

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

***“TITANATOS DE ALCALINOS TERROSOS: A ORDEM  
ASSOCIADA À DESORDEM”***

**Mário Lúcio Moreira\***

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do título de  
DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de  
concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

**Orientador: Prof. Dr. Elson Longo**

**\* Bolsista CNPq**

**São Carlos- SP  
2010**

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

M838ta

Moreira, Mário Lúcio.

Titanatos de alcalinos terrosos : a ordem associada à  
desordem / Mário Lúcio Moreira. -- São Carlos : UFSCar,  
2010.

113 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,  
2010.

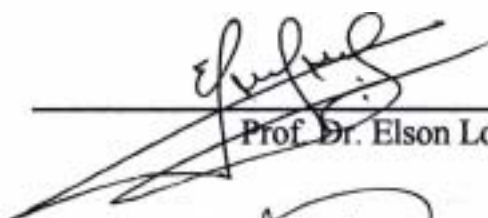
1. Físico-química. 2. Síntese hidrotérmica. 3.  
Cristalografia. 4. Ordem-desordem estrutural. 5.  
Fotoluminescência. I. Título.

CDD: 541.3 (20<sup>a</sup>)

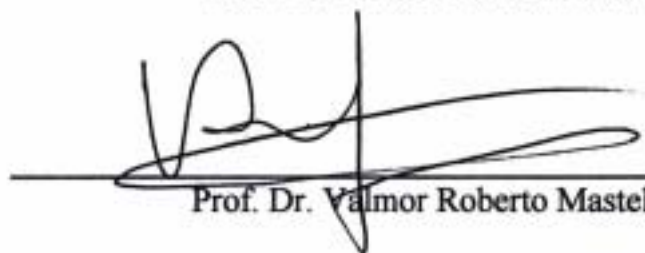
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Doutorado**

---

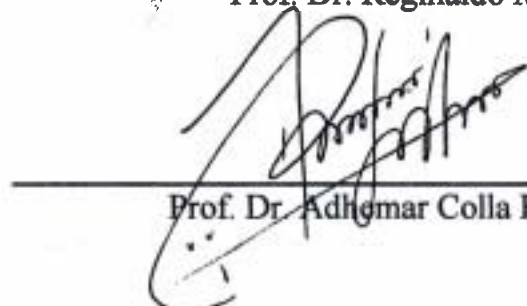
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato **Mário Lúcio Moreira**, realizada em 26 de fevereiro de 2010:*

  
Prof. Dr. Elson Longo da Silva

  
Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro

  
Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

  
Prof. Dr. Reginaldo Muccillo

  
Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho

## **Epigrafe**

*Eu acredito:*

*Que a fé em Deus dá sentido e finalidade à vida.*

*Que a fraternidade entre os homens transcende a soberania das nações.*

*Que a justiça econômica pode ser melhor obtida por homens livres, através da livre iniciativa.*

*Que os governos devem ser mais de leis do que de homens*

*Que o grande tesouro da terra está na personalidade humana.*

*E que servir a humanidade é a maior obra de uma vida!*

*Câmara Junior Internacional (JCI)*

*Dedico este trabalho a toda minha família,*

*A qual teve de se acostumar com minha ausência constante!*

# Sumário

<b>Agradecimentos</b>	<b>vi</b>
<b>Publicações</b>	<b>viii</b>
<b>Resumo</b>	<b>x</b>
<b>Abstract</b>	<b>xii</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>xiv</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xviii</b>
<b>Índice de Abreviações e Símbolos</b>	<b>xix</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>1.1 – A origem das Perovskitas</b>	<b>1</b>
<b>1.2 – A Ordem associada à Desordem</b>	<b>2</b>
<b>1.3 – Titanato de Bário (<i>BaTiO<sub>3</sub></i>)</b>	<b>5</b>
<b>1.4 – Titanato de Cálcio (<i>CaTiO<sub>3</sub></i>)</b>	<b>7</b>
<b>1.5 – Titanato de Estrôncio (<i>SrTiO<sub>3</sub></i>)</b>	<b>8</b>
<b>1.6 – Método Hidrotermal Assistido por Microondas</b>	<b>10</b>
<b>1.7 – Espectroscopia de Fotoluminescência</b>	<b>15</b>
<b>1.8 – Métodos Computacionais Periódicos</b>	<b>20</b>
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>23</b>
<b>3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>24</b>
<b>3.1 – Síntese dos sistemas BTO, CTO e STO</b>	<b>24</b>
<b>4 – CARACTERIZAÇÕES</b>	<b>28</b>
<b>4.1 – Difração de Raios X e Refinamentos pelo Método de Rietveld</b>	<b>28</b>
<b>4.2 – Espectroscopia Raman</b>	<b>32</b>
<b>4.3 – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho</b>	<b>32</b>
<b>4.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura</b>	<b>33</b>
<b>4.5 – Microscopia Eletrônica de Transmissão</b>	<b>33</b>
<b>4.6 – Espectroscopia de Raios X Próximo à Borda de Absorção</b>	<b>34</b>
<b>4.7 – Espectroscopia de Absorção Atômica por Plasma Induzido</b>	<b>34</b>
<b>4.8 – Espectroscopia de Absorbância UV-visível</b>	<b>35</b>
<b>4.9 – Métodos Computacionais</b>	<b>38</b>
<b>4.10 – Espectroscopia de Fotoluminescência</b>	<b>39</b>

<b>5 –</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>40</b>
	<b>5.1 – Ação das Microondas Sobre a Síntese Hidrotermal</b>	<b>40</b>
	<b>5.2 – Caracterização das Fases</b>	<b>45</b>
	<b>5.3 – Nucleação e Crescimento de Cristais</b>	<b>52</b>
	<b>5.4 – Espectroscopia no Infravermelho</b>	<b>59</b>
	<b>5.5 – Espectroscopia Raman</b>	<b>61</b>
	<b>5.6 – Espectroscopia de Absorção de Raios X</b>	<b>70</b>
	<b>5.7 – Espectroscopia de Absorção de Luz na região Ultravioleta e Visível</b>	<b>79</b>
	<b>5.8 – Espectroscopia de Fotoluminescência</b>	<b>85</b>
<b>6 –</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>97</b>
<b>7 –</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>100</b>

## **Agradecimentos:**

Dizem que gratidão é um dos mais nobres sentimentos de um ser humano, pois este é talvez o único sentimento que nos toma por instinto e que não pode existir sem uma motivação real.

