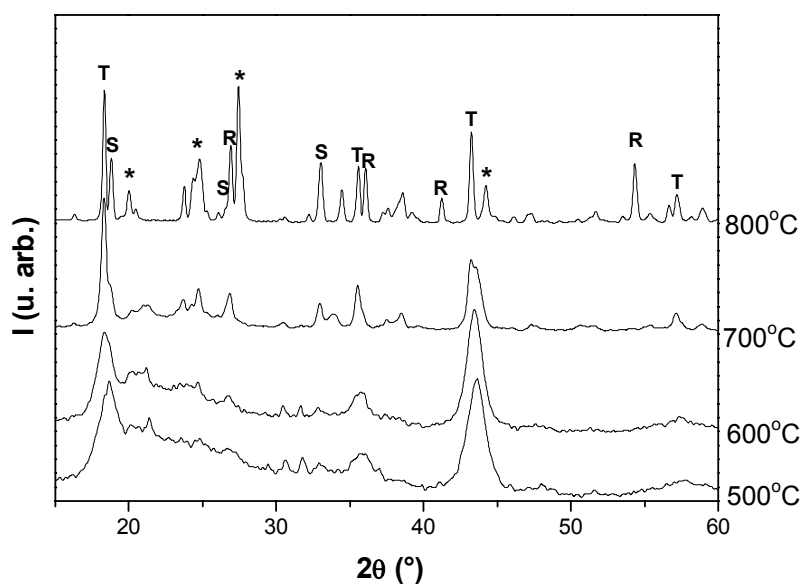


FIGURA 3.2 - Difratoogramas de raios X para as amostras de LTS1, tratados termicamente em diferentes temperaturas, em que \*=  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ , T=  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , S=  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  e R=  $\text{TiO}_2$  rutilo.

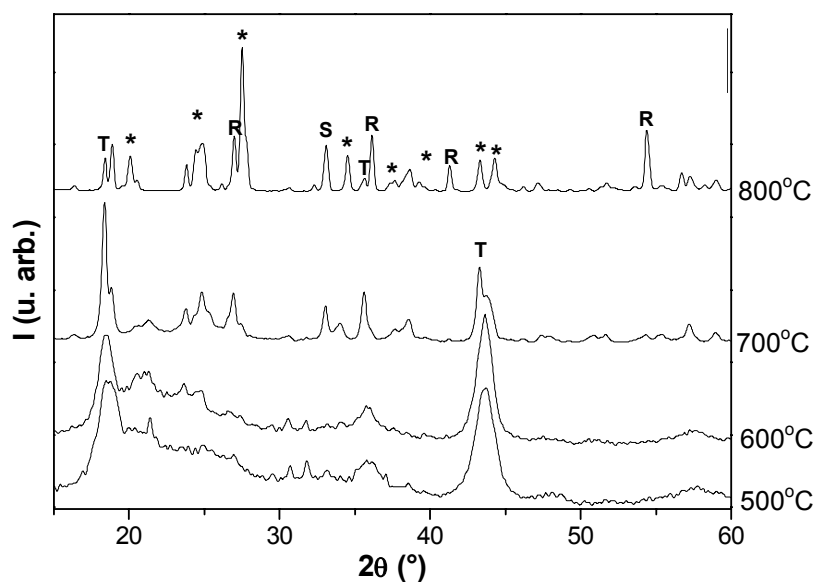


FIGURA 3.3 - Difratoogramas de raios X para as amostras de LTS2, tratados termicamente em diferentes temperaturas, em que \*=  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ , T=  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , S=  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  e R=  $\text{TiO}_2$  rutilo.

Nas amostras tratadas a 700°C os picos de difração apresentam-se mais bem definidos e a fase principal formada é de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . No difratograma verifica-se também a presença de picos de fases adicionais identificados como sendo pertencentes as fases  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  e  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . A partir de 800°C, a fase cristalina desejada ( $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ ) é formada, no entanto, as fases  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  e  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , também observadas nas amostras calcinadas a 700°C ainda estão presentes nas amostras, bem como as reflexões de Bragg referentes ao  $\text{TiO}_2$  (rutilo). Pode-se notar que a fase  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$  é formada como fase principal nos pós de LTS2 e o mesmo não ocorre para o LTS1. Os padrões de difração apresentam reflexões estreitas e bem definidas, que é característico de amostras com um alto grau de cristalinidade. Os resultados da difração de raios X para a evolução térmica do LTS indicam que a cristalização destes pós não é direta, sendo que inicialmente ocorre a formação fases intermediárias e apenas a temperaturas maiores a fase de titanossilicato de lítio é formada.

Os dados de DRX podem ser relacionados, com os resultados de análises térmicas (TG e DTA) representados nas Figuras 3.4 (a) e (b). Estas medidas foram feitas utilizando-se o material pré calcinado obtido por tratamento térmico a 400°C por 1 hora das resinas poliméricas de LTS1 e LTS2, respectivamente. Os picos de DTA no intervalo de temperatura 360 e 550°C podem indicar as formações das fases, que ocorrem nesta faixa de temperatura. Entretanto, estes picos coincidem com a faixa de perda de massa, o que torna difícil diferenciar quais picos são de cristalização e quais são referentes a perda de material orgânico.

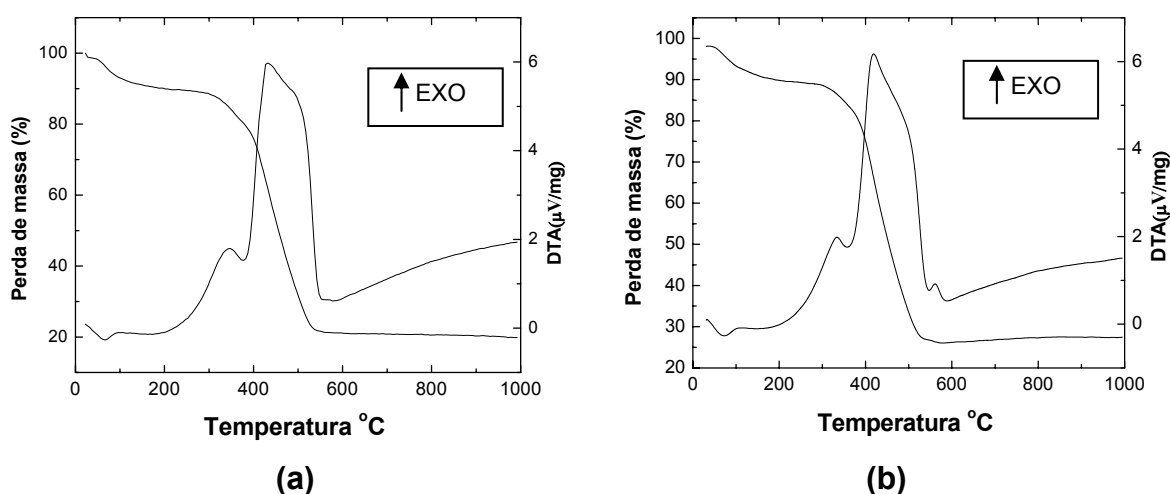


FIGURA 3.4 - Resultados de análises térmicas (TG/DTA) para os carvões de: (a) LTS1.e (b) LTS2.

Uma análise quantitativa das curvas TG, possibilita o cálculo da variação de massa nas amostras analisadas. A amostra de LTS1 apresentou uma perda de massa de 68,17(1)%, já o carvão de LTS2 apresentou uma perda de 63,57(1)%, em massa. Estes cálculos foram efetuados descontando-se a perda de água inicial que é de 10,41(1)%, para o LTS1 e 10,39(1)%, para o LTS2.

A fim de obter-se amostras de LTS1 e LTS2 com menores proporções, de fases adicionais, foram feitos tratamentos térmicos variando-se a temperatura entre 800 e 870°C e o tempo do patamar até 24 horas. É importante relatar que a temperatura de 870°C foi a máxima atingida antes do início da fusão do material. Os difratogramas destas amostras estão representados nas Figuras 3.5 e 3.6. Uma comparação entre estas figuras revela que as intensidades relativas dos picos de fases adicionais decrescem com o aumento da temperatura e o tempo de calcinação, o que sugere que as quantidades destas fases também estejam diminuindo. Além disso, verifica-se que estas intensidades também são menores para as amostras de LTS2 que para as de LTS1. Isto é um indicativo de que a rota 2 possibilita a obtenção de menores quantidades de fases secundárias. Uma outra análise do diagrama de raios X da amostra LTS1 e LTS2 sintetizada a 870°C, revela a presença da fase secundária de rutilo em ambas, contudo as reflexões pertencentes a fase de  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  são observadas apenas na amostra de LTS1.

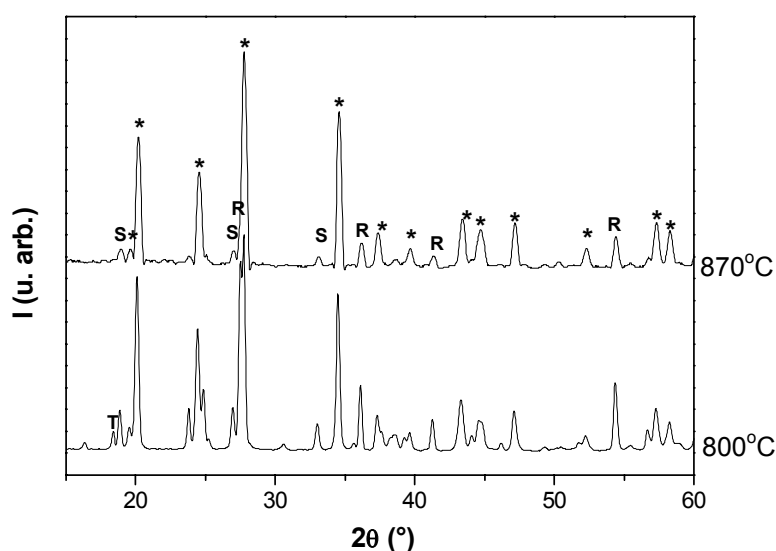


FIGURA 3.5 - Difratogramas de raios X para as amostras de LTS1, tratados termicamente em diferentes temperaturas, onde S= $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  e R= $\text{TiO}_2$  rutilo.



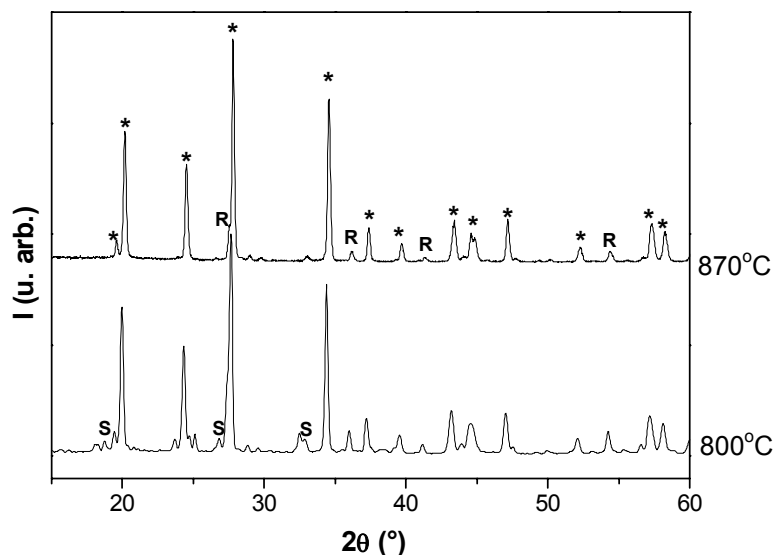


FIGURA 3.6 - Difratomogramas de raios X para as amostras de LTS2, tratados termicamente em diferentes temperaturas, onde S= $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  e R= $\text{TiO}_2$  rutilo.

Os difratogramas das amostras de LTS1 e LTS2 calcinadas a  $870^\circ\text{C}$  durante 24 horas foram analisados por intermédio de refinamentos pelo método de Rietveld utilizando-se o programa Fullprof. Os parâmetros iniciais utilizados para o refinamento estrutural destas amostras foram aqueles apresentados na Tabela 2.2 (capítulo 2), que foram obtidos por meio de uma simulação e otimização da estrutura cristalina com o auxílio do programa mecânico-quântico VASP, que será discutido detalhadamente na seção 3.4.1. Para isto a estrutura cristalina do  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$  foi considerada como pertencente ao grupo espacial tetragonal  $P4nmm$  com as seguintes posições para os átomos pertencentes a cela unitária: Ti  $2c$ , Si  $2b$ , O1  $8i$ , O  $2c$ , Li  $4d$ . Os principais parâmetros refinados foram: o fator de escala, o “background”, os parâmetros de rede, a forma e as largura dos picos, os fatores térmicos e as posições atômicas  $(1/4, 1/4, z)$  do Ti,  $(x, 1/4, z)$  do O1 e  $(1/4, 1/4, z)$  do O2.

Os refinamentos pelo método de Rietveld foram realizados para as amostras de LTS1 e 2 e são apresentados nas Figuras 3.7 e 3.8 respectivamente, onde tem-se o perfil de difração calculado pelo programa (linha preta), o obtido experimentalmente (em vermelho) e a diferença entre os dois. Estes resultados mostraram que a fase cristalina desejada foi obtida, entretanto, pode-se notar a presença de fases adicionais, de  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  e  $\text{TiO}_2$  (rutilo) para as amostras obtidas pela Rota 1 e de  $\text{TiO}_2$  (rutilo) para aquelas obtidas pela Rota 2.

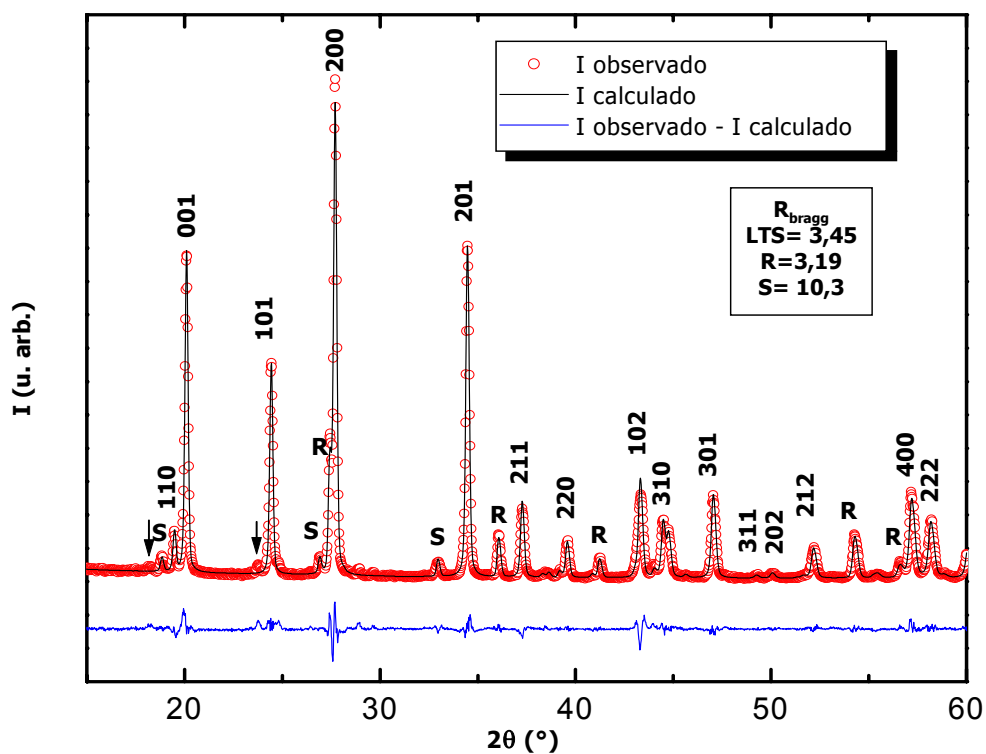


FIGURA 3.7 - Difratoograma observado e calculado por refinamento de Rietveld do pó de LTS1, onde LTS indica a fase de  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ , R os picos da fase de  $\text{TiO}_2$  rutilo, S os picos da fase de  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  e as setas os picos das fases não identificadas.

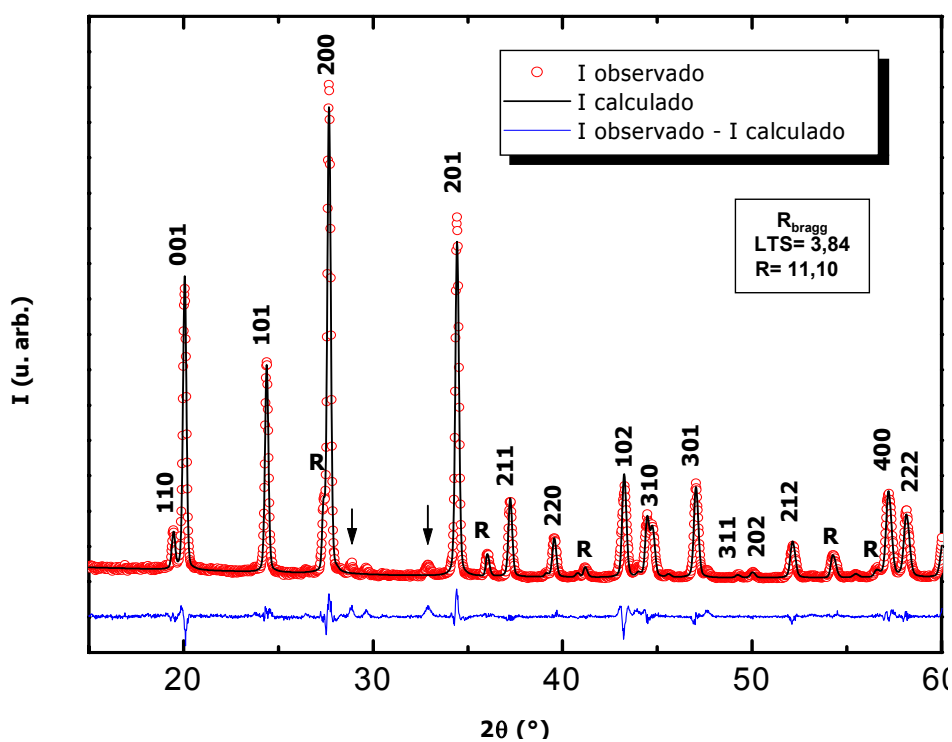


FIGURA 3.8 - Difratoograma observado e calculado por refinamento de Rietveld do pó de LTS2, onde LTS indica a fase de  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ , R os picos da fase de  $\text{TiO}_2$  rutilo, e as setas os picos das fases não identificadas.

Os coeficientes de confiabilidade  $R_{wp}$ ,  $R_p$ ,  $S$  e  $R_{Bragg}$ , que são os indicadores de qualidade do refinamento, estão listados na Tabela 3.1. Os valores de  $S$  próximos de 1 e  $R_{Bragg}$  aproximadamente 3 caracterizam um bom ajuste dos padrões de difração de raios X. Os  $R_{Bragg}$  encontrados para as fases adicionais foram, da ordem de 3,19 para o rutilo, e 10,13 da fase de  $Li_2SiO_3$  presentes na amostra de LTS1 e 11,10 para o  $TiO_2$  presente na amostra de LTS2. Os coeficientes que apresentaram valores elevados (da ordem de 10) podem ter ocorrido devido a reflexões pouco intensas referentes as fases adicionais.

TABELA 3.1 – Coeficientes de confiabilidade refinamentos para as amostras LTS1 e LTS2.

mostra	$R_{wp}\%$	$R_p$	$S$	$R_{Bragg}$
<b>LTS1</b>	14,5	11,12	1,30	3,41
<b>LTS2</b>	15,9	12,5	1,27	3,84

Os picos de fases não identificadas foram detectados nas amostras de LTS1 e 2 e são indicados pelas setas nas Figuras 3.7 e 3.8. Análises detalhadas destes picos sugerem que se tratam de diferentes tipos de silicatos de lítio, no entanto devido a baixa intensidade dos mesmos e as reflexões de Bragg para estes silicatos ocorrerem em valores de 2 teta muito próximos não foi possível precisar as fases presentes.