Por este motivo sou grato ao meu orientador Prof. Elson Longo que me proporcionou uma grande aprendizagem acompanhada de um excelente desenvolvimento humano.

Também sou grato a você que esta dedicando o seu tempo a ler esta tese e espero que seja de alguma forma muito proveitosa a você caro leitor.

Sou grato ao Prof. Edson Roberto Leite pelas discussões científicas e incentivo.

Sou profundamente grato ao Prof. José Arana Varela que mesmo talvez sem saber me fez acreditar em minha capacidade e ensinando muito a cada momento.

Sou muito grato a minha esposa Priscila, pois tenho certeza que ela tomou a decisão mais difícil de sua vida quando trancou seu curso de História no último ano para me acompanhar em mais este desafio. Sou grato a ela também, pois teve de me agüentar nos momentos difíceis e pode compartilhar comigo os momentos felizes.

Sou grato aos meus pais pela educação que me deram e por todos os sacrifícios feitos com alegria tenho certeza para me proporcionar o melhor possível em minha infância e juventude.

Sou profundamente grato a minha Tia Regina, pois a vida que tenho e tudo que sou sei que é em grande parte responsabilidade dela.

Não menor é minha gratidão aos meus amigos do LIEC. Jamais vou esquecer do Serjão (bubina) que me acolheu em sua casa sem restrições. Sou muito grato a Francini Picon que me ensinou muito, principalmente no início de meu doutorado, sei que

peças como ela são raras nesse mundo! Nunca deixarei de ser grato a Elaine Paris por diversos motivos que aqui seriam uma nova tese sobre uma boa e produtiva amizade e parceria científica. Ao Giovanni Pimenta pelos trabalhos realizados juntos e pela amizade de muito valor.

Sou extremamente grato a um amigo e parceiro de muitas horas de trabalho e diversão. Diogo Volanti me ajudou muito neste trabalho não só cientificamente, mas humanamente, algo que prezo muito.

Quero agradecer a Valeria Longo pelos ensinamentos, paciência, confiança e amizade ao longo destes últimos quatro anos, os quais certamente foram fundamentais para meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Ainda quero agradecer aos novos amigos e parceiros de trabalho que foram surgindo ao longo do meu doutorado como A Inês e o Prof. Valmor da USP São Carlos, a Gabriela (Gabi), a Tati Mazzo, a Ana Paulo, a Elídia, a Leilani, a Rafaela, ao Marcelo (Zanpa) e ao Laécio pelas discussões muito produtivas.

Expresso minha gratidão aos excelentes professores e pesquisadores da USP/São Carlos que tanto me ajudaram com as análises de XANES e ICP – AES, muito importantes para o bom desenvolvimento deste trabalho.

Sou muito grato ao Dani, ao Ismael, ao Rorivaldo, a Madalena, ao Ricardo e ao Rodolfo pelo suporte técnico e administrativo durante todo este tempo de trabalho.

Minha gratidão a todos não está classificada, pois não é possível classificar algo que resulta de diferentes relações de trabalho e amizade.

Muito obrigado!



## Publicações

- M. L. Moreira, S. A. Pianaro, A. V. C. Andrade, A. J. Zara, “Crystal phase analysis of SnO<sub>2</sub>-based varistor ceramic using the Rietveld method”. *Materials Characterization* 57 (2006) 193–198.
- Moreira, Mário Lúcio ; Pianaro, Sidnei Antonio ; Cava, Sergio da Silva ; Tebcherani, Sergio M ; Mora, Nora Diaz ; Nunes, I ; Peiró, M ; Navarro, e ; Castelló, J B . Desarrollo de materiales vitrocerámicos de elevada dureza basados en los sistemas SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO y SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Cerâmica Informação*, Espanha, v. 326, p. 75-80, 2006.
- D. P. Volanti, L. S. Cavalcante, D. Keyson, R. C. Lima, A. P. de Moura, M. L. Moreira, L. R. Macario, M. Godinho, “Materiais Nanoestruturados obtidos por síntese hidrotermal assistida por microondas”. *Met. Mater.* 63 (2007) 351-357
- M. L. Moreira, M. F. C. Gurgel, G. P. Mambrini, E. R. Leite, P. S. Pizani, J. A. Varela, and E. Longo, “Photoluminescence of Barium Titanate and Barium Zirconate in Multilayer Disordered Thin Films at Room temperature”. *J. Phys. Chem. A*, 112, (2008) 8938–8942.
- M. L. Moreira, G. P. Mambrini, D. P. Volanti, E. R. Leite, M. O. Orlandi, P. S. Pizani, V. R. Mastelaro, C. O. Paiva-Santos, E. Longo, and J. A. Varela, “Hydrothermal Microwave: A New Route to Obtain Photoluminescent Crystalline BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles”. *Chem. Mater.* 20 (2008) 5381–5387.
- Mário L. Moreira, Juan Andrés, José A. Varela, and Elson Longo, “Synthesis of Fine Micro-sized BaZrO<sub>3</sub> Powders Based on a Decaoctahedron Shape by the Microwave-Assisted Hydrothermal Method”. *Crystal Growth & Design*, 9(2) (2009) 833-839.
- M. L. Moreira, J. Andrés, V. M. Longo, M. S. Li, J. A. Varela, E. Longo, “Photoluminescent behavior of SrZrO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> multilayer thin films”. *Chemical Physics Letters* 473 (2009) 293–298.
- Mario L. Moreira, Elaine C. Paris, Gabriela S. do Nascimento, Valeria M. Longo, Julio R. Sambrano, Valmor R. Mastelaro, Maria I.B. Bernardi, Juan Andrés, José A. Varela, Elson Longo, “Structural and optical properties of CaTiO<sub>3</sub> perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight”. *Acta Materialia* 57 (2009) 5174–5185.
- Jörg Bohnemanna, Rafael Libanori, Mário L. Moreira, Elson Longo, “High-efficient microwave synthesis and characterisation of SrSnO<sub>3</sub>”. *Chemical Engineering Journal* 155 (2009) 905–909.

- Valéria M. Longo, Laécio S. Cavalcante, Maria G. S. Costa, Mário Lúcio Moreira, Alberthmeiry T. de Figueiredo, Juan Andrés, José A. Varela, Elson Longo, “First principles calculations on the origin of violet-blue and green light photoluminescence emission in SrZrO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> perovskites”. *Theor. Chem. Acc.* 124 (2009) 385–394.
- Maria F. C. Gurgel, Mario L. Moreira, Elaine C. Paris, José W. M. Espinosa, Paulo S. Pizani, José A. Varela, Elson Longo, “BaZrO<sub>3</sub> Photoluminescence Property: An Ab Initio Analysis of Structural Deformation and Symmetry Changes”. *International Journal of Quantum Chemistry*, (2010) *In press*.
- Agda E. Souza, Ranilson A Silva, Gleyson Tadeu A Santos; Mario L Moreira, Diogo P Volanti, Silvio R Teixeira, Elson Longo, “Photoluminescence of Barium Calcium Titanates obtained by the Microwave-Assisted Hydrothermal Method (MAH)”. *Chemical Physics Letters* 488 (2010) 54–56.
- Tatiana M. Mazzo, Mario L. Moreira, Ivo M. Pinatti, Francini C. Picon, Edson R. Leite, Ieda L.V. Rosa, José A. Varela, Leinig A. Perazolli, Elson Longo, “CaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> obtained by microwave assisted hydrothermal method: A photoluminescent approach”. *Optical Materials* 32 (2010) 990–997.
- A. P. de Moura, R. C. Lima, M. L. Moreira, D. P. Volanti, J. W. M. Espinosa, M. O. Orlandi, P. S. Pizani, J. A. Varela, E. Longo, “ZnO architectures synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method and their photoluminescence properties”, *Solid State Ionics* 181 (2010) 775–780.

# **“TITANATOS DE ALCALINOS TERROSOS: A ORDEM ASSOCIADA À DESORDEM”**

*Pór Mário L. Moreira*

## **Resumo**

O método hidrotérmico assistido por microondas foi implementado na síntese de compostos tipo  $ABO_3$  de titanatos de alcalinos terrosos conhecidos como perovskitas, mostrando-se eficaz e inovador. Para tanto, grupos  $OH^-$  desempenharam papel importante desde a co-precipitação dos hidróxidos até a desidratação dos óxidos para a formação dos titanatos de bário, cálcio e estrôncio em temperaturas de  $140^\circ C$  com tempos de 10 a 160 min sob pressões de 2,5 bar auto-geradas. Durante o processo de desidratação/cristalização parte dos átomos hidrogênios pode permanecer ligado a oxigênios provocando uma redistribuição local de cargas na rede cristalina a fim de estabilizá-la como um todo. Este efeito leva ao surgimento de polarizações na rede geradas por pequenas distorções microestruturais como deslocamentos atômicos e vacâncias de cátions fortuitas observados para o BTO e STO e mudanças de ângulos diedrais no caso do CTO. Estas polarizações serão capazes de provocar o surgimento ou extinção de modos vibracionais Raman sem que ocorra uma mudança de simetria sobre a fase dos materiais. No caso do STO foram detectados modos vibracionais em sua estrutura cúbica, para o BTO todas as vibrações observadas correspondem a fase tetragonal e o CTO possui um transição ortorrômbica-ortorrômbica relacionadas aos deslocamentos de alguns dos modos vibracionais. Tais mudanças de polarização para os sistemas em estudo também foram obtidas a partir da simulação dos espectros Raman, corroborando e suportando os resultados experimentais obtidos para cada sistema. Assim o aprisionamento do elemento hidrogênio está ligado às distorções locais através da formação de “*clusters complexos*”, principalmente relacionados ao átomo formador

da rede em seu sítio octahedral, neste caso o titânio. A formação destes clusters leva a redistribuição dos estados eletrônicos como um todo próximo à banda de valência e a banda de condução pela hibridização dos estados 2p do oxigênio e 3d do titânio respectivamente. Este efeito pode ser detectado pelos espectros de absorção de raios X sobre a borda do elemento titânio e confirmado por simulações “*ab initio*”. Logo novos estados próximos às bandas podem surgir ou ser deslocados em direção ao “*gap*”. Neste caso, tais estados eletrônicos agem como centros aprisionadores de carga, originando após uma excitação específica pares elétron-buraco instáveis dentro do “*band gap*”. Portanto as diferentes excitações empregadas em 350 e 415 nm nos permitem produzir diferentes emissões luminescentes particulares de cada sistema quando do decaimento radiativo destes pares. Assim observou-se a intensificação e/ou o desaparecimento de bandas em função da excitação aplicada, sendo o CTO o composto de maior eficiência luminescente dentre os três materiais estudados. Desta forma as perovskitas tornaram-se materiais atraentes com propriedades híbridas o que faz delas compostos ainda mais atraentes à investigação científica.