O refinamento também permitiu a quantificação da fase principal de LTS, bem como das fases secundárias identificadas. A Tabela 3.2 mostra a estimativa das porcentagens de fases, presentes nas amostras LTS1 e LTS2 estimadas por meio do refinamento Rietveld.

TABELA 3.2 - Proporções das fases encontradas nas amostras de LTS1 e de LTS2.

Amostra	% $Li_2TiSiO_5$	%Rutilo ( $TiO_2$ )	% $Li_2SiO_3$
LTS1	87,3(7)	9,03(9)	3,6(2)
LTS2	95,0(6)	5,0(2)	-

Com base nas análises quantitativas de fases, pode-se inferir que a amostra de LTS2 apresentou menores quantidades de fases secundárias. Sendo assim, consta-se que a rota sintética 2 permitiu a obtenção de amostras com melhor qualidade. É importante salientar que estes resultados estão de acordo com a literatura onde os pós de  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$  obtidos não são monofásicos, ou seja apresentam fases adicionais[5,20,35].

Os principais parâmetros estruturais obtidos no refinamento de Rietveld para o LTS1 e LTS2, bem como resultados reportados por Ziadi et al[20] são apresentados a seguir, onde os parâmetros de rede e o volume da célula unitária podem ser vistos na Tabela 3.3, já as posições atômicas são descritas na tabela 3.4.

TABELA 3.3 - Parâmetros de rede e volume da célula unitária.

	Referência*	LTS1	LTS2
<b>a(Å)</b>	6,444(3)	6,439(4)	6,439(4)
<b>c(Å)</b>	4,399(2)	4,416(2)	4,422(2)
<b>V(Å<sup>3</sup>)</b>	182,6(1)	183,1(2)	183,3(2)

TABELA 3.4 - Posições atômicas

	Ref[20]	LTS1	LTS2	Ref[20]	LTS1	LTS2
<b>Posições</b>	<b>x</b>	<b>x</b>	<b>x</b>	<b>z</b>	<b>z</b>	<b>z</b>
<b>Ti</b>	0,25000			0,5966(1)	0,5980(3)	0,5984(3)
<b>Si</b>	0,75000			0,50000		
<b>O1</b>	0,5441(2)	0,5450(3)	0,5461(3)	0,7165(2)	0,7129(4)	0,7162(4)
<b>O2</b>	0,25000			0,2107(5)	0,218(1)	0,215(1)
<b>Li</b>	0,00000			0.00000		

De modo geral, os dados refinados apresentados nas Tabelas 3.3 e 3.4 revelam que estes estão próximos àqueles listados na referência[20].

Com a utilização destes resultados (Tabelas 3.3 e 3.4) foram realizadas simulações das estruturas cristalinas e as distâncias de ligações Ti–O e Si–O foram calculadas com o auxílio do software CaRIne Crystallography 3.1. A Tabela 3.5 mostra uma comparação entre os valores calculados e encontrados na Referência [20], onde Ti – O2' representa a ligação mais longa entre o átomo de Ti e o O2.

TABELA 3.5 - Distâncias de ligação

Distâncias de ligação (Å)	Referência[20]	LTS1	LTS2
Ti – O1	1,968(2)	1,966(2)	1,978(2)
Ti – O2	1,698(2)	1,669(2)	1,688(2)
Ti – O2'	2,701(2)	2,731(3)	2,712(3)
Si – O1	1,633(1)	1,620(2)	1,622(2)

Uma comparação entre os valores apresentados na tabela acima, mostra que há uma certa concordância entre os mesmos. Contudo, nota-se que a ligação Ti – O2 é mais curta no caso da estrutura cristalina obtida por intermédio da rota sintética 1, enquanto que a ligação Ti – O2' é a mais longa entre todos os casos descritos na tabela acima.

Uma análise interessante é calcular, fazendo-se uso dos resultados acima apresentados, a distorção dos centros octaédricos de titânio em cada caso. Para isso, calculou-se o parâmetro de distorção octaédrico definido como:

$$\Delta d = (1/6) \sum_{n=1,6} [(dn - \langle d \rangle) / \langle d \rangle]^2, \quad (3.1)$$

onde  $dn$  é a distância de cada ligação do octaedro e  $\langle d \rangle$  a média entre as seis ligações do mesmo[70]. Os resultados obtidos estão descritos na tabela 3.6.

TABELA 3.6 – Parâmetros de distorção.

	$\Delta d$ (TiO <sub>6</sub> )
<b>Referência[20]</b>	0,0229(1)
<b>LTS1</b>	0,0254(1)
<b>LTS2</b>	0,0234(1)

Pode-se verificar que houve um pequeno aumento no parâmetro de distorção para as amostras sintetizadas. No caso a amostra de LTS1 apresentou maior distorção nos octaedros de TiO<sub>6</sub>. Apesar das diferenças calculadas serem de modo geral muito próximas esta análise é relevante, já que o sítio de Ti parece estar intimamente ligado com as propriedades luminescentes do material. Outro aspecto importante que pôde ser investigado foi a influência da rota sintética na deformação octaedral, que neste caso parece não implicar em grandes variações.

Desta maneira, os resultados de distorção dos centros de Ti, onde o LTS2 apresentou maior distorção, estão de acordo com os cálculos de distâncias de

ligações, já que esta amostra apresentou maiores diferenças quando comparadas ao LTS2 e aos dados da referência [20] (Tabela 3.5).

Um outro estudo que pode ser feito, fazendo-se uso dos dados provenientes da análise de estrutura cristalina, é o cálculo das valências formais dos átomos de Ti e Si. Uma maneira empírica e macroscópica de proceder este cálculo é utilizando o método denominado “bond-valence”[71]. Este método usa medidas experimentais dos comprimentos das ligações para calcular as valências dos átomos  $V_i$ . O valor de  $V_i$  é definido como:

$$V_i = \sum v_{ij} \quad (3.2)$$

sendo que  $v_{ij}$  é a valência de uma ligação entre um átomo  $i$  e um átomo  $j$ . Relacionando-se  $v_{ij}$  com o comprimento de ligação, denominado  $d_{ij}$  tem-se a seguinte expressão:

$$v_{ij} = \exp\left[\frac{R_{ij} - d_{ij}}{b}\right], \quad (3.3)$$

onde  $b$  é uma constante universal ( $b=0,37$ ) e  $R_{ij}$  é o parâmetro de ligação-valência, que corresponde a uma constante característica do par cátion-ânion. No caso da ligação Ti-O considerou-se  $R=1,815\text{Å}$  e para Si-O  $R=1,624\text{Å}$ . Os dados das distâncias das ligações utilizados estão descritos na Tabela 3.5 e os átomos de Ti foram considerados ter coordenação octaédrica, já os centros de Si foram considerados ter coordenação tetraédrica. Desta maneira, utilizou-se as expressões 3.2 e 3.3 para calcular a valência do Ti nas amostras sintetizadas bem como para os dados reportados na literatura[20] e estes dados estão descritos na Tabela 3.7.

TABELA 3.7 – Valência do Ti nas amostras de LTS.

	$V_i$ Ti	$V_i$ Si
<b>Referência[20]</b>	4,11(2)	3,904(5)
<b>LTS1</b>	4,20(2)	4,04(1)
<b>LTS2</b>	4,05(2)	4,00(1)

Pode-se verificar com base nos dados acima descritos, que os valores de  $V$  apresentam-se em torno de 4, indicando assim que a valência do Ti e do Si nestes compostos é +4.

Com o intuito de verificar a coordenação do Ti nas amostras de LTS bem como complementar a análise da evolução térmica das mesmas, foram feitas

caracterizações por meio de espectroscopia Raman. Os resultados foram interpretados levando-se em conta dados de espectroscopia Raman de titanossilicatos que apresentam uma configuração de pirâmide de base quadrada com uma distância de ligação curta Ti-O revelaram um espectro com uma banda intensa entre  $800$  e  $920\text{cm}^{-1}$  os autores atribuíram estas bandas essencialmente a vibração desta ligação[8]. As Figuras 3.9 e 3.10 apresentam os espectros Raman das amostras de LTS 1 e 2 respectivamente, calcinadas em diferentes temperaturas.

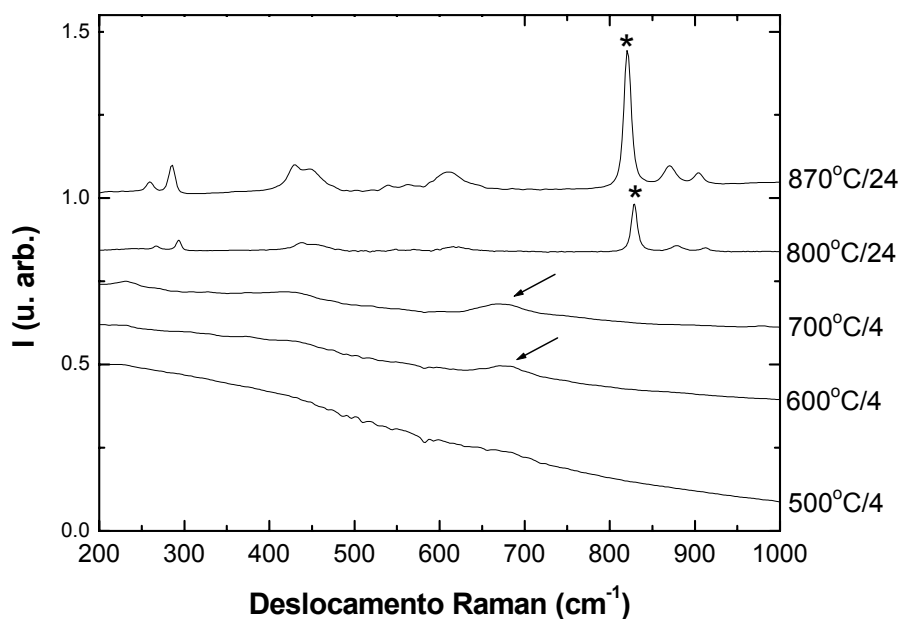


FIGURA 3.9 - Espectro Raman obtidos para as amostras de LTS1 calcinadas em diferentes temperaturas.

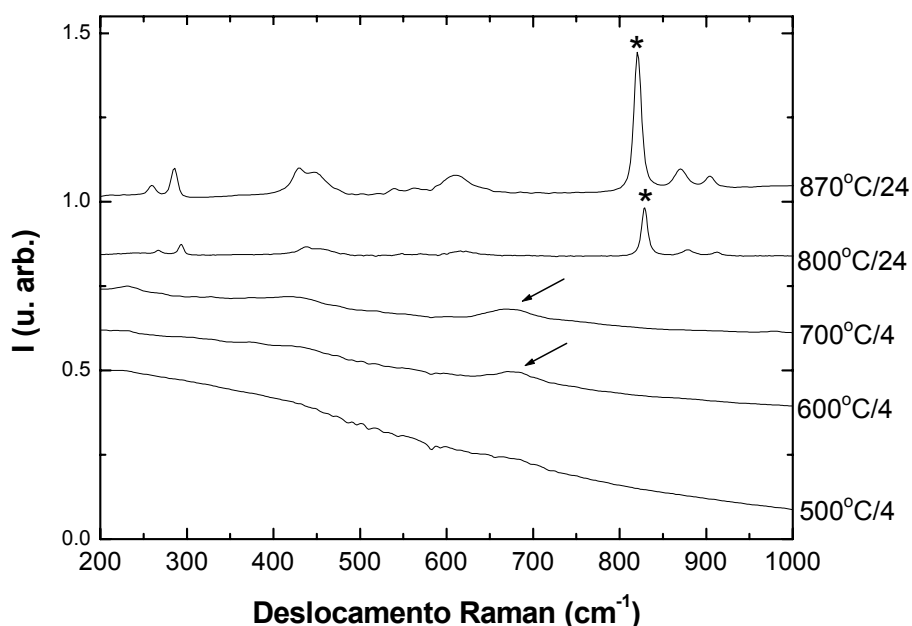


FIGURA 3.10 - Espectro Raman obtidos para as amostras de LTS2 calcinadas em diferentes temperaturas.

Nas Figuras 3.9 e 3.10 pode-se verificar nos espectros Raman tanto da amostra de LTS1 quanto da LTS2, calcinadas a 800 e 870°C, que as bandas mais intensas observadas são na região de 820cm<sup>-1</sup>, sinalizados por asteriscos, indicando assim a presença de centros de titânio pentacoordenados. As amostras de LTS1 e 2 calcinadas a 600 e 700°C apresentam bandas largas em torno de 650cm<sup>-1</sup>. Bandas formadas nesta região são um indicativo da presença de centros de Ti hexacoordenados[8], já o alargamento das bandas é uma evidencia de desordem nas amostras. Os espectros das amostras calcinadas a 500°C são característicos de amostras com alto grau de desordem.

Os resultados acima descritos estão de acordo com a difração de raios X, nos quais a fase cristalina de LTS, que possui os centros de Ti pentacoordenados, começa a se formar a partir de 800°C. O Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> possui o titânio hexacoordenado em sua estrutura cristalina e é a principal fase identificada nas amostras calcinadas a 500, 600 e 700°C. Para estas amostras, tanto os difratogramas de raios X quanto os espectros Raman sugerem a presença de desordem estrutural nestes estágios de formação da fase LTS. Desta forma pode-se inferir que apenas nas temperaturas acima de 700°C o as fases de Ti e Si reagem para formação do titanossilicato.

Uma outra informação acerca destas amostras é a morfologia e tamanho dos grãos. Isto foi feito por intermédio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Estas análises combinadas com a difração de raios X e também com a espectroscopia Raman pode contribuir com importantes informações para o trabalho. Neste caso para o estudo da morfologia durante a evolução térmica foram submetidas a microscopia apenas das amostras sintetizadas pela rota 2. Assim sendo, foram analisadas as amostras de LTS2 obtidas a 500, 600 e 700°C por 4 horas bem como a 870°C por 24 horas. Para a comparação da morfologia das amostras cristalinas obtidas pelas duas rotas sintéticas distintas a amostra de LTS1 calcinada a 870°C durante 24 horas também foram analisadas. As fotomicrografias destes materiais são mostradas na Figura 3.11.



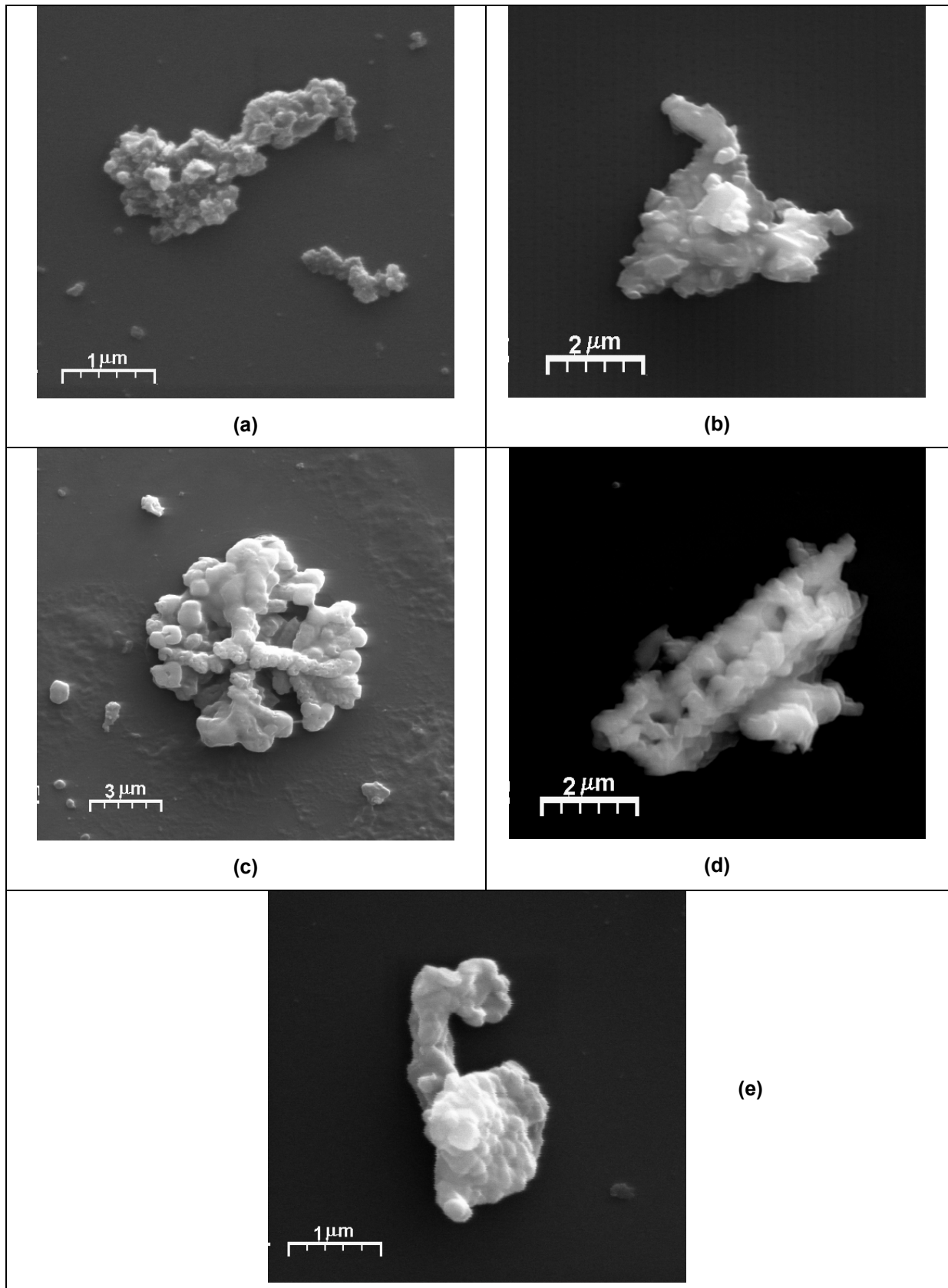


FIGURA 3.11 – Imagens de MEV das amostras (a) LTS2 500°C com aumento de 20000 vezes; (b) LTS2 600°C com aumento de 10000 vezes; (c) LTS2 700°C com aumento de 5000 vezes; (d) LTS2 870°C com aumento de 10000 vezes; (e) LTS1 870°C com aumento de 20000 vezes.

Em uma inspeção cuidadosa destas fotomicrografias, pode-se verificar que em todos os casos estes materiais sintetizados apresentam aglomerações, entretanto isto é característico do método de síntese adotado como foi observado por Leite et al.[72]. Uma análise individual das micrografias mostra que em (a) a presença de grãos pequenos com morfologias distintas, onde alguns são arredondados e outros se apresentam em forma de placas. Em (b) tem-se um aspecto semelhante a (a). Na figura (c) verifica-se que os grãos se apresentam arredondados e a coalescência é mais evidente. Já em (d) e (e) os pós apresentam morfologias semelhantes, com agregados de grãos arredondados.

### 3.2.2 - Pós de $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$

A evolução térmica dos compostos de  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  obtidos por intermédio da rota sintética 1 e 2, e calcinados a 500, 600, 700, 800 durante 4 horas são apresentadas na Figura 3.11 e 3.12 respectivamente. Pode-se verificar que tanto as amostras de NTS1 quanto as de NTS2, calcinadas a 500°C, apresentam alto grau de desordem, mas já neste estágio nota-se presença de alguns picos da fase NTS, caracterizando um início de cristalização. Estes picos foram indicados como pertencentes a fase cristalina desejada de  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ , fases adicionais de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}(\text{T})$  entre outras que não foram identificadas devido a banda larga presente. Nas amostras tratadas a 600°C, os picos já estão mais bem definidos, ou seja, as amostras possuem um maior grau de cristalização, contudo, ainda podem ser observadas, bandas largas devido a presença de material desordenado. A partir do tratamento térmico de 700°C, as amostras apresentam um alto grau de cristalinidade, que é caracterizado pelo estreitamento dos picos de difração. Pode-se observar também que intensidades relativas dos picos referentes a fases adicionais, diminuem com o aumento da temperatura.