# ***"ALKALINE EARTH TITANATE: THE ORDER ASSOCIATED WITH DISORDER"***

By Mario L. Moreira

## **Abstract**

The microwave-assisted hydrothermal method was implemented in the synthesis of alkaline earth titanates under  $ABO_3$  stoichiometric known as perovskites, being efficient and innovative. For that,  $OH^-$  groups played an important role since the coprecipitation of hydroxides to the dehydration of oxides for the formation of barium, calcium and strontium titanate at temperatures of  $140^\circ C$  with times from 10 to 160 min under 2.5 bar self-generated. During the dehydration / crystallization process of the hydrogen atoms may remain bound to oxygen causing a redistribution of local charges in the crystal lattice in order to stabilize it like a whole. This effect leads to the network polarizations, generated by small atomic displacements as microstructural distortions and casual vacancies of cations observed for BTO and STO, besides changes in dihedral angles for CTO. These polarizations will be able to cause the appearance or extinction of Raman vibrational modes without a drastic change on the phase symmetry of the materials. In the case of STO, first order vibrational modes were detected in its cubic structure, for the BTO all observed vibrations correspond to the tetragonal phase and the CTO has an orthorhombic-orthorhombic transition related to the displacements of their vibrational modes. These changes of polarization for systems under study were also obtained from the simulation of Raman spectra, confirming and supporting the experimental results for each system. Thus the trapping of the hydrogen element is linked to local distortions through the formation of complexes clusters, mainly related to the atom network forming in its octahedral site. The formation of these clusters leads to the redistribution of the electronic states as a whole near the valence band and conduction band states by the hybridization of oxygen 2p and titanium 3d respectively.

This effect can be detected by absorption spectra of X-rays on the edge of the element titanium, and confirmed by "ab initio" simulations. Soon, new states near the bands may arise or be moved into the gap. In this case, such electronic states act as charge trapping centers, resulting after a specific excitation in the electron-hole pairs within the unstable band gap. Therefore, the different excitations employed in 350 and 415 nm allow us to produce different luminescent emission of individual system when the radioactive decay of these pairs. Thus, there was an intensification and / or disappearance of bands as a function of excitation applied. The CTO compound is the more efficient light emitting tooth the three materials. Thus the perovskites have become attractive materials with hybrid properties which make them even more attractive compounds for scientific research.

## *Lista de Figuras*

FIGURA 1.2.1: Representação bidimensional de uma rede randômica de um material formado por um cátion metálico hexacoordenado a oxigênio	3
FIGURA 1.2.2: Representação de “clusters complexos” de um material desordenado, composto tetraedros, octaedros e cubo-octaedros desordenados.	4
FIGURA 1.3.1: Representação da simetria tetragonal $P4\ mm$ (99) do BTO com os sítios octaedrais e cubo-octaedrais.	6
FIGURA 1.4.1: Representação esquemática dos sítios octaedrais e cubo-octaedrais para a simetria ortorrômbica $Pbmn$ (62) do CTO.	8
FIGURA 1.5.1: Representação esquemática do sítio cubo-octaédrico (esquerda) do estrôncio e a coordenação octaedrica (direita) do titânio centrossimétrico na estrutura cúbica de alta simetria do STO com grupo espacial $Pm3m$ (221).	9
FIGURA 1.6.1: Diagrama de energia e aplicações das ondas eletromagnéticas.	12
FIGURA 1.7.1: Diagrama esquemático das possíveis transições dentre níveis energéticos durante a excitação e decaimento fotoluminescente.	16
FIGURA 3.1: Diagrama esquemático do sistema hidrotérmico assistido por microondas.	25
FIGURA 3.2: Diagrama de blocos ilustrando a seqüência do processo de síntese dos BTO, CTO e STO pelo método hidrotérmico assistido por microondas.	26
FIGURA 4.8.1: Esfera de integração e padrões de máxima e mínima refletância da Labsphere.	36
FIGURA 5.1.1: Ilustração a respeito da formação das fases em solução via hidrotermalização assistida por microondas.	42
FIGURA 5.2.1: Difrátogramas de raios X do BTO (a) BTO10, (b) BTO20, (c) BTO40, (d) BTO80 e (e) BTO160 min.	45
FIGURA 5.2.2: Difrátogramas de raios X (a) STO10, (b) STO20, (c) STO40, (d) STO80 e (e) STO160 min, com difrações referentes ao carbonato de estrôncio.	46

FIGURA 5.2.3: Difratoogramas de raios X do STO (a) CTO10, (b) CTO20, (c) CTO40, (d) CTO80 e (e) CTO160 min.	47
FIGURA 5.2.4: Representação da cela unitária do CTO ortorrômbico com o ângulo $\alpha$ descritos na Tabela 5.2.3.	51
FIGURA 5.3.2: Microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas aglomeradas de BTO10 e BTO 160 min.	53
FIGURA 5.3.1: Representação esquemática da condensação e nucleação das fases tetragonal do BTO e sua nanopartículas, cúbica do STO e sua nanoesferas auto montadas e ortorrômbica do CTO com seus micro-cubos auto-montados.	54
FIGURA 5.3.3. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução das nanopartículas de BTO.	55
FIGURA 5.3.4: Microscopia eletrônica de varredura das nanoesferas de STO.	56
FIGURA 5.3.5: Microscopia eletrônica de varredura dos micro-cubos de CTO.	57
FIGURA 5.3.6: Evolução morfológica dos micro-cubos de CTO auto-montados a partir das nanoplacas primarias de acordo com a cinética de reação empírica proposta.	58
FIGURA 5.4.1: Espectros de infravermelho das amostras dos compostos BTO tetragonal, STO cúbico e CTO ortorrômbico com tempos de 10 e 160 min. Além da evidencia da formação do octaedro de titânio para a cela cúbica do STO.	60
FIGURA 5.5.1: Espectros Raman do BTO10(a), BTO20(b), BTO40(c), BTO80(d) e BTO160(e). As inserções ilustram a presença de $\text{BaCO}_3$ e um novo modo vibracional situado a $810 \text{ cm}^{-1}$ .	62
FIGURA 5.5.2: Espectros Raman com modos vibracionais ativos para a estrutura cúbica do STO sendo STO10(a), STO20(b), STO40(c), STO80(d) e STO160(e).	65
FIGURA 5.5.3: Espectros Raman da estrutura ortorrômbica do CTO sendo CTO10(a), CTO20(b), CTO40(c), CTO80(d) e CTO160(e).	67
FIGURA 5.6.1: Espectro XANES normalizado da borda $K$ do Ti sob a estrutura tetragonal do BTO-MAH.	71



FIGURA 5.6.2: Diagrama de energia esquemático para a perda de degenerescência do Ti quando da formação do octaedro e seu distorção.	73
FIGURA 5.6.3: Espectros XANES da pré-borda do titânio, representado pelo pico $B_1$ , para amostras de tempos de síntese entre 10 a 160 min. A inserção representa o deslocamento intrínseco do Ti na cela do BTO tetragonal.	75
FIGURA 5.6.4: Espectros XANES da pré-borda do titânio, representado pelo pico $B_2$ , para amostras de tempos de síntese entre 10 a 160 min. A inserção representa o deslocamento intrínseco do Ti na cela do STO cúbica.	76
FIGURA 5.6.5: Pré-borda $K$ do titânio para as amostras de CTO-MAH e CTO-MPP representado pelo pico $B_3$ , a inserção representa o octaedro de titânio.	78
FIGURA 5.6.6: Pré-borda $K$ do cálcio para as amostras de CTO-MAH e CTO-MPP representado pelo pico $B_4$ . A inserção representa o cubo-octaedro de cálcio na rede ortorrômbica do CTO.	78
FIGURA 5.7.1: Espectros de absorção ótica em função da energia do fóton para o BTO.	81
FIGURA 5.7.2: Espectros de absorção ótica em função da energia do fóton para o STO.	83
FIGURA 5.7.3: Espectros de absorção ótica em função da energia do fóton para o CTO.	85
FIGURA 5.8.1: Modelo esquemático descrevendo o surgimento da desordem sobre os estados $2p$ do oxigênio e $3d$ do titânio associada à ordem periódica para sistemas cristalinos de BTO, STO e CTO.	87
FIGURA 5.8.2: Espectros de emissão fotoluminescente do BTO cristalino em diferentes tempos sob as excitações coerentes de 350 e 415 nm a temperatura ambiente.	89
FIGURA 5.8.3: Espectros de emissão fotoluminescente do STO cristalino em diferentes tempos sob as excitações coerentes de 350 e 415 nm a temperatura ambiente. Todos os espectros apresentam somente uma emissão de banda larga.	

FIGURA 5.8.4: Espectros de emissão fotoluminescente do CTO cristalino sob as excitações coerentes de 350 e 415 nm a temperatura ambiente. Neste caso há duas emissões em todos os espectros relativos a defeitos rasos e profundos na mesma amostra. 93

FIGURA 5.8.5: Representação das emissões fotoluminescentes do CTO em função da forma dos cristais sob seus respectivos tempos de síntese. 94

## ***Lista de Tabelas***

TABELA 3.1: Reagentes empregados na síntese dos compostos BTO, CTO e STO.	24
TABELA 4.7.1: Parâmetros operacionais do ICP-AES.	35
TABELA 5.1.1: Grau de pureza, razão estequiométrica e condições de síntese do BTO, STO e CTO para o método hidrotérmico assistido por microondas com taxa de aquecimento de 140°C/min e temperatura final de 140°C	40
TABELA 5.2.1: Parâmetros utilizados e refinados pelo método de Rietveld para o BTO.	48
TABELA 5.2.2: Parâmetros utilizados e refinados pelo método de <i>Rietveld</i> para o STO.	49
TABELA 5.2.3: Parâmetros utilizados e refinados pelo método de <i>Rietveld</i> para o CTO.	50
TABELA 5.5.1: Modos vibracionais teóricos e experimentais do BTO tetragonal.	64
TABELA 5.5.2: Modos vibracionais teóricos e experimentais do STO cúbico.	66
TABELA 5.5.3: Modos vibracionais teóricos e experimentais do CTO ortorrômbico.	69
TABELA 5.6.1: Intensidade do pico da pré-borda do Ti na matriz STO, indicando a tendência centrossimétrica do Ti com o aumento do tempo de síntese.	77
TABELA 5.7.1: Valores dos gap's óticos do BTO, STO e CTO calculados pelo método de Kubelka-Munk a partir dos dados de refletância difusa total.	84
TABELA 5.8.1: Valores máximos de emissão em função dos comprimentos de onda de excitação para os compostos BTO, STO e CTO cristalinos a temperatura ambiente.	94

## ***Índice de Abreviações e Símbolos:***

ABO<sub>3</sub> – Representação da estequiometria geral dos compostos.

RAM – Memória não volátil.

FL – Fotoluminescência.

Cluster – Conjunto de átomos representando a coordenação local de cada cátion que compõem a estrutura molecular do material.

Ba – Bário

Ca – Cálcio.

Sr – Estrôncio.

Ti – Titânio.

Xanes – Absorção de raios-x próximo à borda de absorção do material (X-ray absorption near-edge structure).

Band gap ou gap – Banda proibida situada entre a banda de valência e a banda de condução de um material semicondutor ou de um isolante.

Temperatura de Curie – Temperatura típica de transição de fase de um material.

BTO – Titanato de Bário.