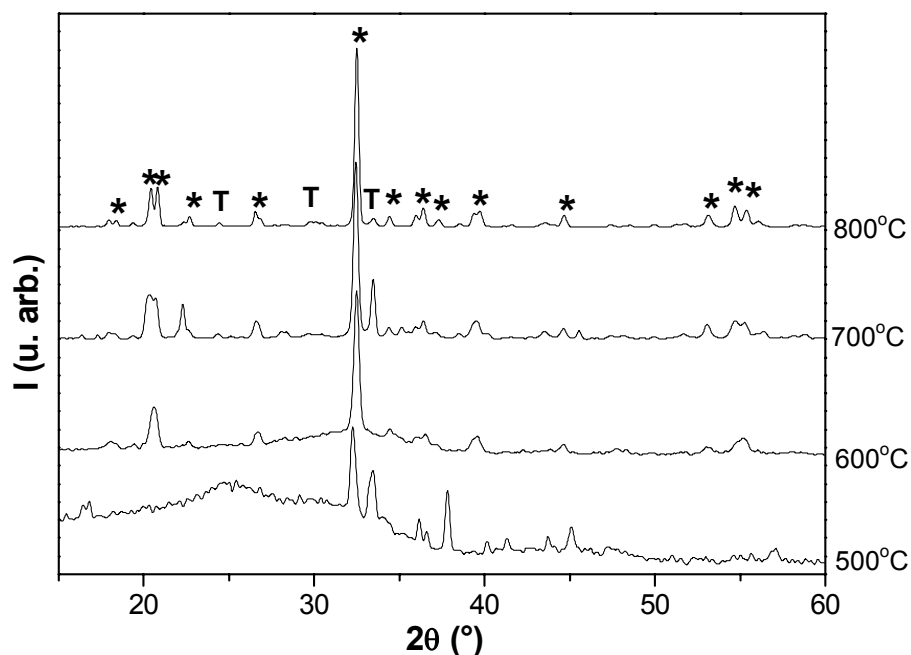


FIGURA 3.12 - Difratoformas de raios X para as amostras de NTS1, tratados termicamente em diferentes temperaturas, em que \*=  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ , T=  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ .

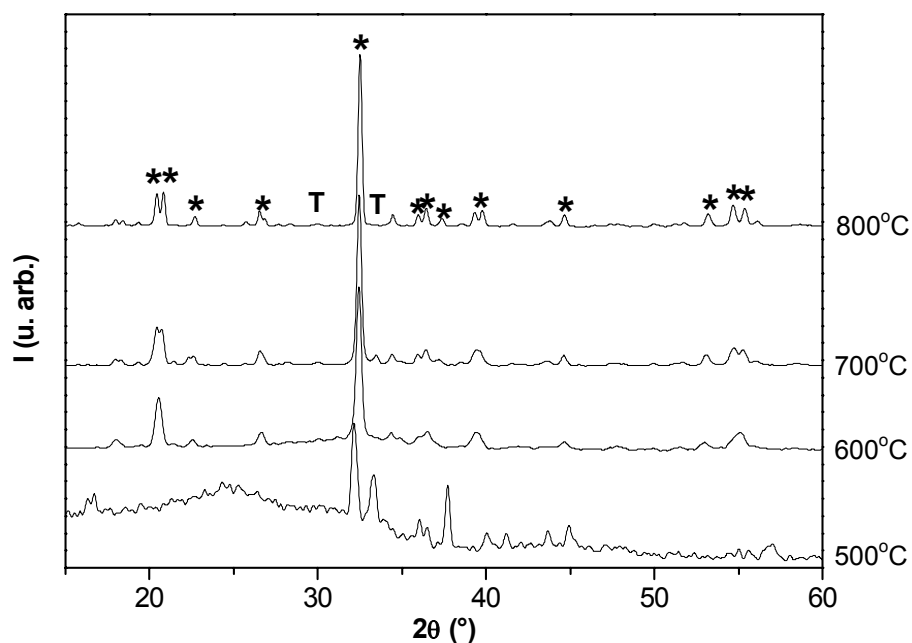


FIGURA 3.13 - Difratoformas de raios X para as amostras de NTS2, tratados termicamente em diferentes temperaturas em que \*=  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ , T=  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ .

Estes resultados também estão de acordo com os dados de TG/DTA, ilustrados nas Figuras 3.13 (a) e (b). Estas medidas foram feitas utilizando-se o carvão obtido ao tratamento térmico a 400°C por 1 hora das resinas poliméricas de NTS1 e NTS2, respectivamente. Analisando-se os picos de DTA verifica-se dois picos entre as temperaturas de 400 e 550°C, os quais podem ser referentes ao início de formação de fases, como mostra o difratograma das amostras calcinadas a 500 e 600°C, entretanto estes picos coincidem com a faixa de perda de massa, o que torna difícil diferenciar quais picos são de cristalização e quais são referentes a perda de material orgânico.

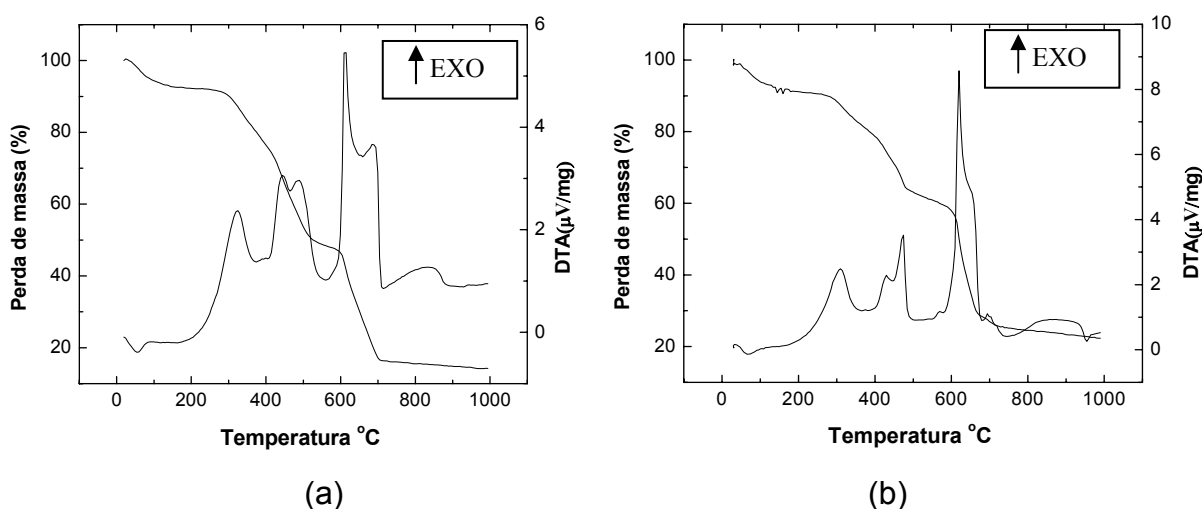


FIGURA 3.14 - Resultados de análises térmicas (TG/DTA) para os carvões de (a) NTS1.e (b) NTS2.

Uma análise quantitativa das curvas TG possibilita o cálculo da variação de massa nas amostras analisadas. A amostra de NTS1 apresentou perda de água de 7,95(1)%, e perda de massa de 77,90(1)%, já o carvão de NTS2 apresentou uma perda de água de 9,84(1)% e perda de 67,83(1)%, em massa. Estes cálculos de perda de massa foram efetuados descontando-se a perda de água inicial.

A fim de obter-se amostras de NTS1 e NTS2 com menores proporções, de fases adicionais, foram feitos tratamentos térmicos variando-se a temperatura entre 800 e 850°C e o tempo do patamar até 24 horas. É importante relatar que a temperatura de 850°C foi a máxima atingida antes do início da fusão do material. Os difratogramas destas amostras estão representados nas Figuras 3.15 e 3.16. Pode-se perceber, fazendo-se uma comparação entre estas figuras que as intensidades relativas dos picos referentes as fases adicionais decrescem com o aumento da

temperatura e o tempo de calcinação, sugerindo que a quantidade destas fases também estejam diminuindo. Além disso, verifica-se também que estas intensidades são menores para as amostras de NTS2 que para as de NTS1, o que é mais evidente quando verificamos o pico em torno de  $24^\circ$  pertencente à fase T que pode ser visto nos difratogramas do NTS1 mas não é observado nos difratogramas do NTS2. Isto é um indicativo que a rota 2 possibilita a síntese de materiais com menores quantidades de fases adicionais.

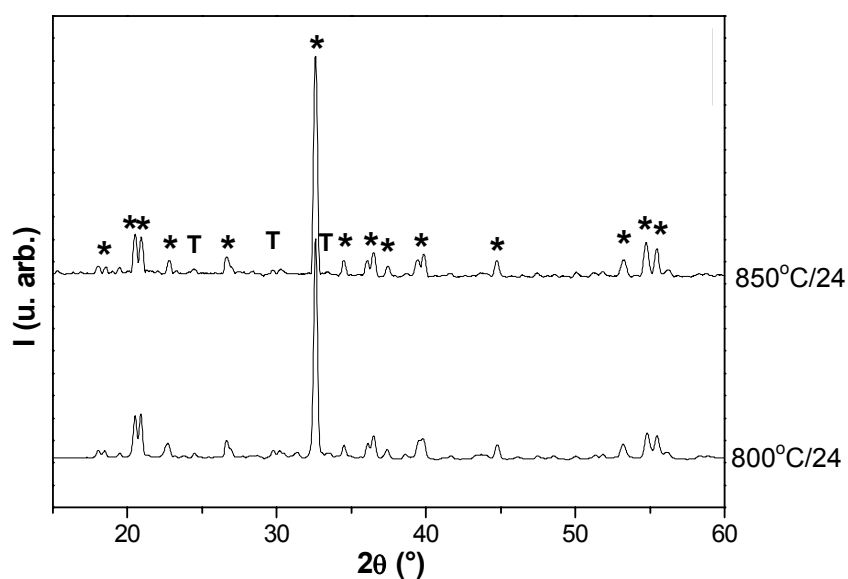


FIGURA 3.15 - Difratogramas de raios X para as amostras de NTS1, em diferentes tratamentos térmicos.

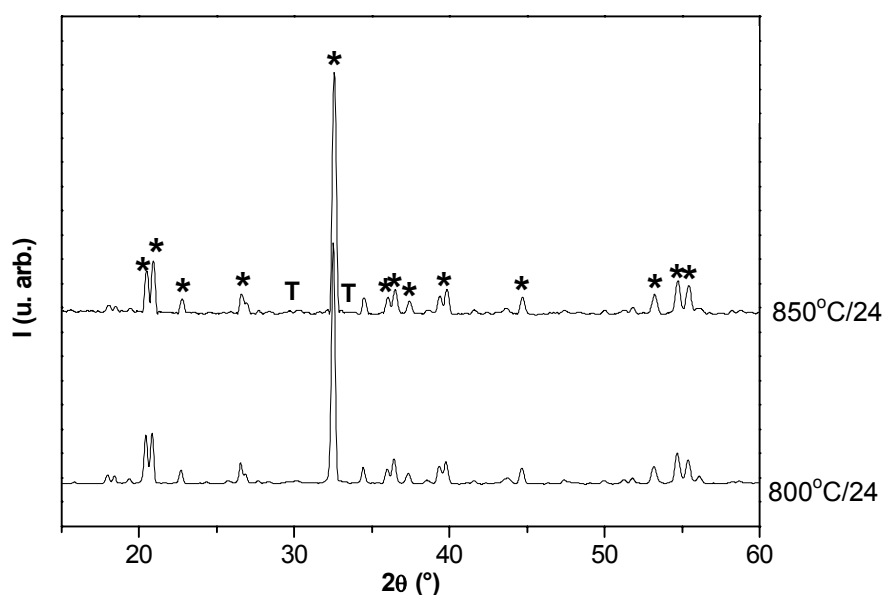


FIGURA 3.16 - Difratogramas de raios X para as amostras de NTS2, em diferentes tratamentos térmicos.

Os difratogramas das amostras de NTS1 e NTS2 calcinadas a 850°C durante 24 horas foram analisados por intermédio de refinamentos pelo método de Rietveld utilizando-se o programa Fullprof. Os parâmetros iniciais utilizados para o refinamento estrutural destas amostras serão apresentados juntamente com os resultados do refinamento para comparação. A estrutura cristalina do  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  foi considerada pertencente ao grupo espacial ortorrômbico  $Pmc2_1$ . Os principais parâmetros refinados foram: o fator de escala, o “background”, os parâmetros de rede, a forma e as largura dos picos, os fatores térmicos e posições atômicas. As ocupações dos átomos pertencentes a cela unitária e as posições atômicas refinadas serão descritas na tabela 3.6.

TABELA 3.8 – Ocupações e posições atômicas dos átomos da célula unitária.

Átomo	Posições	Coordenadas
Ti1	2b	(1/2,y,z)
O1	2b	(1/2,y,z)
O11	4c	(x,y,z)
O12	4c	(x,y,z)
Ti1	2a	(0,y,z)
O1	2a	(0,y,z)
O11	4c	(x,y,z)
O12	4c	(x,y,z)
Si	4c	(x,y,z)
Na1	2b	(1/2,y,z)
Na2	4c	(x,y,z)
Na3	2a	(0,y,z)

Os refinamentos pelo método de Rietveld realizados para as amostras de NTS1 e 2, são apresentados nas Figuras 3.17 e 3.18, respectivamente. Estas apresentam o perfil de difração calculado pelo programa (linha preta), o obtido experimentalmente (em vermelho) e a diferença entre os dois. Com base nestes resultados verifica-se que a fase cristalina desejada foi obtida, entretanto, pode-se

notar a presença da fase adicional de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  e de picos não identificados para as amostras sintetizadas. Os picos de fases não identificadas detectados são indicados pelas setas nas Figuras 3.17 e 3.18. Análises detalhadas destes picos sugerem que se tratam de diferentes tipos de silicatos de sódio, no entanto devido a baixa intensidade dos mesmos não foi possível identificar as fases presentes.

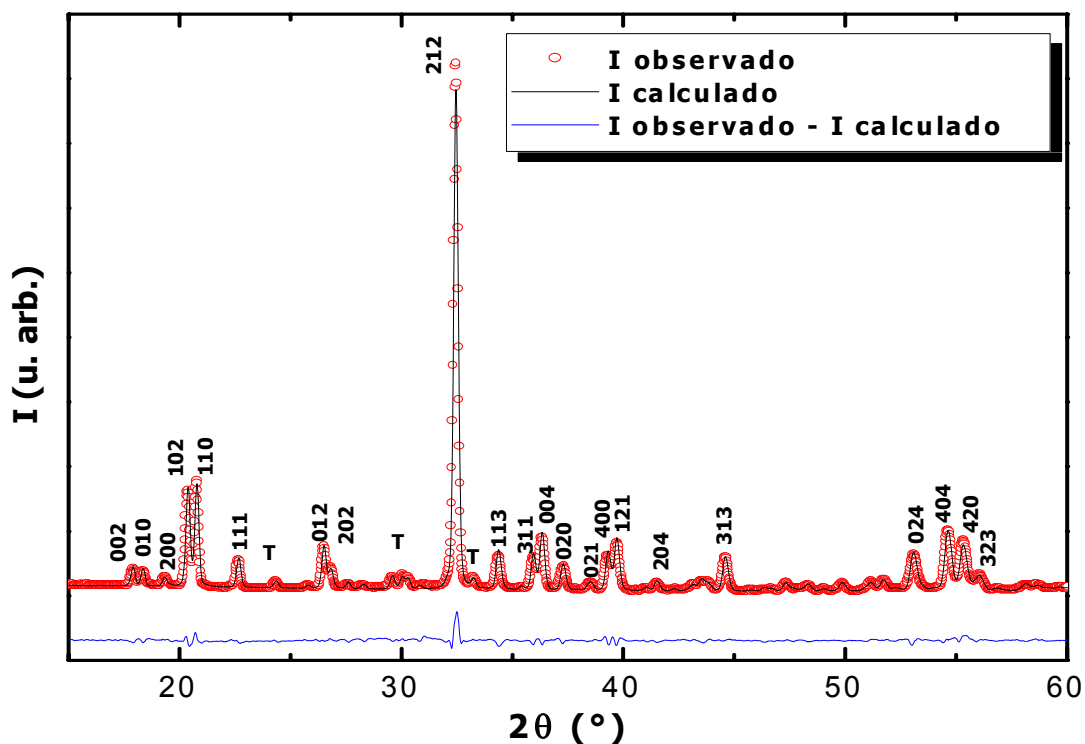


FIGURA 3.17 - Difratoograma observado e calculado por refinamento de Rietveld do pó de NTS1, onde NTS indica a fase de  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ , T os picos da fase de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  e as setas os picos das fases não identificadas.

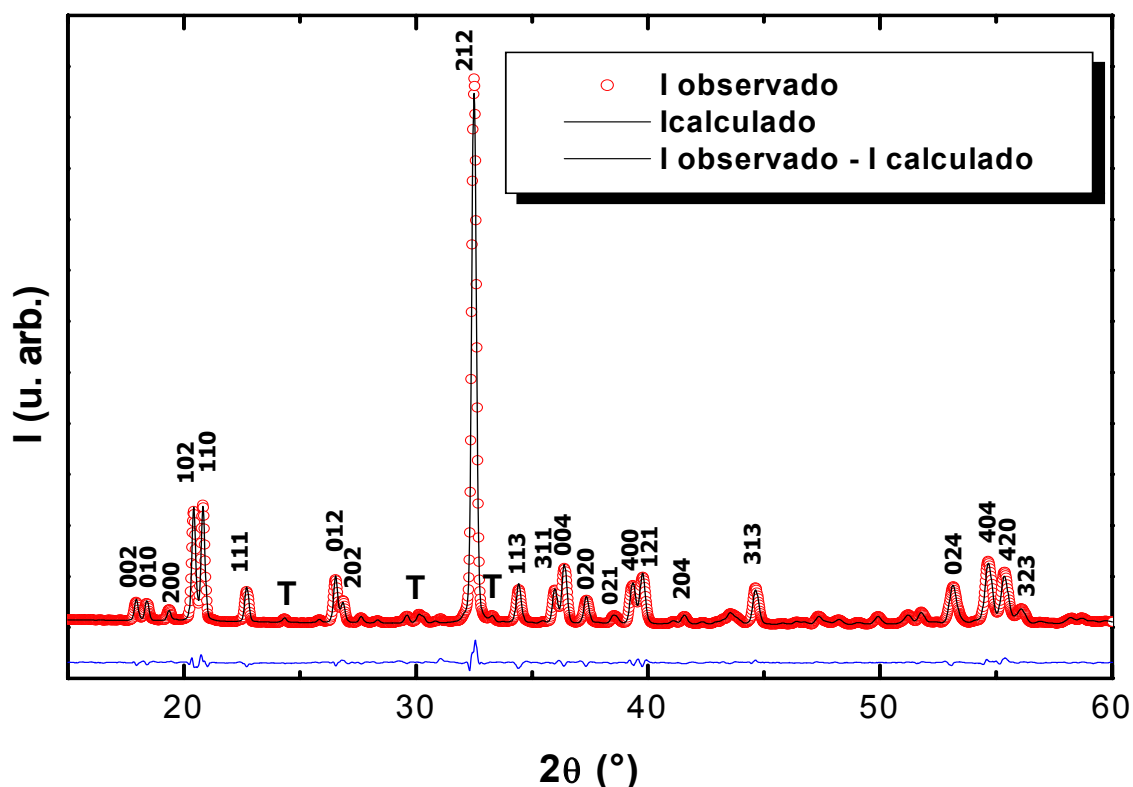


FIGURA 3.18 - Difratoograma observado e calculado por refinamento de Rietveld do pó de NTS2, onde NTS indica a fase de  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  e T os picos da fase de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ .

Os coeficientes de confiabilidade  $R_{wp}$ ,  $R_p$ ,  $S$  e  $R_{Bragg}$  que são os indicadores de qualidade do refinamento, estão listados na Tabela 3.9. Os valores encontrados caracterizam um bom ajuste dos padrões de difração de raios X. Os  $R_{Bragg}$  encontrados para as fases adicionais foram, da ordem de 11,5 para a rota 1 e 9,69 para a rota 2. Estes valores elevados podem ter ocorrido devido a reflexões pouco intensas referentes as fases adicionais.

Tabela 3.9 - Indicadores dos refinamentos para as amostras NTS1 e NTS2.

mostra	$R_{wp}\%$	$R_p$	$S$	$R_{Bragg}$
<b>NTS1</b>	10,5	9,18	1,44	4,84
<b>NTS2</b>	9,45	7,80	1,21	3,93



O refinamento também permitiu a quantificação da fase principal de NTS, bem como da fase secundárias identificada A Tabela 3.10 mostra as porcentagens de fases, presentes nas amostras NTS1 e NTS2, estimadas pôr intermédio de refinamento Rietveld.

Tabela 3.10 - Proporções das fases encontradas nas amostras de NTS1 e NTS2.

Amostra	%Na <sub>2</sub> TiSiO <sub>5</sub>	%Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>
NTS1	93,8(7)	6,25(9)
NTS2	96,4(7)	3,72(9)

Com base nas análises quantitativas de fases, pode-se inferir que a amostra de NTS2 apresentou menores quantidades de fases secundárias. Sendo assim, acredita-se que a rota sintética 2 permitiu a obtenção de amostras com esta maior eficiência. É importante ressaltar que estes resultados estão de acordo com a literatura onde os pós de Li<sub>2</sub>TiSiO<sub>5</sub> obtidos não são monofásicos, ou seja apresentam fases adicionais[5,21].

Os principais parâmetros obtidos no refinamento de Rietveld para o NTS1 e NTS2, bem como resultados reportados por Ziadi et al[21] são apresentados a seguir, sendo que os parâmetros de rede e o volume da célula unitária podem ser vistos na Tabela 3.9, e as posições atômicas são listados na tabela 3.10.

Tabela 3.11 - Parâmetros de rede e volume da célula unitária.

	Referência*	NTS1	NTS2
a(Å)	9,1814(3)	9,158(4)	9,158(4)
b(Å)	4,8075(2)	4,818(4)	4,814(4)
c(Å)	9,8604(3)	9,875(2)	9,869(2)
V(Å <sup>3</sup> )	435,23(3)	435,71(2)	435,13(2)

TABELA 3.12: Posições atômicas

	[21]	NTS1	NTS2	[21]	NTS1	NTS2	[21]	NTS1	NTS2
	x	x	x	y	y	y	z	z	z
<b>Ti1</b>	0,5	0,5	0,5	0,4655(3)	0,467(1)	0,4668(9)	-0,0021(3)	-0,0021(9)	-0,0035(7)
<b>O1</b>	0,5	0,5	0,5	0,820(1)	0,803(2)	0,808(2)	-0,002(1)	-0,003(2)	-0,003(2)
<b>O11</b>	0,3519(5)	0,350(1)	0,35 1(1)	0,360(1)	0,351(2)	0,359(2)	0,1334(6)	0,129(1)	0,129(1)
<b>O12</b>	0,3543(5)	0,343(1)	0,345(1)	0,645(1)	0,630(3)	0,639(2)	0,3643(6)	0,355(2)	0,356(1)
<b>Ti2</b>	0,0	0,0	0,0	0,0259(3)	0,026(1)	0,026(1)	0,7835(3)	0,7778(8)	0,7772(6)
<b>O2</b>	0,0	0,0	0,0	0,85 (2)	0,848(2)	0,851(2)	0,4454(8)	0,445(1)	0,445(1)
<b>O21</b>	0,1472(5)	0,147(1)	0,147(1)	0,7498(10)	0,751(2)	0,754(1)	0,1836(6)	0,177(1)	0,177(1)
<b>O22</b>	0,1491(5)	0,139(1)	0,143(1)	0,260(1)	0,267(2)	0,272(2)	0,3152(6)	0,310(1)	0,308(1)
<b>Si</b>	0,2500(2)	0,2531(8)	0,2529(7)	0,5043(4)	0,499 (2)	0,502(2)	0,25	0,25	0,25
<b>Na1</b>	0,5	0,5	0,5	0,007(1)	0,008 (4)	0,006(3)	0,2544(6)	0,251(1)	0,2489(9)
<b>Na2</b>	0,2500(2)	0,2478(9)	0,2488(7)	0,0036(6)	0,004(2)	0,001(2)	0,0061(4)	0,0067(8)	0,0047(6)
<b>Na3</b>	0,0	0,0	0,0	0,4039(9)	0,407 (2)	0,408(1)	0,5040(6)	0,497(1)	0,497(1)

De modo geral os resultados refinados apresentados nas Tabelas 3.9 e 3.10 mostram-se próximos a aos listados na literatura[21].

Com a utilização dos resultados apresentados das Tabelas 3.9 e 3.10 foram realizadas simulações das estruturas cristalinas e as distâncias de ligações Ti–O e Si–O foram calculadas com o auxílio do software CaRIne Crystallography 3.1. A Tabela 3.11 mostra uma comparação entre os valores calculados e encontrados na Referência [21] onde Ti – O1'e Ti –O2' representam a ligação mais longa entre o átomo de Ti com o O1 e o O2 respectivamente.

Ao comparar-se os valores apresentados na tabela acima, pode-se considerar que de modo geral há concordância entre os mesmos. Entretanto, nota-se que as distâncias de ligação Ti1 – O1 são mais curtas para as estruturas cristalinas sintetizadas pelas duas rotas distintas que no caso da referência [21]. Outra informação importante que pode-se verificar é quanto ao sitio tetraédricos de Si. No caso da referência [21] tem-se as ligações entre o Si e os oxigênios com distâncias muito próximas entre si. No entanto, para as estruturas refinadas NTS1 e NTS2 tem-se uma diminuição nas distâncias de ligações Si-O12 e um aumento nas

distâncias Si-O21, sugerindo uma maior distorção nestes sítios para as amostras sintetizadas.

TABELA 3.13 - Distâncias de ligação

Distâncias de ligação (Å)	Referência[21]	NTS1	NTS2
Ti1 – O1	1,705(7)	1,61(1)	1,64(1)
Ti1 – O11	1,951(5)	1,96(3)	1,96(3)
Ti 1– O12	1,974(5)	2,07(3)	2,05(3)
Ti1- O1'	3,110(7)	3,20(2)	3,1735
Ti2 – O2	1,703,(8)	1,7628	1,76(1)
Ti2 – O21	1,990(5)	1,99(3)	1,97(3)
Ti 1– O22	1,964(5)	1,93(3)	1,98(3)
Ti1- O2'	3,481(8)	3,39(2)	3,38(2)
Si– O11	1,637(5)	1,65(2)	1,63(2)
Si– O12	1,627(6)	1,46(2)	1,51(2)
Si– O21	1,647(6)	1,71(2)	1,70(2)
Si– O22	1,629(5)	1,65(2)	1,60(2)

Neste aspecto, para melhor analisar os resultados acima apresentados é interessante calcular, a distorção dos dois centros octaédricos de titânio e dos tetraedros de Si presentes nas estruturas. Para isso calculou-se o parâmetro de distorção octaédrico como definido na equação 3.1 e o parâmetro de distorção tetraédrica como:

$$\Delta d = (1/4) \sum_{n=1,4} [(dn - \langle d \rangle) / \langle d \rangle]^2, \quad (3.4)$$

onde  $dn$  é a distância de cada ligação do octaedro e  $\langle d \rangle$  a média entre as seis ligações do mesmo[70]. Os resultados obtidos estão descritos na tabela 3.6.

TABELA 3.14 – Parâmetros de distorção.

	$\Delta d$ (TiO <sub>6</sub> 1)	$\Delta d$ (TiO <sub>6</sub> 2)	$\Delta d$ (SiO <sub>4</sub> )x10 <sup>-3</sup>
<b>Referência[21]</b>	0,047(2)	0,073(1)	0,0232(1)
<b>NTS1</b>	0,053(5)	0,065(4)	3,3(9)
<b>NTS2</b>	0,0051(5)	0,063(4)	1,8(5)

Pode-se verificar que houve um pequeno aumento no parâmetro de distorção nos clusters de Ti1 das amostras sintetizadas. No caso dos octaedros formados pelo Ti2, a amostra reportada na literatura apresenta o parâmetro de distorção ligeiramente maior que nos casos das amostras de NTS1 e NTS2. Os parâmetros de distorção tetraédrica calculados para os clusters de Si apresentaram um aumento considerável para as amostras sintetizadas, quando comparadas ao resultados da literatura[21]. Este resultado confirma a discussão feita acima, onde os tetraédros de Si presentes nas estruturas cristalinas das amostras sintetizadas, mostraram maiores distorções. Pode-se verificar ainda que de modo geral a amostra de NTS1, quando comparada a amostra de NTS2 apresenta clusters com maiores distorções.

Um outro estudo que pode ser feito fazendo-se uso dos dados provenientes da análise de estrutura cristalina, é o calculo das valências formais dos átomos de Ti e Si. Os dados das distâncias das ligações utilizados estão descritos na Tabela 3.13 e os átomos de Ti foram considerados ter coordenação octaédrica, já os centros de Si foram considerados ter coordenação tetraédrica . Desta maneira, utilizou-se as expressões 3.2 e 3.3 para calcular a valência do Ti nas amostras sintetizadas bem como para os dados reportados na literatura[13] e estes dados estão descritos na Tabela 3.15.

TABELA 3.15 – Valência do Ti nas amostras de NTS.

	$V_i$ Ti1	$V_i$ Ti2	$V_i$ Si
<b>Referência[21]</b>	4,06(3)	3,95(3)	3,88(3)
<b>NTS1</b>	4,08(8)	3,88(8)	4,2(1)
<b>NTS2</b>	4,04(8)	3,78(8)	4,2(1)

Pode-se verificar com base nos dados acima descritos, que os valores de  $V$  apresentam-se em torno de 4, indicando assim que a valência dos Ti e do Si nestes compostos é +4.

Visando-se contribuir com a identificação da fase adicional presente nas amostras de NTS1 e NTS2, os pós tratados termicamente a 850°C durante 24 horas foram submetidos a espectroscopia na região do infravermelho. Estes espectros estão representados na Figura 3.19.

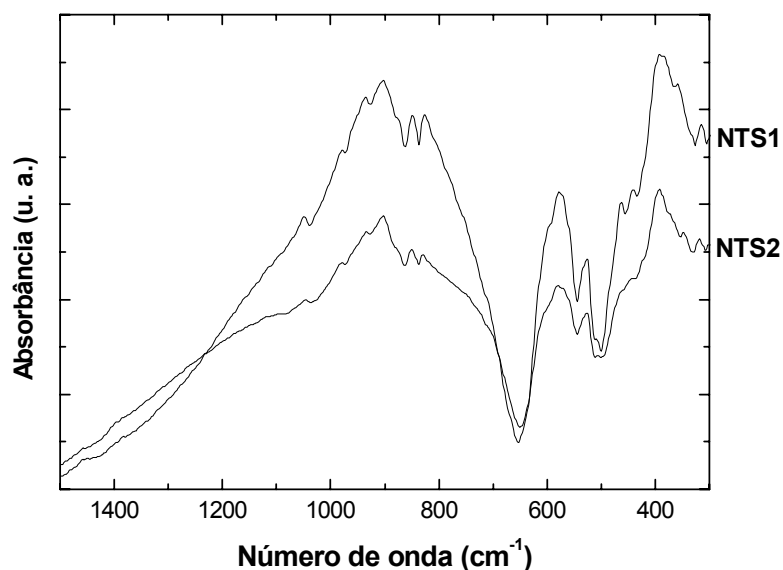


FIGURA 3.19 - Espectros na região do infravermelho obtidos para as amostras NTS1 e NTS2 calcinadas a 870°C por 24 horas.

Os espectros apresentados mostram a presença de uma banda larga entre 1200 e 650 $\text{cm}^{-1}$  na qual pode-se identificar seis picos agudos, indicados por asteriscos na figura. Além disso verifica-se a presença de duas outras bandas menores nos intervalos de 650-450  $\text{cm}^{-1}$  e 450-300 $\text{cm}^{-1}$  estas verificações são características da fase de  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ [34]. O espectro na região do infra-vermelho de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  é caracterizada pela presença bandas intensas na região de 964, 702 e 504 $\text{cm}^{-1}$ [34]. No entanto, acredita-se que devido a quantidade da fase adicional presente nas amostras não foi possível verificar a influencia das mesmas nos espectros das amostras analisadas. Contudo a análise é mais um indicativo de que a fase de NTS foi obtida.

Com o intuito de verificar a coordenação do Ti nas amostras de NTS bem como complementar a análise da evolução térmica das mesmas, foram feitas caracterizações por meio de espectroscopia Raman. Os resultados foram interpretados levando-se em conta que compostos que apresentam  $\text{TiO}_5$  em uma configuração de pirâmide de base quadrada quando submetidos a espectroscopia Raman, apresentam um espectro com uma banda intensa entre 800 e 920 $\text{cm}^{-1}$  devido essencialmente estiramento da ligação Ti-O mais curta. As Figuras 3.20 e 3.21 apresentam os espectros Raman das amostras de NTS 1 e 2, respectivamente, calcinadas em diferentes temperaturas.

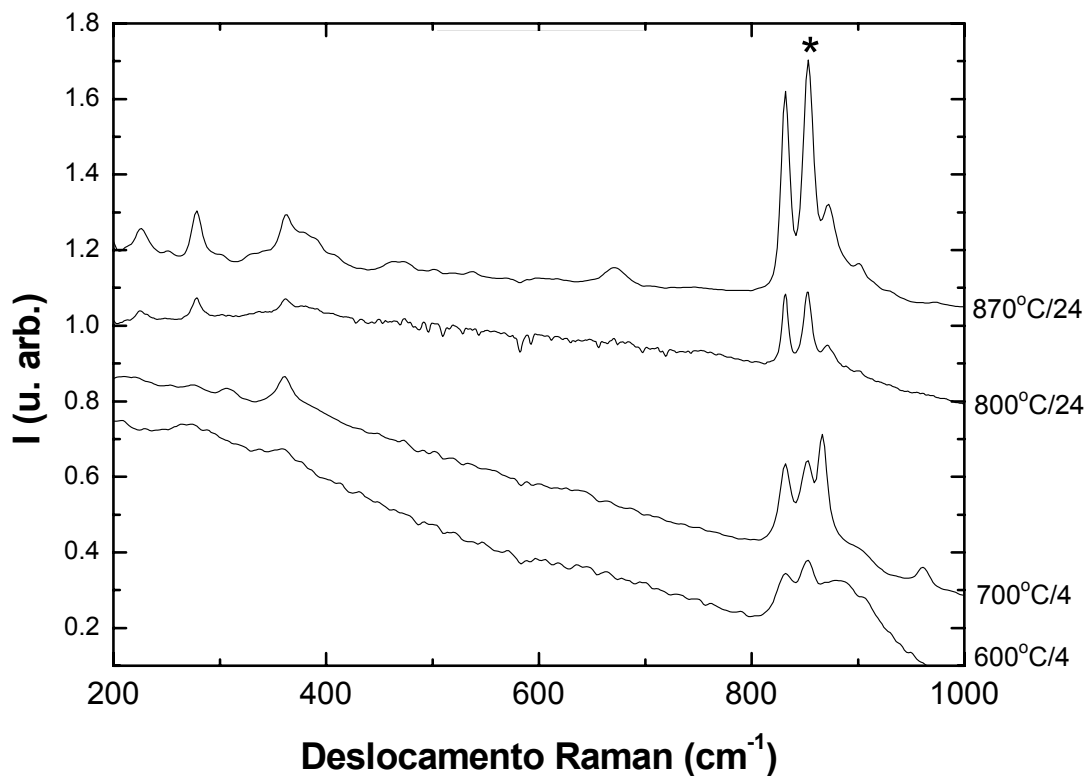


FIGURA 3.20 - Espectro Raman obtidos para as amostras de NTS1 calcinadas em diferentes temperaturas.

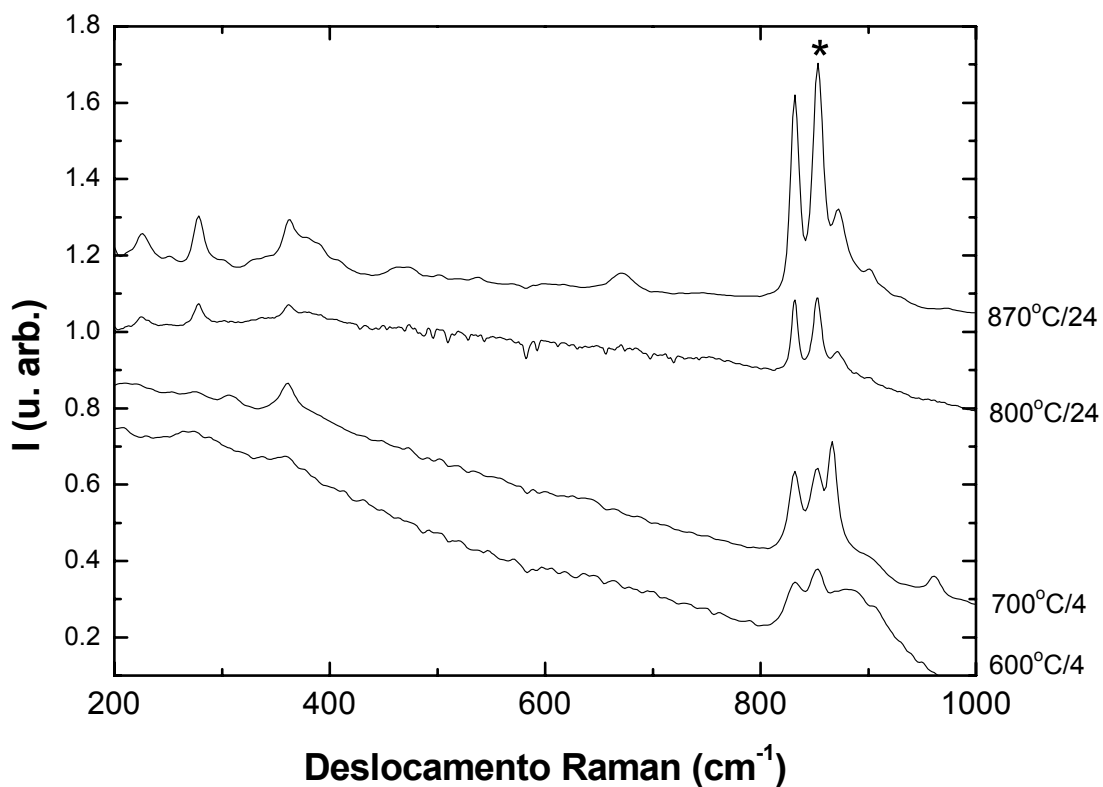


FIGURA 3.21 - Espectro Raman obtidos para as amostras de NTS2 calcinadas em diferentes temperaturas.