P4mm – Grupo espacial para a rede tetragonal do titanato de bário.

CTO- Titanato de Cálcio.

Pbmn – Grupo espacial para a rede ortorrômbica do titanato de cálcio.

STO – Titanato de estrôncio.

Pm3m – Grupo espacial para a rede cubica do titanato de estrôncio.

nm – abreviação para dimensões nanométricas 10<sup>-9</sup> do metro.

eV – Abreviação para elétron-volte.

Wireless – Sistema de comunicação sem fio.

K – Unidade utilizada para determinação de temperatura absoluta conhecido como Kelvin.

Laser ablation – Deposição de filmes finos por abrasão a laser.

°C – Unidade utilizada para a determinação de temperatura (graus Celsius).

MAH – abreviatura para (microwave assisted Hydrothermal) hidrotermalização assistida por microondas, ou HTMW como designado originalmente.

Ghz – Unidade de frequência em giga hertz 10<sup>6</sup> hertz.

mm – Milímetros 10<sup>-2</sup> do metro.

cm – Centímetros  $10^{-1}$  do metro.

m – Metros.

$\epsilon'$  – Constante dielétrica.

$\epsilon''$  – Perda dielétrica.

$\tan \delta$  – Parâmetro adimensional correspondente à razão entre a perda dielétrica e a constante dielétrica.

min – Minutos.

Polaron – Sistema (quase partícula) formado devido à interação forte entre um elétron e um fônon da rede.

self-trapped – Auto-aprisionamento de uma carga em um estado intermediário ao “gap”.

éxciton – Par elétron-buraco formado pela excitação de um elétron a partir da banda de valência.

STE – Auto-aprisionamento de elétron, “self-trapped”.

CTVE – Transferência de carga vibronica dos “éxcitons”.

[TiO<sub>5</sub>] e [TiO<sub>6</sub>] – “clusters complexos”.

TFD – Teoria do funcional de densidade.

$\rho(r)$  – densidade eletrônica total.

BLYP e B3LYP – Funcionais de correlação.

ab initio – Método de calculo de primeiros princípios.

pH – Indicação do grau de acidez ou basicidade da solução (concentração de grupos OH<sup>-</sup> ou H<sup>+</sup> em solução).

rpm's – Rotações por minuto.

UV-visível – Ultravioleta e visível.

DRX – Difração de raios X.

$\lambda$  – Comprimento de onda.

Å – “Angstrom”, unidade de medida que corresponde a  $10^{-10}$  metros.

K<sub>α1</sub> e K<sub>α2</sub> – Linhas de difração correspondente a emissão de raios x da camada K do átomo de cobre.

kV – Quilo volts.

mA – Miliamper.

JCPDS-ICDD – Ficha de difração de raios x.

Rietveld – Método desenvolvido para refinamento estrutural por Rietveld.

GSAS – Software de análise das estruturas de materiais.” General Structure Analysis System”.

pseudo-Voigt – *Convolução de uma função gaussiana e uma Lorenzian.*

FT-Raman – Espectroscopia Raman por transformada de Fourier.

FT-IR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.

in lens – detectores internos as lentes do canhão do microscópio.

MEV – Microscopia eletrônica de varredura.

HR-TEM – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

ICP – AES – Espectroscopia por plasma induzido.

g – gramas.

$\rho(x)$  – Fração de energia incidente que é refletida.

$E_g$  – Energia do “gap”.

DOS – Densidade de estados.

botton-up – preparação de partículas de tamanhos reduzidos e formas específicas a partir de elementos químicos precursores.

P4 mm, Pmcn, Pm3m e Pbm<sub>n</sub> – Grupos espaciais das estruturas tetragonal, ortorrômbica e cúbica.

$\chi^2$  e  $R_{wp}$  – parâmetros de refinamento correspondentes a qualidade do refinamento.

R-Bragg – Erro atribuídos as posição das difrações de um sistema com relação as esperadas pela lei Bragg.

V – Volume.

a, b, c – Parâmetros de rede.

$\alpha, \beta, \gamma$  - Ângulos internos das redes cristalinas.

mg/cm<sup>3</sup> – Densidade em miligramas por centímetro cúbico.

self-assembly – Auto-organização de nanopartículas sob formas definidas.

cm<sup>-1</sup> – número de onda.

LO, TO, B<sub>1,2,3</sub> A<sub>1,2</sub> E<sub>u</sub> e F<sub>u</sub> – São designações de modos vibracionais.

Tilts – se referem às inclinações dos octaedros na rede ortorrômbica do CTO.

1s, 2s, 2p, 3d, 4d – São designações para elétrons em uma dada sub-camada eletrônica.

K, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, e L<sub>3</sub> – São as camadas eletrônicas envolvidas nos processos de absorção próximo a borda dos elementos estudados.

$e_g$  e  $t_{2g}$  – estados eletrônicos formados devido a perda de degenerencia dos orbitais 3d do titânio.

*A, B e C* – Picos da pré-borda do espectro do Ti.

STO10 a STO160 – amostras de titanato de estrôncio sintetizadas por 10 e 160 minutos.

CTO-MAH – amostra de titanato de cálcio sintetizada por hidrotérmico assistido por microondas.

CTO10 a CTO160 – amostras de titanato de cálcio sintetizadas por 10 e 160 minutos.

BTO20, BTO40 e BTO80 – amostras de titanato de bário sintetizadas por 20, 40 e 80 minutos.

Stokes Shift – deslocamento de energia referente aos processos de absorção e emissão luminescente.

Capton – Filtro utilizado para as excitações em 350 nm.

## 1 – Introdução

### 1.1 - A origem das “*Perovskitas*”

O mineral conhecido como “*perovskita*” foi descoberto e assim denominado por *Gustav Rose* em 1839 em amostras retiradas dos Montes Urais na Rússia. Esta classe de minerais, recebeu esta designação em homenagem a um mineralogista russo “*Conta Lev-von de Aleksevich Perovski*” que foi secretário do interior russo em 1842. O termo “*perovskita*” originalmente fora reservado exclusivamente ao mineral titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) o qual é relativamente raro na crosta terrestre. Somente em 1926 “*Goldschmidt*” obteve as primeiras “*perovskitas*” sintéticas na Universidade de Oslo. Este advento conduziu ao uso do termo “*perovskita*” como descrição de uma nova classe de combinações de diferentes cátions sob a mesma estequiometria geral [1], as conhecidas estruturas  $\text{ABO}_3$ , sendo *A* um cátion conhecido como modificador de rede e *B* normalmente um cátion metálico designado como formador de rede.

Desde então, os compostos com estrutura cristalina do tipo “*perovskita*” passaram a serem largamente investigados devido ao seu alto potencial para aplicações tecnológicas [2] tais como: (i) memórias não voláteis (RAM),[3,4] (ii) sensores de pressão,[5] (iii) suportes catalíticos,[6,7] (iv) sensores de gás/chama,[8] (v) varistores [9] e (vi) materiais fotoluminescentes (FL) a temperaturas criogênicas e/ou ambiente com diferentes graus de ordenamento estrutural.[10-13] Estudos científicos fundamentais a este respeito vêm indicando que este grau de ordenamento está intimamente ligado à polarização da estrutura cristalina e que, portanto, pode alterar sensivelmente as propriedades intrínsecas dos compostos tipo “*perovskita*” ou ainda levar ao surgimento de novas propriedades [14-16].

Os titanatos de alcalinos terrosos pertencem a esta classe de materiais (perovskitas) com fórmula estequiométrica  $\text{ABO}_3$ , sendo  $A = \text{Ba, Ca ou Sr}$  e  $B = \text{Ti}$ .



Nestes compostos o cátion metálico titânio (Ti) que ocupa o sítio *B*, é coordenado por seis átomos oxigênios originando o “*cluster*” octahédrico  $BO_6$ . O “*cluster*” octahédrico compartilha seus oxigênios com os sítios cubo-octaedrais  $AO_{12}$ , que neste caso são ocupados pelos cátions de alcalinos terrosos, bário (Ba), cálcio (Ca) ou estrôncio (Sr) coordenados a doze átomos oxigênio [10,15]. O compartilhamento de oxigênios entre os dois “*clusters*” leva a uma clara dependência estrutural entre eles.

Recentemente devido a fenômenos de formação, e deformações aleatórias destes clusters, as “*perovskitas*” passaram a apresentar propriedades únicas, as quais são dependentes do arranjo estrutural entre seus “*clusters*”, normalmente resultantes da metodologia de síntese empregada [14-16].

## 1.2 – A Ordem associada à Desordem

A ordem de um material está ligada a sua reciprocidade de forma isotrópica e ou anisotrópica a curta, média e longa distância, sendo que cada uma corresponde a um grau de ordenamento do material. No caso de compostos altamente desordenados (amorfos) é possível observar apenas ordem local ou a curto alcance. Assim, estes sistemas não são isomórficos, ou seja, a repetição de sua estrutura cristalina não alcança mais que poucas celas unitárias, o que impede que se estabeleça uma ordem bem definida para este material a longo alcance como observado por Sousa e colaboradores [17] para sistemas desordenados. Estes compostos, entretanto, podem ser estudados por técnicas espectroscópicas locais, como a espectroscopia Raman, capaz de identificar vibrações de rede locais [18], e/ou a espectroscopia XANES (*X-ray Absorption Near-Edge Structure*) que fornece informações sobre a coordenação local dos clusters de cada um dos cátions metálicos da estrutura [10,19]. A ordem à longa distância ocorre quando um material apresenta um elevado grau de periodicidade, característica de materiais

crystalinos, os quais normalmente podem ser caracterizados por intermédio da difração de raios X [20]. Entretanto isto não significa que o material seja completamente ordenado, pois distorções de ângulos e torções da rede levam aos desordenamentos de alcance intermediário os quais são de difícil detecção. Então, para que ocorra uma alta cristalinidade no composto é suficiente e necessário que haja uma ordem à curta, média e longa distância bem definidas [21,22].

Os efeitos do grau de ordem associada à desordem podem ser potencializados pelo efeito de dopagens [23], que permitem a geração, dependendo da energia do seu campo ligante, de novos estados eletrônicos. Os quais podem facilitar a transição de elétrons de um nível mais energético para um menos energético, por meio da emissão de fótons, ou seja, um decaimento radiativo. Por outro lado, os dopantes podem reduzir e ou inibir a emissão de fótons, criando estados eletrônicos responsáveis pelo decaimento não-radiativo, então provocando a perda de eficiência da fotoluminescência (FL) [24]. A Figura 1.2.1 mostra um tipo de desordem relacionada a perda de coordenação local de compostos octaédricos em um sistema periódico com distorções locais.

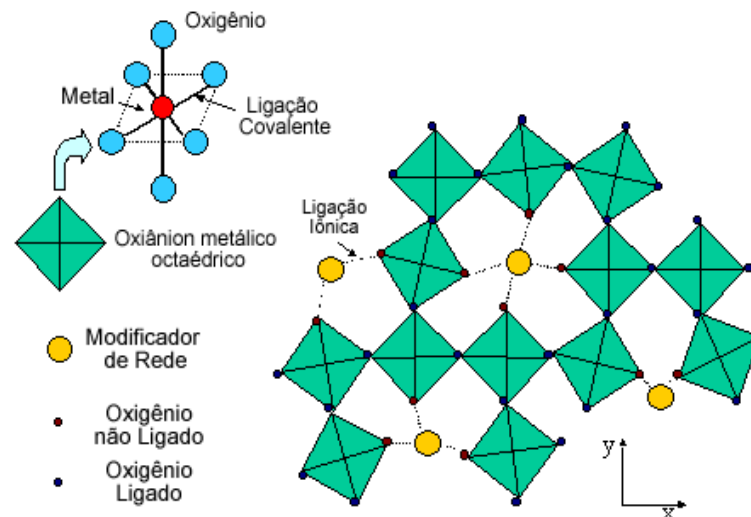


FIGURA 1.2.1: Representação bidimensional de uma rede randômica de um material formado por um cátion metálico hexacoordenado a oxigênio [25].