Tanto para as amostras de NTS1 quanto para as de NTS2, os espectros Raman revelam uma banda mais intensa em aproximadamente  $851\text{cm}^{-1}$ , assinalados por um asterisco nos espectros, em todas os tratamentos térmicos apresentados. Estes resultados confirmam a presença de centros de Ti pentacoordenados nas amostras o que está de acordo com os resultados de difração de raios X, onde os padrões de difração apresentam os picos referentes a fase de  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  em todos os casos relatados. Estes resultados também reforçam a análise da desordem apresentada pelas amostras obtidas em diferentes temperaturas sintetizadas por ambas as rotas, onde as amostras calcinadas em  $600^\circ\text{C}$  apresentam um certo grau de desordem que diminui com o aumento da temperatura. Esta desordem é caracterizada pela presença de picos alargados no espectro Raman, como pode ser visto nas Figuras 3.20 e 3.21.

A partir dos resultados acima apresentados, foram selecionadas algumas amostras as quais foram submetidas a microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o intuito de obter-se informações acerca da morfologia e tamanho dos grãos das mesmas.

Estas análises combinadas com a difração de raios X e também com a espectroscopia Raman podem contribuir com importantes informações para o trabalho. Neste caso, para o estudo da morfologia durante a evolução térmica foram submetidas a microscopia apenas as amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas e sintetizadas pela rota 2. Assim sendo, foram analisadas as amostras de NTS2 obtidas a  $600$  e  $700^\circ\text{C}$  por 4 horas bem como a  $870^\circ\text{C}$  por 24 horas. Para a comparação da morfologia das amostras cristalinas obtidas pelas duas rotas sintéticas distintas a amostra de NTS1 calcinada a  $870^\circ\text{C}$  durante 24 horas também foi analisada. As fotomicrografias destes materiais são mostradas na Figura 3.22.

Em uma inspeção cuidadosa destas fotomicrografias, pode-se verificar que assim como no caso das amostras de LTS, em todos os casos os materiais de NTS sintetizados se apresentam aglomerados, o que é característico do método de síntese tipo Pechini, como foi observado por Leite et al.[72]. Analisando cada amostra particularmente tem-se em (a) a presença de grãos com morfologias arredondados com um certo alongamento. Em (b) tem-se o alongamento dos grãos mais evidente indicando também coalescência entre os mesmos. Nas figuras (c) e (d) verifica-se sinais de coalescência mais evidentes. De modo geral verifica-se um

aumento no tamanho das partículas com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

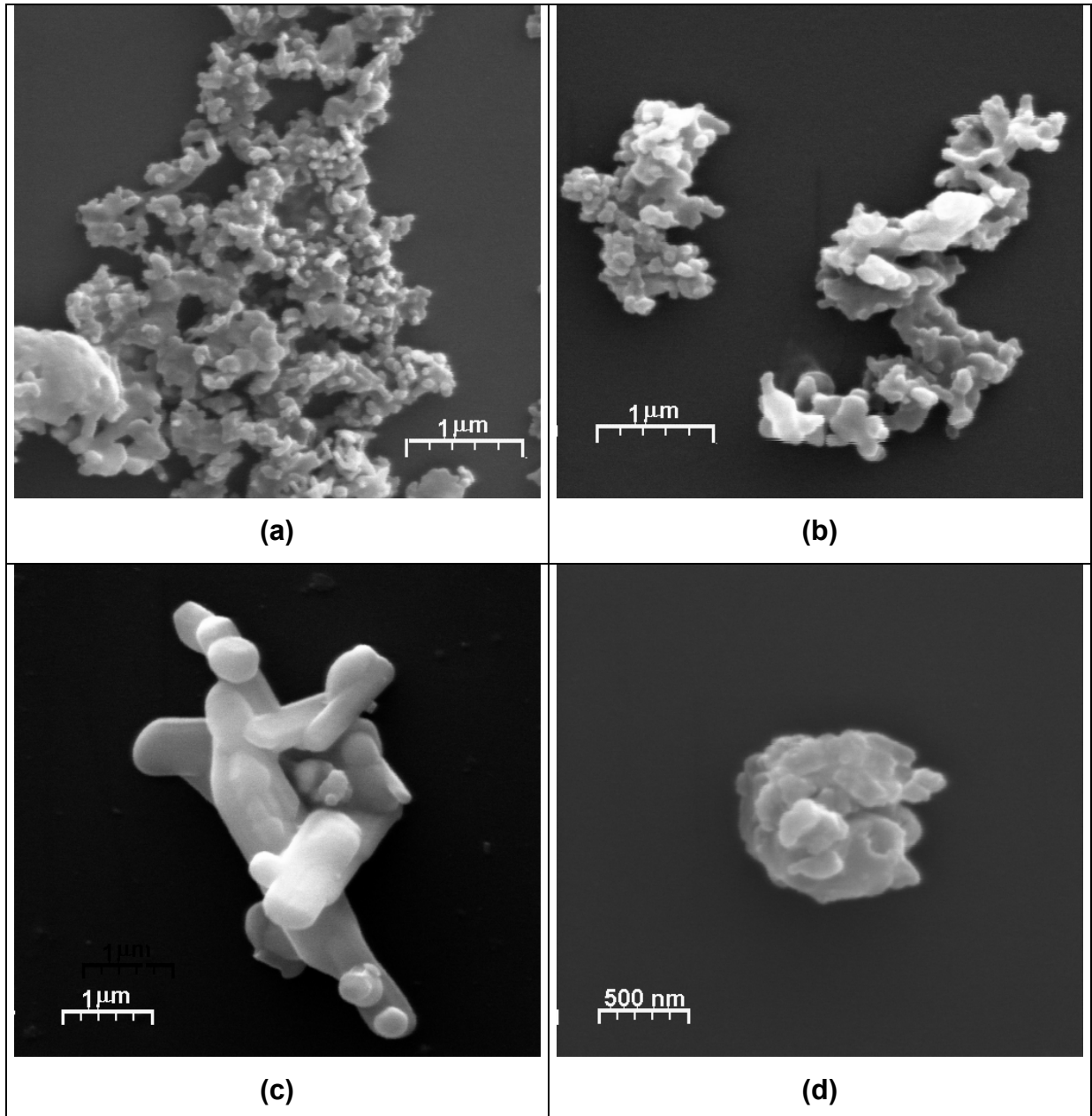


FIGURA 3.22 – Imagens de MEV das amostras (a) NTS2 600°C com aumento de 20000 vezes; (b) NTS2 700°C com aumento de 20000 vezes; (c) NTS2 870°C com aumento de 15000 vezes; (d) NTS1 870°C com aumento de 30000 vezes.



### 3.3 - Medidas de Luminescência

Após as caracterizações estruturais realizadas, foram estudadas as propriedades fotoluminescentes dos materiais de LTS e NTS. Estes estudos foram realizados utilizando-se dois comprimentos de onda de excitação distintos de 250nm (4,96 eV) e 488nm (2,54 eV). Estes comprimentos de onda foram selecionados devido ao primeiro ser o mesmo usado por Bouma e Blasse[5] e o segundo por ser utilizado para os titanatos tipo perovisquita desordenados citados na introdução deste trabalho[43-53]. As amostras cristalinas bem como aquelas que apresentaram desordem foram submetidas às análises com o intuito de verificar a influencia da estrutura na propriedade luminescente. Os resultados obtidos e as discussões pertinentes são descritas com detalhes a seguir para as amostras de LTS e NTS, respectivamente.

#### 3.3.1- Pós de $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$

Inicialmente serão apresentadas as medidas de luminescência realizadas com comprimento de onda de excitação de 250nm. Apenas os compostos de LTS2 foram submetidos a esta análise, e os resultados estão representadas na Figura 3.23.

Pode-se verificar com base na figura que esta propriedade não foi observada para estas amostras. Os dados reportados na literatura acerca da fotoluminescência deste composto não trazem informações sobre a estrutura cristalinas nem sobre as fases adicionais presentes nas amostras, tornando-se assim difícil uma comparação direta acerca destes dados.

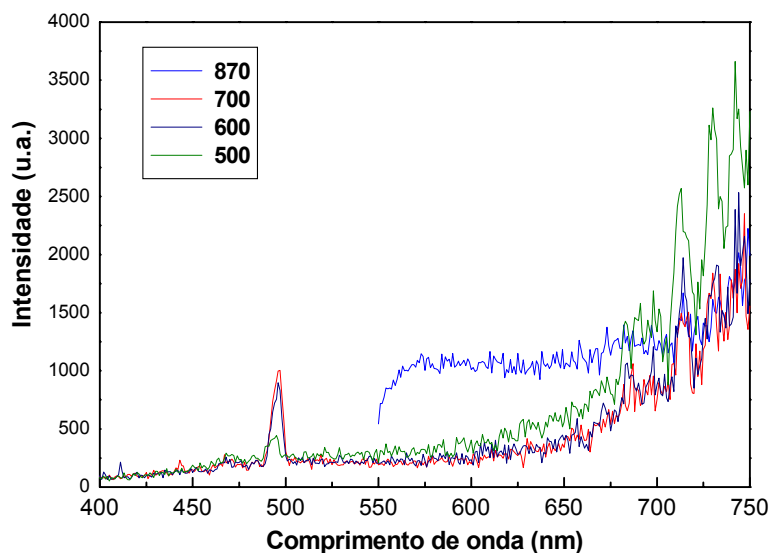


FIGURA 3.23 - Espectros de luminescência referentes aos pós calcinados a 500, 600 e 700°C por 4 horas, e 870°C por 24 horas das amostras de LTS2 ( $\lambda_{exc}=250\text{nm}$ ).

As medidas de fotoluminescência com comprimento de onda de excitação de 488nm foram realizadas para os compostos de LTS1 e LTS2 estão representadas nas Figuras 3.24 e 3.25, respectivamente.

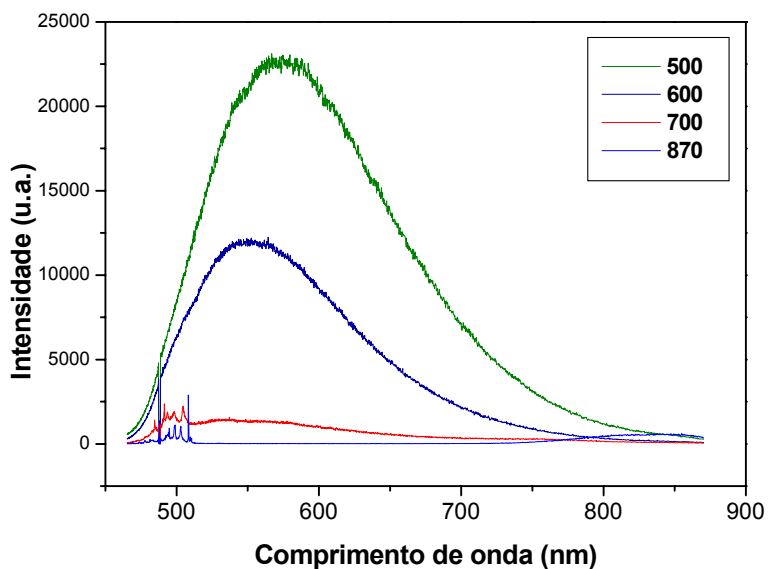


FIGURA 3.24 - Espectros de fotoluminescência referentes aos pós calcinados a 500, 600 e 700°C por 4 horas, e 870°C por 24 horas das amostras de LTS1 ( $\lambda_{exc}=488\text{nm}$ ).

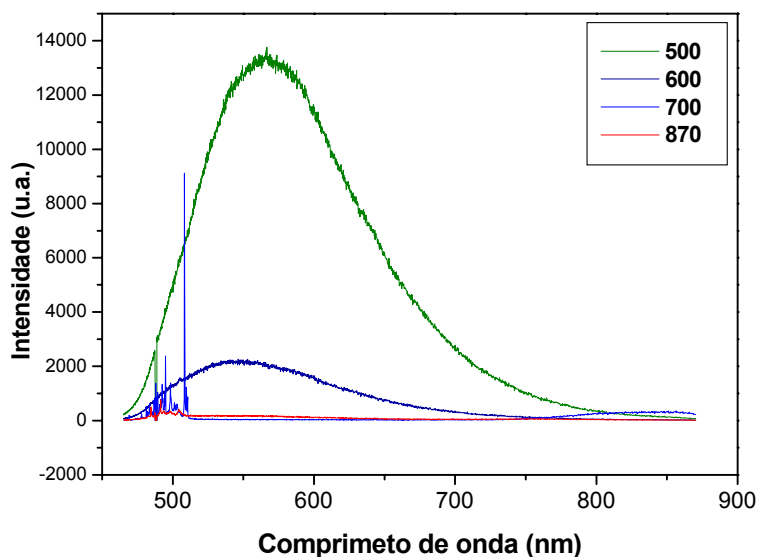


FIGURA 3.25 - Espectros de fotoluminescência referentes aos pós calcinados a 500, 600 e 700°C por 4 horas 870°C por 24 horas das amostras de LTS2 ( $\lambda_{exc}=488\text{nm}$ ).

As figuras revelam que, os pós calcinados a 500 e 600°C apresentam PL, enquanto para os materiais calcinados a 700°C ocorre uma clara diminuição da intensidade do pico de PL e este desaparece nas amostras preparadas a 870°C.

Verificando-se os difratogramas de raios X apresentados na Figura 3.2 e 3.3 da seção 3.1 tem-se que as amostras de LTS1 e LTS2, calcinada a 500 e 600°C, apresentam alto grau de amorficidade, que decresce com o aumento da temperatura. Assim, quando tem-se amostras cristalinas estas não apresentam PL nas condições do experimento. Aqui também deve-se ressaltar que as amostras que apresentam desordem apresentam picos de cristalização referentes a uma possível mistura de titanatos de lítio, composta principalmente pelo  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .

Estes resultados estão de acordo com aqueles reportados em nosso laboratório, onde as estruturas cristalinas perovisquitadas dos titanatos não apresentam fotoluminescência a temperatura ambiente, ao contrário das amostras desordenadas.

Em geral a fotoluminescência é um fenômeno que é comumente vinculado a defeitos estruturais ou a dopantes em um composto cristalino quando ocorre a baixa temperatura. A temperatura ambiente, acredita-se que o mecanismo responsável pela fotoluminescência seja outro. De fato nos anos 90, alguns autores

atribuíam este efeito a transferências de cargas entre átomos, depois uma outra teoria proposta foi que não era transferência de cargas, mas que a estrutura do composto em si criava a fotoluminescência. Entretanto, nos dias de hoje não existe um consenso acerca deste mecanismo que guia a fotoluminescência. No caso da fotoluminescência nos compostos de LTS, os resultados obtidos sugerem que a fotoluminescência na verdade pode ocorrer por intermédio de diferentes mecanismos os quais são dependentes da estrutura cristalina bem como do comprimento de onda de excitação utilizado.

### 3.3.2- Pós de $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$

As medidas de luminescência nos compostos de NTS foram procedidas inicialmente utilizando-se um comprimento de onda de excitação de 250nm. Estas foram realizadas apenas para os compostos de NTS2, e os espectros obtidos podem ser verificados na Figura 3.26.

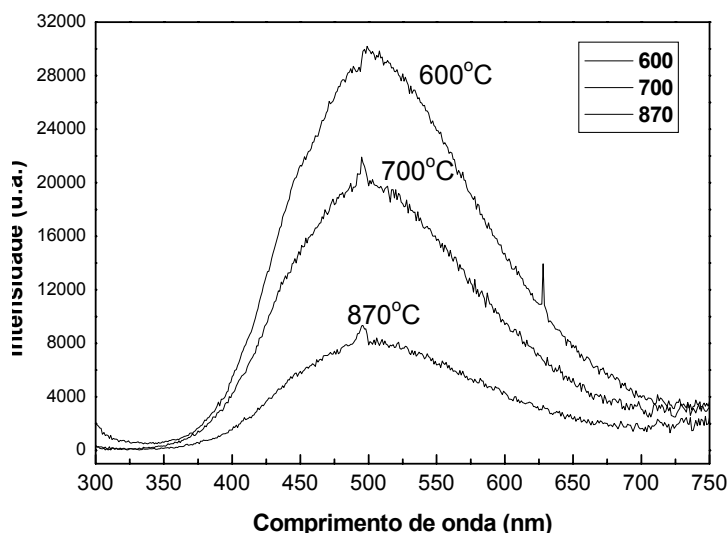


FIGURA 3.26 - Espectros de luminescência referentes aos pós calcinados a 500, 600 e 700°C por 4 horas, e 870°C por 24 horas das amostras de NTS2( $\lambda_{exc}=250\text{nm}$ ).

Pode-se verificar com base nestes espectros apresentados que as amostras analisadas apresentaram luminescência tanto no caso da amostra cristalina quanto para as que apresentaram um certo grau de desordem. Nota-se

que com o aumento do grau de desordem, que é caracterizado pela presença de uma banda larga nos difratogramas de raios X (Figura 3.12) ou pelo alargamento das bandas apresentadas no espectro Raman (Figura 3.20), há uma tendência ao desaparecimento da propriedade luminescente, indicando que neste caso uma certa organização da estrutura favorece a presença desta propriedade e assim sendo há uma estreita ligação entre as mesmas.

Foram realizadas então medidas de luminescência para os compostos de NTS1 e NTS2 utilizando-se um comprimento de onda de excitação de 488nm. Os resultados obtidos podem ser verificados nas Figura 3.27 e 3.28. Os espectros das amostras obtidas em diferentes temperaturas foram apresentados separadamente neste caso para melhor visualização, já que os mesmos se sobrepõem.

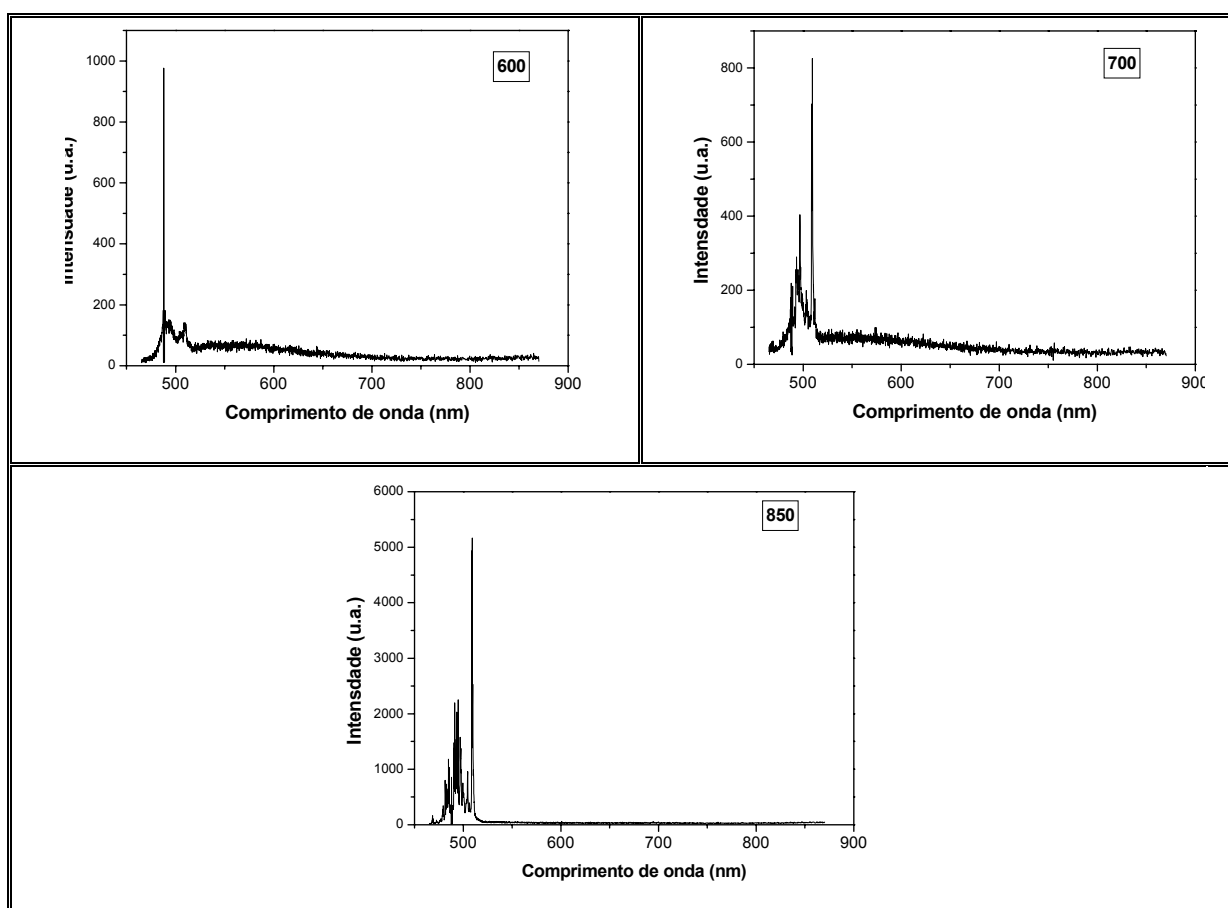


FIGURA 3.27 - Espectros de fotoluminescência referentes aos pós calcinados a 600 e 700oC por 4 horas, e 850oC por 24 horas das amostras de NTS1( $\lambda_{exc}=488\text{nm}$ ).

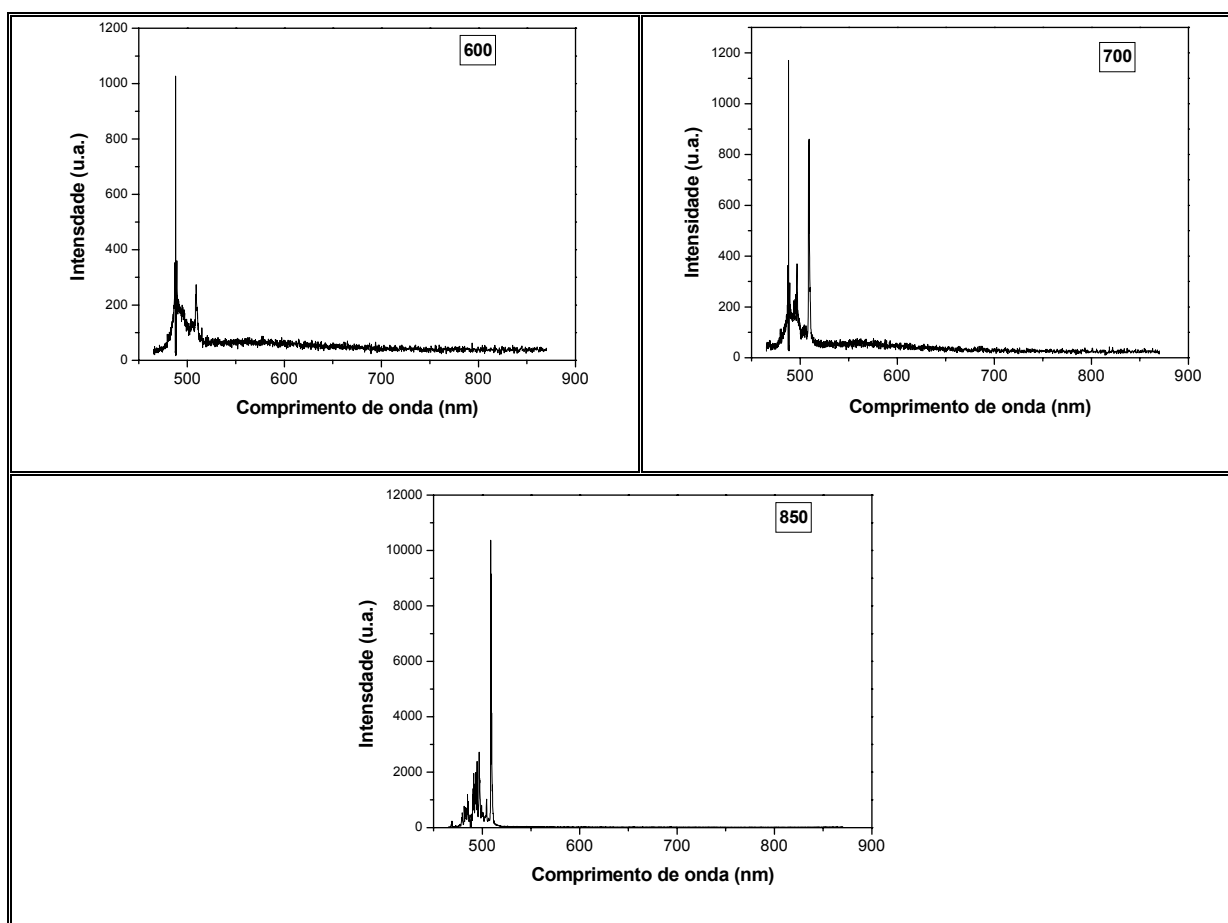


FIGURA 3.28 - Espectros de fotoluminescência referentes aos pós calcinados a 600 e 700°C por 4 horas 850°C por 24 horas das amostras de NTS2 ( $\lambda_{exc}=488\text{nm}$ ).

Pode-se verificar com base nas figuras acima apresentadas que em todos os casos as amostras não apresentaram fotoluminescência, e que é possível apenas observar os picos Raman das mesmas.

Estes resultados sugerem que neste caso a desordem do material é diferente daquela verificada para os titanatos (tipo perovisquitas) que apresentam fotoluminescência quando desordenados. Vale a pena lembrar que as amostras de NTS cristalizam diretamente na fase ortorrômbica de  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ , que já pode ser vista com tratamento térmico de 500°C. Esta última não foi submetida a medidas de luminescência devido ao alto teor de carbono presente tanto nas amostras sintetizadas pela rota 1 quanto pela rota 2.

De modo geral os resultados apresentados para os materiais reportados nas seções 3.3.1 e 3.3.2 sugerem que o mecanismo pelo qual ocorre a luminescência dependem da organização do material. Nos casos verificados tem-se que com uma excitação em 250nm, é importante que haja uma certa ordem-desordem no sistema, já no caso da excitação em 488nm, a propriedade pode ser auxiliada pelo crescimento da desordem do sistema cristalino. No entanto, o tipo ou a natureza da desordem parece também influenciar na verificação da propriedade luminescente.

### 3.4 - Cálculos Mecânico-Quânticos

Com o objetivo de dar mais subsídios para a melhor compreensão a respeito das propriedades luminescentes do  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$  e do  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  bem como de investigar os efeitos de deformações na estrutura cristalina destes compostos, foram realizados estudos mecânico-quânticos. Estes estudos serão descritos detalhadamente para cada material a seguir em tópicos separados, sendo que os resultados para o LTS serão apresentados inicialmente seguidos daqueles para o NTS.

Os cálculos foram realizados utilizando os pacotes computacionais periódicos VASP (Vienna ab initio Simulation Package) e Crystal98, que empregam a teoria da funcional de densidade.

#### 3.4.1- $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$

Primeiramente foram feitas otimizações da estrutura cristalina fazendo-se uso do VASP. Os “Pseudo Potentials Ultra Soft” foram fornecidos pelo grupo do VASP e os dados de parâmetros de rede, posições atômicas e grupo espacial foram retirados da referencia [12]. Em um primeiro momento, foi otimizado o volume em relação a energia da cela. Este volume então é fixado e as posições atômicas são relaxadas.

Os valores do volume da cela unitária bem como os parâmetros de rede e posições atômicas foram apresentados nas Tabelas 2.1 e 2.2, reportada no

capítulo 2 e foram utilizados para auxiliar o refinamento pelo método de Rietveld, descrito na seção 3.2.1.

Os dados acima referidos foram então utilizados para os cálculos no programa computacional Crystal98, representando a fase cristalina do LTS Representada na Figura 1.1). Para modelar uma fase estruturalmente mais desordenada, criou-se um modelo onde o átomo de oxigênio denominado O2 foi deslocado formando assim clusters  $[\text{TiO}_6]$  a partir dos clusters de  $[\text{TiO}_5]$ . A Figura 3.29 mostra um esquema dos centros de Ti onde em (a) tem-se a representação deste na estrutura cristalina e a seta indica o deslocamento causado para chegar em (b) na qual tem-se o esquema dos centro que sofreu o deslocamento. Nesta figura também são indicadas as distancias de ligações. Vale ressaltar que o esquema apresenta apenas os centros de Ti os quais foram afetados pelo deslocamento do O2, entretanto toda a estrutura cristalina foi considerada para os cálculos. Além disso o Ti representado no esquema, não se encontra-se acima do plano dos oxigênios, e não no mesmo plano.

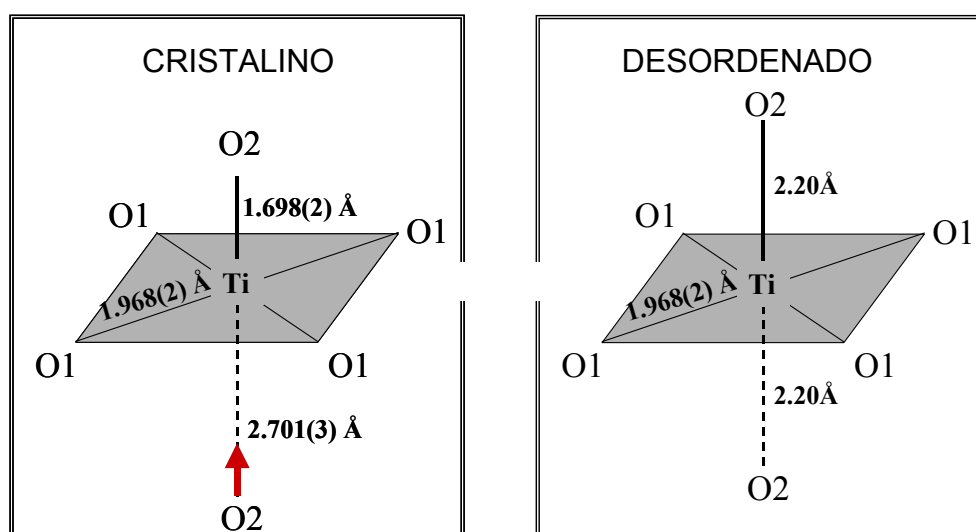


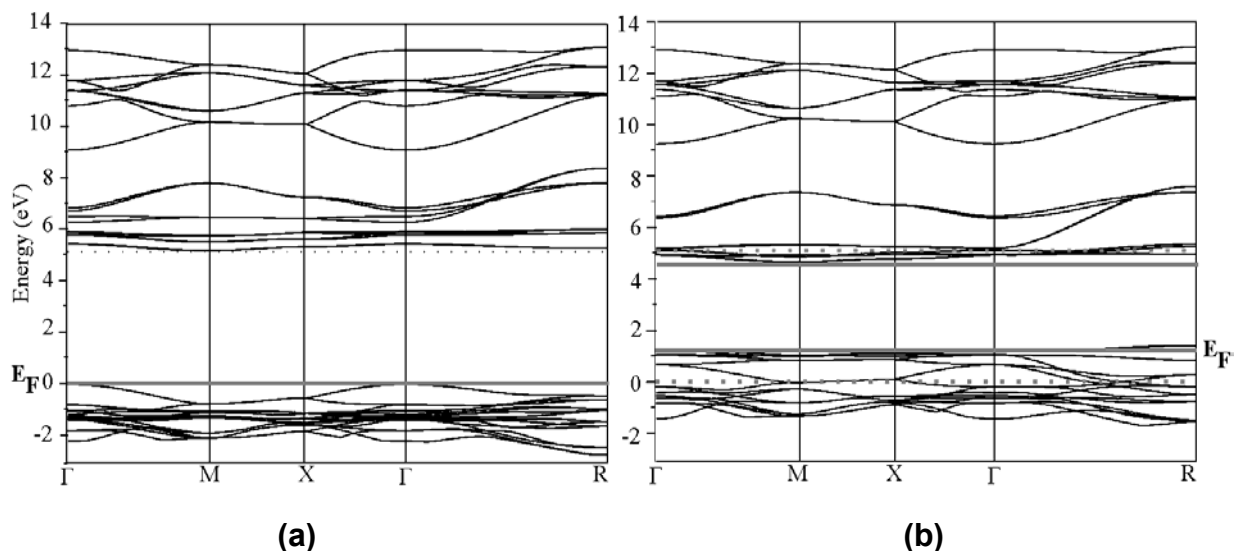
FIGURA 3.29 - Esquema para os centros de Ti do LTS cristalino e desordenado.

A partir de estudos realizados pelo grupo (LIEC), sabe-se que nas diferentes fases da síntese de titanatos pelo método Pechini, o titânio se apresenta hexacoordenado ou pentacoordenado, tendendo a aumentar a proporção de coordenação 6 ao longo da cristalização. Os materiais aqui estudados são um



exemplo de pentaordenação do Ti em sua fase cristalina. De um ponto de vista local, o deslocamento torna o centro de Ti mais ordenado, no entanto, do ponto de vista da cela unitária, o deslocamento perturba a ordem do sistema. Assim sendo o modelo que possui apenas “clusters”  $[\text{TiO}_6]$  será denominado desordenado, e o modelo que descreve a estrutura cristalina será chamado cristalino. É importante ressaltar que a desordem estrutural, não necessariamente representa os materiais obtidos experimentalmente, trata-se apenas de um modelo generalizado para que seja possível compreender seus efeitos nas propriedades destes materiais. Utilizou-se os modelos da Figura 3.29 para obter os resultados teóricos de estrutura de bandas, densidade de estados (DOS), densidade eletrônica de cargas e carga efetiva dos “clusters”.

A Figura 3.30 (a) e (b) representa as estruturas de bandas para os modelos cristalino e desordenado respectivamente.



**FIGURA 3.30 - Estrutura de bandas para o modelo (a) cristalino e (b) desordenado.**

Verifica-se que para o modelo cristalino, o topo da banda de valência (BV), que coincide com a energia de Fermi ( $E_f$ ), está localizado no ponto  $\Gamma$ . O “gap” de energia mínimo entre os pontos  $\Gamma$  e M é de 5,47eV. Já o “gap” de energia direto mínimo em  $\Gamma$  é de 5,73eV. O topo da BV observado para o modelo desordenado, encontra-se no ponto R e o ponto de menor energia na banda de condução (BC) é

em M, como para o modelo cristalino. O “gap” de energia mínimo entre os pontos R e M é de 3,65eV. Já o “gap” de energia direto mínimo em  $\Gamma$  é de 4,11eV. É importante ressaltar que os “gaps” de energias teóricos não puderam ser comparados com o experimental devido a presença de fases adicionais nas amostras, o que torna estas medidas não confiáveis. Verifica-se que com o deslocamento do O2 o “gap” de energia do material diminui, sugerindo que há uma relação direta entre este e a desordem estrutural.

As densidades de estados (DOS) total e projetada sobre os átomos está representada na Figura 3.31, onde (a) é referente ao modelo cristalino e (b) ao modelo desordenado. Pode-se observar que nos dois casos a banda de valência é predominantemente composta dos níveis 2p dos oxigênios e na banda de condução o predomínio é dos níveis 3d dos átomos de Ti. O que é esperado, já que o metal é deficiente em elétrons e portanto tende a contribuir para a banda de condução. Os estados do Si e do Li não contribuem na faixa de energia apresentada (-2 a 8eV). Verifica-se que o “gap” de energia diminui do cristalino para o desordenado, neste ultimo os orbitais 2p do oxigênio encontram-se com maiores energias e os orbitais do Ti sofrem uma diminuição da mesma.

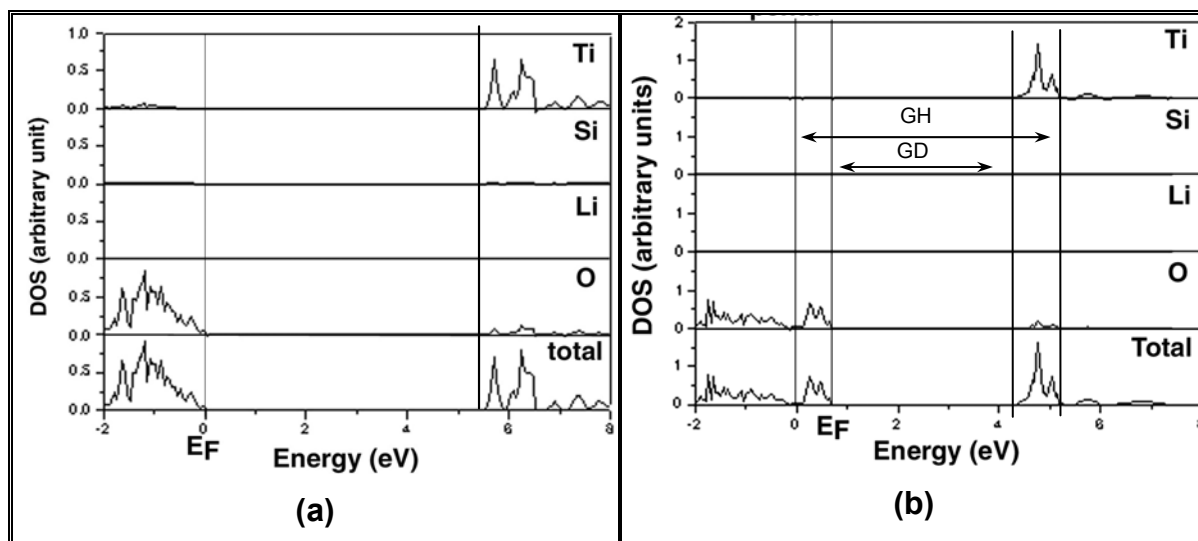


FIGURA 3.31 - DOS total projetado sobre os átomos do LTS (a) cristalino e (b) desordenado. Onde GC é o “gap” de energia do modelo cristalino e GD do desordenado.

Visando-se distinguir as contribuições dos oxigênios denominados O1 e O2, foram projetados os DOS sobre estes átomos tanto para o modelo cristalino quanto para o desordenado. Estes são representados na Figura 3.32 (a) e (b) respectivamente.

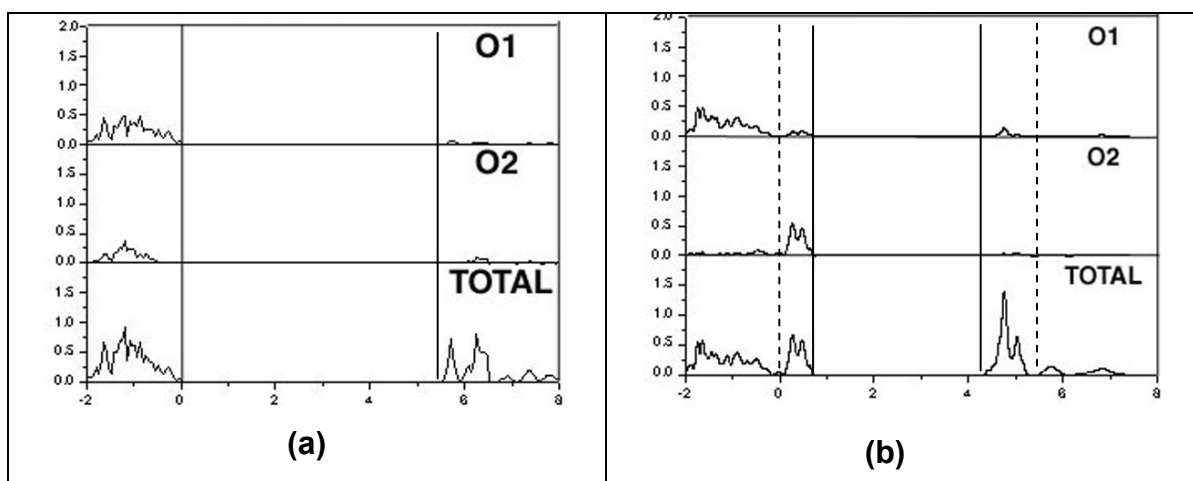


FIGURA 3.32 - DOS projetado sobre os oxigênios do LTS (a) cristalino e (b) desordenado.

Com base na Figura 3.3.2(a), Tem-se que o O1 é quem contribui mais fortemente na porção superior da banda de valência da estrutura cristalina. Já no caso do modelo desordenado (Figura 3.3.2(b)) os níveis do O2, que foi o oxigênio deslocado, são preponderantes na faixa de energia apresentada. A configuração dos “clusters” de Ti em uma estrutura de pirâmide de base quadrada (cristalino), apresenta distâncias de ligações Ti–O1 (oxigênios da base) de 1,984 Å, sendo assim maior que a distancia de ligação Ti–O2 de 1,699 Å. Portanto, as ligações Ti–O2 são mais fortes, mais estáveis e os níveis de energia correspondente mais espalhados. No caso do modelo desordenado, a distância Ti-O1 torna-se mais curta (que a distancia Ti-O2) e portanto os níveis de energia correspondente são mais espalhados.

Para compreender em maiores detalhes os estados eletrônicos, os contornos das densidades eletrônicas de cargas para o LTS foram plotados para a estrutura cristalina, na qual foram feitos deslocamentos progressivos do átomo de oxigênio O2 até que a distância Ti-O2 seja 2,2 Å, o que corresponde ao modelo desordenado. Os cortes de projeção das densidades de cagas foram feitas no plano formado pelos átomos de Ti, Si e O2, tornando visível a evolução da ligação Ti-O2

ao longo da distorção. A representação da densidade de carga pode ser vista na Figura 3.33. Pode-se observar que tanto as ligações Ti-O quanto as Si-O possuem caráter covalente. No caso das ligações Ti-O, isto é resultado da hibridização entre os orbitais 2p dos oxigênios e 3d do Ti, já no caso das ligações Si-O, a hibridização ocorre entre os orbitais 3p do Si e 2p do O.

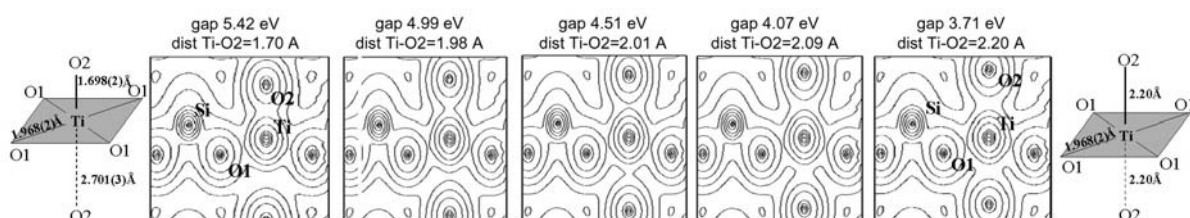


FIGURA 3.33 - Densidade de cargas para o LTS cristalino com deslocamento progressivo até o modelo desordenado.

deslocamento progressivo até o modelo desordenado.

Nesta Figura, pode-se verificar claramente que o deslocamento do O2 não influencia no caráter da ligação entre o silício e os oxigênios, nem as ligações Ti-O1. No caso das ligações Ti-O2, com distâncias de 2,2 Å, ainda temos um caráter covalente de ligação.

A influência do deslocamento do O2 sobre o “gap” de energia é apresentado na Figura 3.34.

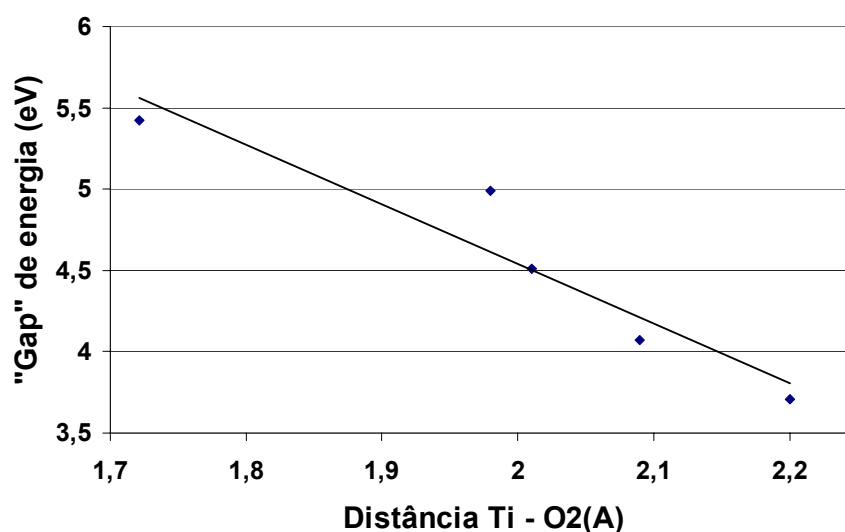


FIGURA 3.34 - Gráfico do “gap” de energia pela distância de ligação

Ti-O2.

Pode-se notar que ao plotar-se o gráfico do “gap” de energia em função da distância de ligação Ti-O2, onde o primeiro diminui com o aumento da ligação, verifica-se um decaimento com tendência linear.

Uma outra informação relevante ao trabalho é a carga dos “clusters” presentes na estrutura cristalina. Assim sendo, foram calculadas as distribuições de cargas de Mulliken dos “clusters” de SiO<sub>4</sub>, TiO<sub>5</sub> e TiO<sub>6</sub>. O modelo cristalino apresenta cargas formais de -0.38 e -1.47|e| para o SiO<sub>4</sub> e o TiO<sub>5</sub> respectivamente. Já no modelo desordenado, as cargas formais são de -0.36|e| para o SiO<sub>4</sub> e -1.49|e| para o TiO<sub>6</sub>, o que mostra pouca variação com o deslocamento. As cargas atômicas individuais, também sofrem apenas pequenas variações com a deformação estrutural.

Desta forma os resultados sugerem que o “gap” de energia do material está diretamente ligado a desordem do sistema, e qualquer deslocamento criado, promovem o desdobramento de níveis energéticos dentro da banda proibida. As estruturas são compostas de “clusters” de SiO<sub>4</sub> e TiO<sub>x</sub> (x=5 ou 6) e as cargas destes dois “clusters” são distintas, criando uma polarização da rede cristalina.

Estes resultados confirmam a teoria enunciada por nosso grupo, no caso dos titanatos tipo ATiO<sub>3</sub> na qual temos que para apresentar propriedade fotoluminescente com uma energia de excitação inferior ao “gap” energético um material precisa preencher duas condições: existência de níveis energéticos localizados dentro do “gap” de energia que permitem a formação de armadilhas de buracos e elétrons e coexistência de dois “clusters” de diferentes cargas, causando a polarização da estrutura cristalina e auxiliando a criação de pares elétron-buraco. Já com a linha de excitação de 250nm, os estados intermediários não são necessários para a ocorrência de fotoluminescência no LTS.

### 3.4.2 - Pós de Na<sub>2</sub>TiSiO<sub>5</sub>

O programa computacional Crystal98 foi utilizado para realização de cálculos para a estrutura cristalina (representada na Figura 1.2) e desordenada do NTS. Para representar uma fase estruturalmente mais desordenada, criou-se um modelo onde o átomo denominado Ti1 foi deslocado formando assim “clusters” TiO<sub>6</sub> a partir dos “clusters” de TiO<sub>5</sub>. Entretanto este modelo não necessariamente

representa a desordem verificada experimentalmente é apenas um meio de investigar a influência desta nas propriedades do material. A Figura 3.35 mostra um esquema dos centros de Ti onde em (a) tem-se a representação deste na estrutura cristalina e a seta indicando o deslocamento causado em (b) tem-se o esquema dos centro que sofreu o deslocamento. Nesta figura também são indicadas as distancias de ligações.

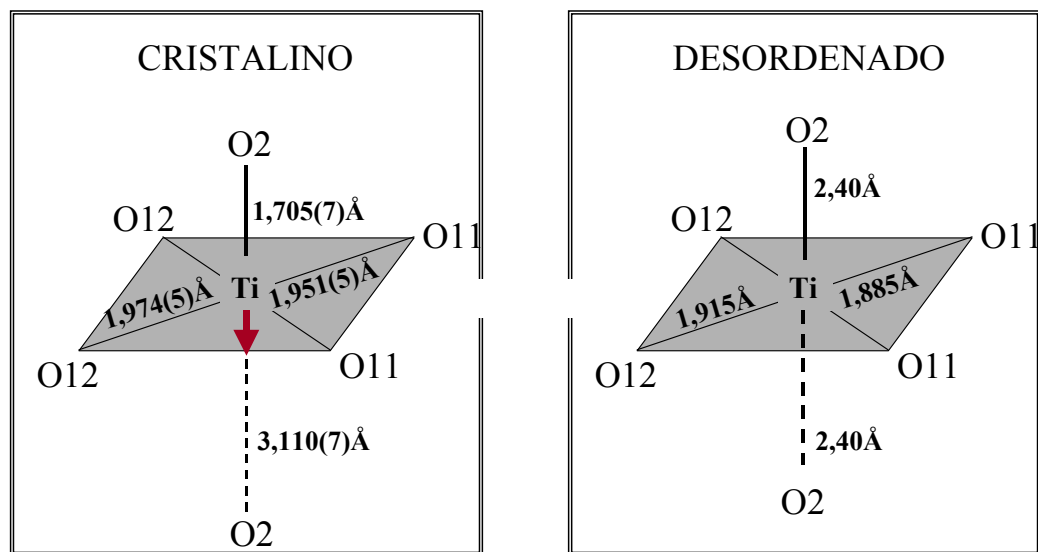


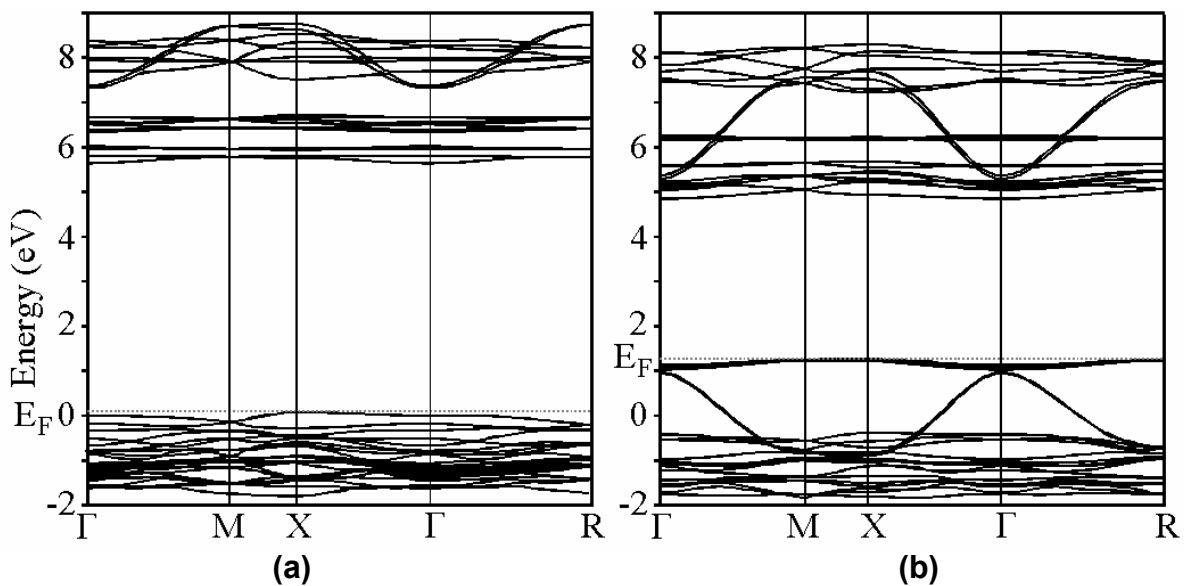
FIGURA 3.35 – Esquema para os centros de Ti1 do NTS cristalino e desordenado

Vale ressaltar que o esquema apresenta apenas os centros de Ti os quais foram afetados pelo deslocamento, entretanto toda a estrutura cristalina foi considerada para os cálculos. Assim sendo, neste caso o modelo desordenado, ficou com a seguinte configuração: centros de Si tetraédricos, centros Ti1 octaédricos e centros de Ti2 pentacoordenados.

Os modelos acima descritos foram utilizados para obter os resultados teóricos de estrutura de bandas e densidade de estados (DOS)

A Figura 3.36 a e b representa as estruturas de bandas para os modelos cristalino e desordenado respectivamente. Verifica-se que para o modelo cristalino, o topo da banda de valência (BV), que coincide com a energia de Fermi ( $E_f$ ), está localizado no ponto X já o ponto de menor energia na banda de condução. O “gap” de energia indireto mínimo entre os pontos X e  $\Gamma$  é de 5,58eV. O topo da BV observado para o modelo desordenado, encontra-se no ponto M e o ponto de menor

energia na banda de condução (BC) é em  $\Gamma$  e “gap” de energia indireto mínimo entre estes pontos é de 3,60eV. É importante ressaltar também que os “gaps” de energias teóricos não puderam ser comparados com o experimental devido a presença de fases adicionais nas amostras, o que torna estas medidas não confiáveis. Verifica-se que com o deslocamento do Ti1 o “gap” de energia do material diminui, sugerindo que há uma relação direta entre este e a desordem estrutural.



**FIGURA 3.36 – Estrutura de bandas para o modelo (a) cristalino e (b) desordenado.**

As densidades de estados (DOS) total e projetada sobre os átomos está representada na Figura 3.26, onde (a) é referente ao modelo cristalino e (b) ao modelo desordenado. Pode-se observar que nos dois casos a banda de valência é predominantemente composta dos níveis 2p dos oxigênios e na banda de condução o predomínio é dos níveis 3d dos átomos de Ti. O que é esperado, já que o metal é deficiente em elétrons e portanto tende a contribuir para a banda de condução. Os estados do Na não contribuem na faixa de energia apresentada (-2 a 8eV). No caso do Si há uma pequena contribuição na BV e na BC, entretanto esta foi aumentada cinco vezes para melhor visualização e portanto não é significativa. Verifica-se que o “gap” de energia diminui do cristalino para o desordenado, neste ultimo os orbitais

2p do oxigênio encontram-se com maiores energias e os orbitais do Ti sofrem uma diminuição da mesma.

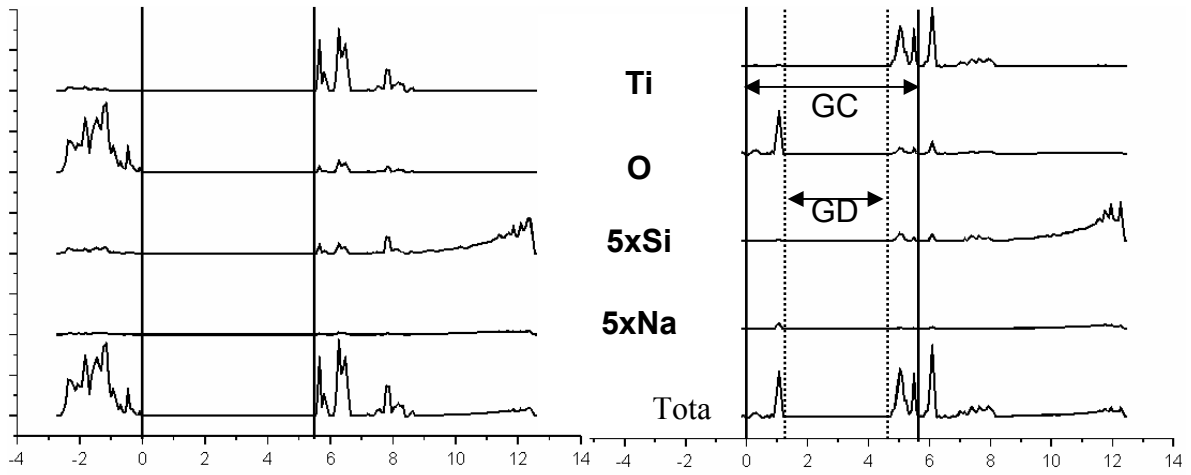


FIGURA 3.37 – DOS total projetado sobre os átomos do NTS (a) cristalino e (b) desordenado. Onde GC é o “gap” de energia do modelo cristalino e GD do desordenado.



## CAPÍTULO 4

### 4.1- Conclusões

Com base nos resultados descritos neste trabalho, pode-se concluir que as análises de espectroscopia Raman realizadas nas resinas poliméricas mencionadas na seção 3.1, sugerem que a rota sintética denominada rota 1, possibilita a segregação de fases devido a concorrência entre os cátions metálicos e o EG pelas carboxilas do AC. No caso da rota 2 há uma tendência a dificultar a segregação de fases, uma vez que a complexação dos cátions pelas carboxilas do AC ocorre sem a presença do EG. Isto foi confirmado pela quantificação de fases adicionais presentes nas amostras nas quais aquelas sintetizadas pela rota sintética 2 apresentaram menores quantidades de fases adicionais.. As rotas químicas baseadas em métodos tipo Pechini aqui utilizados mostraram-se eficientes para a obtenção da fase cristalina de  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$  e  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ . Também verificou-se que os parâmetros estruturais refinados dos materiais sintetizados, estão de acordo com aqueles apresentados na literatura.

Os resultados de luminescência, reportados nas seções 3.3.1 e 3.3.2, de modo geral sugerem que o mecanismo pelo qual ocorre a luminescência depende do comprimento de onda de excitação e da estrutura cristalina do material. Nos casos examinados constatou-se que com uma excitação em 250nm, é importante que haja uma certa organização do sistema, já no caso da excitação em 488nm, a propriedade é auxiliada pela desordem no sistema cristalino. No entanto, outro fator que parece influenciar na propriedade luminescente é o tipo ou a natureza da desordem. Além disso, a luminescência observada nas amostras de LTS com excitação em 488nm, possivelmente é da mesma natureza daquela verificada em titanatos desordenados.

Os cálculos mecânico-quânticos indicam que o “gap” de energia do material está diretamente ligado a desordem do sistema. No caso da estrutura de LTS as cargas formais dos clusters não apresentam variações significativas quando compara-se o modelo cristalino e o desordenado. Esta verificação complementa os resultados de fotoluminescência obtidos com comprimento de onda de excitação de 488nm (Figuras 3.22 e 3.25) onde os materiais desordenados apresentam a propriedade enquanto a ordenação dos mesmos faz com que esta desapareça Isto sugere que este tipo de fotoluminescência pode estar ligada a dois fatores:

existência de níveis energéticos localizados dentro do “gap” de energia, que permitem a formação de armadilhas de buracos e elétrons e coexistência de dois “clusters” de diferentes cargas, causando a polarização da estrutura cristalina e auxiliando a criação de pares elétron-buraco.

## CAPÍTULO 5

### Referências Bibliográficas

- [1] PIERRE, A.C. "Sol-gel processing of ceramic powders". *Amer Cer Soc Bull.*, 70: 1281, 1991
- [2] ] PECHINI, M. P. "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor". U. S. Patent N° 3330697, July 11 (1967).
- [3] CAMARGO, E. R., "Síntese do  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{1/3})O_3$ , (PMN) utilizando niobato de magnésio preparado pelo método pechini modificado", Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 1998. Dissertação de Mestrado.
- [4] LEITE, E.R.; SANTOS L.P.S.; CARNEIRO, N.L.V.; LONGO, E.; PASKOCIMAS, C. A; VARELA, J.A; Jr., F.L.; CAMPOS, C.E.M.; PIZANI, P.S. Photoluminescent of nanostructured  $PbTiO_3$  processed by high energy mechanical milling" *Appl Phys Lett*, 78: 2148, 2001.
- [5] BOUMA, B.; BLASSE, G. "Dependence of Luminescence of Titanates on their Crystal Structure" *J. Phys. Chem. Solids* 56 (2): 261, 1995.
- [6] 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, 4:1809, 1997.
- [7] FARGES, F.; BROWN, G. E. ; REHR J. J. "Coordination chemistry of Ti(IV) in silicate glasses and melts: I. XAFS study of titanium coordination in oxide model compounds", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60(16): 3023, 1996.
- [8] SU, Y.; BALMER, M.L.; BUNKER, B.C. "Raman spectroscopic studies of silicotitanates" *J. Phys Chem B*, 104: 8160 2000.
- [9] ANDERSSON, S.; WADSLEY, A. D. "The crystal structure of  $K_2Ti_2O_5$ ", *Acta Chem Scand*, 15: 663, 1961.
- [10] COHEN M. I.; BLUNT R. F. "Optical properties of  $SrTiO_3$  in the region of the absorption edge", *Phys Rev*, 168(3): 929, 1968.
- [11] MENG J. F.; HUANG Y.; ZHANG W.; SHU Z.; ZOU G. "Photoluminescence in nanocrystalline  $BaTiO_3$  and  $SrTiO_3$ ", *Phys Lett A*, 205: 72, 1995
- [12] KAMALASANAN, M.N.; KUMAR, N.D.; CHANDRA, S. "Structural, optical and dielectric properties of sol-gel deposited  $SrTiO_3$  thin films", *J. of Appl Phys*, 74, 679, 1993.
- [13] PANDA, B.; DHAR, A.; NIGAM, G. D.; BHATTACHARYA, D.; RAY, S. K. "Optical properties of RF sputtered strontium substituted barium titanate thin films", *Thin Solid Films*, 332: 46, 1998.

- [14] ZHU, J. S.; LU, X. M.; JIANG, W., TIAN, W., ZHU, M.; ZHANG, M. S.; CHEN, X. B.; LIU, X. "Optical study on the size effects in  $\text{BaTiO}_3$  thin films", *J. Appl Phys*, 81(3): 1392, 1997.
- [15] KIM, Y.-I.; JUNG, J. K.; RYU, K.-S. "Structural study of nano  $\text{BaTiO}_3$  powder by Rietveld refinement" *Mat. Res. Bull.* 39: 1045, 2004.
- [16] PONTES, F.M.; PONTES, D.S.L.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; 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 Tech*, 27 (2): 137, 2003.
- [17] PONTES, F.M.; ARAÚJO, E.B.; LEITE, E.R.; EIRAS, J.A., LONGO, E.; VARELA JA, PEREIRA-DA-SILVA, M.A. "Microstructure and dielectric properties of  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  thin film produced by the polymeric precursor method" *J. Mat. Res.*, 15 (5): 1176, 2000.
- [18]. LEE , E. J. H.; PONTES, F. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; MAGNANI, R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A. "Effects of post-annealing on the dielectric properties of  $\text{Au/BaTiO}_3/\text{Pt}$  thin film capacitors" *Mat. Lett.*, 58( 11): 1715, 2004.
- [19] BLASSE, G. "Fluorescence of compounds with fresnoite ( $\text{Ba}_2\text{TiSiO}_8$ ) structure", *J. Inorg. Nucl Chem*, 30: 2283, 1968.
- [20] ZIADI, A.; THIELE, G.; ELOUADI, B. "The crystal structure of  $\text{Li}_2\text{TiOSiO}_4$ " *J. Solid State Chem.*, 109: 112, 1994.
- [21] ZIADI, A.; HILLEBRECHT, H.; THIELE, G.; ELOUADI, B. "Crystal structure of  $\text{LT-Na}_2\text{TiOSiO}_4$  and its relation to the tetragonal HT- form" *J. Solid State Chem.*, 123: 324, 1996.
- [22] ZAMPIERI, M. "Análise teórico-experimental dos complexos de citratos precursores para a síntese química de compostos do tipo  $\text{ABO}_3$  pela rota de Pechini modificada" Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2002. Dissertação de Mestrado.
- [23] PARIS, E. C.; LEITE, E. R.; LONGO, E. E VARELA, J. A. "Synthesis of  $\text{PbTiO}_3$  by the polymeric precursors method". *Mater. Lett.*, 37: 1, 1998.
- [24] PONTES, F. M.; LONGO, E; RANGEL; J. H. G.; BERNARDI, 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, 2000.
- [25] KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. "Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method". *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 72(7):1427, 1999.
- [26] DURAN, P.; CAPEL, F.; TARTAJ, J.; MOURE, C. " $\text{BaTiO}_3$  formation by thermal decomposition of a  $(\text{BaTi})$ -citrate polyester resin in air" *J. Mater. Res.* 16 (1): 197, 2001.
- [27] LEITE, E. R.; CARREÑO, N.L.V.; LONGO, E.; PONTES, F. M.; BARISON, A.; FERREIRA, A. G.; MANIETTE, Y. VARELA, J.A. "Developmente of metal- $\text{SiO}_2$

nanocomposites in a single-step process by polymerizable complex method” *Chem. Mater.*, 14: 3722, 2002.

[28] CARREÑO, N.L.V.; LEITE, E. R.; SANTOS, L.P.S.; LSBOA-FILHO, P.N.; LONGO, E.; ARAUJO, G.C.L.; BARISON, A.; FERREIRA, A. G.; VALENTINI, A.; PROBST, L.F.D. “Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mezoporosa de  $\text{SiO}_2$ ” *Quim. Nova*, 25(6): 935, 2002.

[29] KIM, K. H.; HUMMEL, F.A. “Studies in lithium oxide systems .VI. progress report on the system  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ ” *J. Amer Cer Soc.*, 42 (6): 286, 1959

[30] MATSUI, M. “Carbon dioxide gas sensor with  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$  solid electrolyte and  $\text{NiO}-\text{Li}_2\text{CO}_3$  as sensing electrode” *J. Cer Soc. Jpn.* 111 (11): 848, 2003.

[31] GLASSER, F.P.; MARR J. “Phase relations in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ ” *J. Amer Cer Soc.*, 62 (1-2): 42, 1979.

[32] NYMAN, H.; O’ KEEFFE, E M. “ Sodium Titanium silicate,  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ ” , *Acta Cryst. B*, 34: 905, 1978.

[33] ILYUSHIN, G.D. “Phase relations in the  $\text{LiOH}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  system at 500 degrees C and 0.1 GPa” *Inorg. Mat.* 38 (9): 927, 2002.

[34] PENG, G.W.; LIU, H.S. “FT-IR and XRD characterization of phase-transformation of heat-treated synthetic natisite ( $\text{Na}_2\text{TiOSiO}_4$ ) powder” *Mat. Chem. Phys.*, 42 (4): 264-275 DEC 1995.

[35] BASTOW, T.J.; BOTTON, G.A.; ETHERIDGE, J.; SMITH, M.E.; WHITFIELD, H.J. “A study of  $\text{Li}_2\text{TiOSiO}_4$  and  $\text{Li}_2\text{TiOGeO}_4$  by X-ray powder and electron single-crystal diffraction, O-17 MAS NMR and O K-edge and Ti L-2, L-3-edge EELS” *Acta Cryst. A*, 55 (1): 127, 1999.

[36] KAKIHANA, M. “Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides”. *Jsol-Gel Sci. Tech.*, 6: 5, 1996.

[37] KUMAR, S; MESSING, G.L. “thesis of barium titanate by a basic pH pechini process” *Better Ceramic Through Chemistry V, MRS Symp. Proc.*, 271: 95, 1992.

[38] OKUBO, T.; KAKIHANA, M.; “Low temperature synthesis of  $\text{Y}_3\text{NbO}_7$  by polymerizable complex method: utilization of a methanol-citric acid solution of  $\text{NbCl}_5$  as a novel niobium precursor” *J. Alloy and Comp.* 256: 151, 1997.

[39] PINHEIRO, C.D. “Estudo Mecanico-quantico de Compostos com propriedades luminescentes”. Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2003. Tese Doutorado.

[40] Blasse, G.; Grabmaier, B. C. “Luminescent Materials”, Springer-Verlag, Berlin, 1994.

- [41] PIZANI, P.S.; LEITE, E.R.; PONTES, F.M. PARIS, E.C.; RANGEL, JH.; LEE, E.; LONGO E. DELEGA,P.; VARELA J. "Photoluminescence of Disordered ABO<sub>3</sub> Perovskites", *Appl. Phys. Lett.*, 77(6), 824, 2000.
- [42] HAART, L.G.J.; DE VIRES,A.J.; BLASSE,G. "On the Photoluminescence of Semiconducting Titanates Applied in Photoeletronical Cells" *J.Solid State Chem.*, 59: 291, 1985.
- [43] ALARCON, J.; BLASSE,G. "On the factors Determining the Titanate Luminescence in Solids" *Phys .Stat. Sol.*, 78 (55): 627, 1993.
- [44] 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, E V. "Amorphous Lead Titanate: a New Wide-band Gap Semiconductor with Photoluminescence at Room Temperature", *Adv. Mat. Opt. Electron.*, 10: 235, 2000.
- [45] PONTES, F.M.; LEITE, E.R.; LONGO, E; VARELA, J.A.; PIZANI, P.S.; CAMPOS, C.E.M.; LANCIOTTI, F. "Correlation between the surface morphology and structure and the photoluminescence of amorphous PbTiO<sub>3</sub> thin films obtained by the chemical route" *Adv. Mat. Opt. Electron*, 10 (2): 8, 2000.
- [46] LEITE, E.R.; PONTES, F.M.; LEE, E.J.H.;AGUIAR, R.; LONGO, E.; PONTES, D.L.S.; NUNES, M.S.J.; MACEDO, H.R.; PIZANI, P.S; LANCIOTTI JR, F; BOSHI, T.M.; VARELA, J.A; PASKOCIMAS, C.A. "A Novel Approach for the Development of Photoluminescent Material" *Appl. Phys. A*, 74: 529, 2002.
- [47] PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.;LAZARO, S.R.; VARELA, J.A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, F. "The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in CaTiO<sub>3</sub>", *J.Mat. Chem*, 78: 227, 2002.
- [48] 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 BaTiO<sub>3</sub> amorphous thin films prepared by the chemical route" *J. Lum.* 104 (3): 175, 2003.
- [49] PONTES, F. M.; LONGO, E.; LEITE, E. R ; LEE,E. J. H.;VARELA, J. A; PIZANI, P. S; CAMPOS,C. E. M.; LANCIOTTI JR, F.; MASTELLARO,V.; PINHEIRO,C. D. "Photoluminescence at Room Temperature in Amorphous SrTiO<sub>3</sub> Thin Films Obtained by Chemical Solution Deposition" *Mat. Chem. Phys.* 1-5 (2002).
- [50] FREITAS, G. F. G.; NASAR,R. S.; CERQUEIRA, M.; MELO, D. M. A.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; VARELA J. A. "Photoluminescence in amorphous PLZ" *Ceram. Int.*, 29, ( 7);, 793, 2003.
- [51] LEITE , E. R.; PONTES , F. M.; LEE, E. J. H.; AGUIAR, R.; LONGO, E.; PONTES, D. S. L.; NUNES , M. S. J.; PIZANI, P. S.; LANCIOTTI JR, F.; BOSCHI, T.M.; VARELA, J.A.; PASKOCIMAS,C.A.; PINHEIRO, C. D.; TAFT,C.A. "An investigation of metal oxides which are photoluminiscent at room temperature" *J. Mol. Structure: THEOCHEM*, 668,(2-3): 87, 2004.

- [52] MELO, D.M.A.; CESAR, A.; MARTINELLI, A.E.; SILVA, Z.R.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; PIZANNI, P.S. “ Room temperature photoluminescence of amorphous  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  doped with chromium” *J.Solid State Chem.*,177 (3): 670, 2004.
- [53] ANDRÉS, J.; BELTRAN, J. “Química teórica y Computacional”, Cap.4.
- [54] CANHAM, L.T. “Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers” *Appl Phys Lett.*, 57 (10): 1046, 1990.
- [55] TUTOR -SÁNCHEZ, J.; ARMELLES-REIG, G.; RODRÍGUEZ-COPPOLA, H. “Nanoestruturas Semicondutoras Fundamentos y Aplicaciones”, 2003.
- [56] WEST,A.R. “Solid State Chemistry and its Applications”, John Wiley & sons, 1989.
- [57] SHUKER, R.; GAMMON, W., “Raman-Scatteing Selection-rule and the Density of States in Amorphous Materials” *Phys. Rev. Lett.* 25: 222, 1970.
- [58] ZANELATTO, G., “Caracterização de Micro-estruturas por Espalhamento Raman, Programa de Pós-Graduação em Física-UFSCar,1995. Dissertação de Mestrado.
- [59] VILA,C., “ Síntese e caracterização do espinélio  $Zn_4 Ni_3 Sb_2 O_{12}$  Dopado com Cobalto Cobre e Niobio” , Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar,2002. Dissertação de Mestrado.
- [60] BERNARDI, M.I.B., “Desenvolvimento de Filmes de  $SnO_2$ ” , Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar,2001. Tese de Doutorado
- [61] ESCOTE, M.T. “Estudo da Transição Metal-isolante em óxidos de Terra Rara e Níquel” , Departamento de Física dos Materiais e Mecânica - Instituto de Física – USP, 2002. Tese de Doutorado.
- [62] YOUNG, R.A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS,T.S.; PAIVA-SANTOS, C.O. “DBWS-9411 - an upgrade of the DBWS\*. \* programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers” *J.Appl. Cryst.*, 28: 366, 1995.
- [63] YOUNG, R.A.;LARSON A. C.; PAIVA-SANTOS, C.O. “O Método de Rietveld-2000” Araraquara, São Paulo.
- [64] RODDRIGUEZ-CARVAJAL, J., “Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction” , *Physica B: Condensed Matter*, 192, (1-2), 55, 1993.
- [65] PAIVA-SANTOS, C.O. *Aplicações do método de Rietveld*, Tese de Livre docência, IQ-Unesp Araraquara (2000).
- [66] SAUNDERS V. R.; DOVESI R.; ROETTI C.; CAUSA M.; HARRISON N. M.; ORLANDO R.; ZICOVICH-WILSON C. M.; CRYSTAL98 User`s Manual University of Torino, Torino, 1998.

- [67] KOJAL, J. A. "XCrySDen - a new program for displaying crystalline structures and electron densities" *J. Mol. Graph. Model.*, 17, (3-4): 176, 1999.
- [68] LEE, C.; YANG, R. G.; PARR, R. G. "development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density" *Phys. Rev. B*, 37: 785, 1988.
- [69] BECKE, D. J. "Density-functional thermochemistry .3. the role of exact exchange" *Chem. Phys.* 98: 5648,.1993.
- [70] ALONSO, J.A., MARTINEZ-LOPE, M.J., CASAIS, M.T., GARCIA-MUNOZ, J.L., FERNANDEZ-DIAZ, M.T., ARANDA, M.A. "High-temperature structural evolution of RNiO<sub>3</sub> (R = Ho, Y, Er, Lu) perovskites: charge disproportionation and electronic localization" *Phys. Ver. B* 64 (9): Art. No. 094102 , 2001.
- [71] BESSE,N.E.; O`KEEFE,M. "Bond-valence parameters for solids" *Acta Cryst. B.*, 47: 192, 1991.
- [72] ] LEITE, E.R.; NOBRE, M. A. L.; CERQUEIRA, M.; LONGO, E.; VARELA, J.A. "Particle growth during calcination of polycation oxides synthetized by polymeric precursors method" *J. Am. Cer. Soc.*, 80: 2649, 1997.
- [73] VUOLO, J.H. "Fundamentos da Teoria de Erros" 2<sup>a</sup> ed, São Paulo, Edgard Blücher Ltda,1996.



## Anexo

### Propagação de erros

Quando tem-se uma grandeza física experimental esta deve ser determinada a partir de uma medição e o resultado é sempre uma aproximação para o verdadeiro valor da grandeza. A teoria de erros tem como objetivos determinar o melhor valor possível para a grandeza medida, bem como determinar como o melhor valor obtido pode ser diferente do valor verdadeiro. O melhor valor mensurado para a grandeza pode também ser chamado de melhor estimativa ou, simplesmente, valor experimental para a grandeza física.

Uma forma usual de se especificar a incerteza em um resultado é a incerteza padrão(  $\sigma$  ) que pode ser definida como o desvio padrão da distribuição de erros.

Neste trabalho foram realizados cálculos para estimar as distâncias de ligações, distorções dos centros de titânio e dos centros de silício e, também, a valência formal destes metais. A distância de ligação entre dois átomos é calculada como função das posições atômicas (x, y, z) destes átomos, assim sendo os erros associados a estas devem ser levados em conta. Os cálculos das distorções e das valências formais, são baseados nas distancias das ligações, o que torna necessário calcular a propagação dos erros envolvidos.

De modo geral, quando tem-se uma grandeza  $w$  que é calculada como função de outras grandezas  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , podese representa-la por:

$$w = w(x, y, z). \quad (A1)$$

Admitindo-se as grandezas  $x$ ,  $y$ ,  $z$  como experimentais, tem-se as incertezas padrões correspondentes como sendo  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_z$  respectivamente. Se os erros nas variáveis  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , são independentes entre si, a incerteza padrão em  $w$  é em primeira aproximação, dada por[72]:

$$\sigma_w^2 = \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)^2 \sigma_y^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2 \sigma_z^2 . \quad (A2)$$

Ao calcularmos a distância de ligação entre dois átomos A e B tem-se a seguinte equação

$$d_{AB}^2 = (x_B - x_A)^2 a^2 + (y_B - y_A)^2 b^2 + (z_B - z_A)^2 c^2 \quad . \quad (\text{A3})$$

Desta forma, o calculo do erro associado a esta grandeza é descrito por

$$\begin{aligned} \sigma_{AB}^2 = & \left( \frac{\partial d_{AB}}{\partial x_A} \right)^2 \sigma_{x_A}^2 + \left( \frac{\partial d_{AB}}{\partial x_B} \right)^2 \sigma_{x_B}^2 + \left( \frac{\partial d_{AB}}{\partial a} \right)^2 \sigma_a^2 + \left( \frac{\partial d_{AB}}{\partial y_A} \right)^2 \sigma_{y_A}^2 + \left( \frac{\partial d_{AB}}{\partial y_B} \right)^2 \sigma_{y_B}^2 + \left( \frac{\partial d_{AB}}{\partial b} \right)^2 \sigma_b^2 + \\ & + \left( \frac{\partial d_{AB}}{\partial z_A} \right)^2 \sigma_{z_A}^2 + \left( \frac{\partial d_{AB}}{\partial z_B} \right)^2 \sigma_{z_B}^2 + \left( \frac{\partial d_{AB}}{\partial c} \right)^2 \sigma_c^2 \end{aligned} \quad (\text{A4})$$

No caso dos cálculos das distorções dos centros de Ti e Si (equações 3.1 e 3.4) e da valência formal dos átomos (equações 3.2 e 3.3) os erros associados foram calculados a partir das equações A5 e A6, respectivamente, e estas são descritas a seguir

$$\sigma_{\Delta d}^2 = \frac{1}{n} \sum_{1,n} \left( \frac{\partial \Delta d}{\partial d_n} \right)^2 \sigma_{d_n}^2 + \left( \frac{\partial \Delta d}{\partial \langle d \rangle} \right)^2 \sigma_{\langle d \rangle}^2 \quad , \quad (\text{A5})$$

onde n=4 para os centros tetraédricos de Si e n=6 para os octaedros de Ti.

$$\sigma_{V_i}^2 = \sum_j \left( \frac{\partial V_{ij}}{\partial d_{ij}} \right)^2 \sigma_{d_{ij}}^2 \quad . \quad (\text{A6})$$

A partir destas expressões foi feita a propagação de erros experimentais envolvidos nas estimativas das distâncias de ligação e nas distorções dos centros tetraédricos e octaédricos, que foram calculados por meio dos dados de refinamento Rietveld para as amostras de LTS e NTS.