Elementos formadores de rede como Ti, Zr podem gerar redes tridimensionais com oxigênios por intermédio de complexos oxianions bem definidos sob coordenações octaédrica ou tetraédrica [26]. Metais que preferencialmente formam ligações iônicas com oxigênios, tais como, Ca, Ba, Sr e Pb, podem ser empregados como modificadores de rede. Estes elementos promovem a estabilização dos “clusters” na rede promovendo aumento ou a diminuição das distâncias de ligações Ti-O e Zr-O, além de vacâncias de oxigênio que permitam mudanças de coordenação local na rede [18]. Baseado neste conceito, a obtenção de materiais com propriedade fotoluminescente, podem estar relacionada à formação de estruturas similares as ilustradas pela Figura 1.2.2, [27].

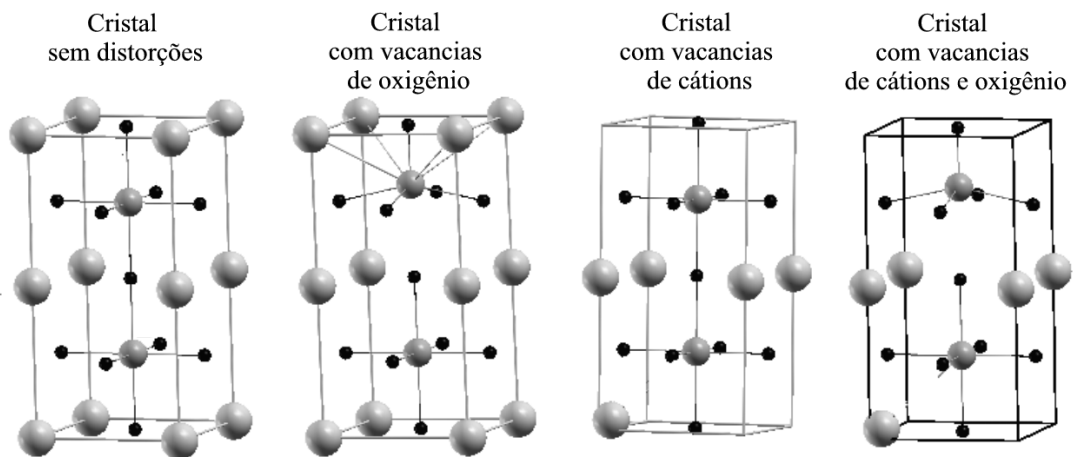


FIGURA 1.2.2: Representação de “clusters complexos” de um material desordenado, composto tetraedros, octaedros e cubo-octaedros desordenados [28].

Como a fotoluminescência está associada à ordem-desordem estrutural do composto, mesmo pequenas alterações estruturais poderiam provocar mudanças nas interações entre estados eletrônicos, levando a formação de níveis aceptores e doadores no interior do “gap”. Esta sem dúvida é uma questão importante, pois nos coloca mais próximos de conhecermos as correlações entre o grau de ordem associada à desordem de cada composto e estabelecer novas bases de estudo para o assunto.

### 1.3 - Titanato de Bário ( $BaTiO_3$ )

O titanato de bário ( $BaTiO_3$  - BTO) é um dos materiais mais investigados da classe das “*perovskitas*”, possui uma elevada constante dielétrica relativa  $k = 1938$  [29], além de propriedades ferroelétricas [30], as quais são essenciais para a aplicação em dispositivos eletrônicos e eletro-ópticos [31,32]. Tais propriedades têm se mostrado profundamente dependentes do tamanho e da densidade das partículas, assim como do grau de tetragonalidade que sua estrutura apresenta [33-35]. Este composto apresenta estrutura tetragonal com temperatura de Curie ( $T_c$ ), em torno de  $120^\circ C$ , acima da qual passa a apresentar somente estrutura cúbica [36]. As estruturas tetragonal e cúbica são as mais estudadas para o  $BaTiO_3$  [28,37,38]. Embora, a estrutura tetragonal (Figura 3) seja a mais estável à temperatura ambiente, a maior parte das sínteses resultam em estruturas cúbicas, sendo necessários tratamentos térmicos posteriores em temperaturas superiores a  $1100^\circ C$ , a fim de se obter a fase tetragonal pura [39]. Assim, um controle refinado sobre as transformações de fase do BTO tem sido alvo de pesquisas sem grande sucesso, resultando em diversas formas profundamente dependentes dos métodos de síntese aplicados [40,41]. O tamanho das partículas também desempenha papel importante, pois Kolen’ko e colaboradores [42] observaram que partículas de BTO menores que 17 nm tornam-se cúbicas. Por este motivo a redução do tamanho de partícula pode não ser a melhor opção para a obtenção da fase tetragonal, e assim, portanto obter as principais propriedades do BTO. Quando apresenta estrutura tetragonal seu “*gap*” óptico pode alcançar 3,2 eV [43] ou até 3,5 eV devido a reduções no tamanho das partículas [44].

A Figura 1.3.1 representa de forma esquemática os poliedros de coordenação dos cátions metálicos, bem como a dependência entre os dois tipos de “*clusters*”

constituintes de uma estrutura cristalina tetragonal típica. O mesmo se aplica as Figuras 1.4.1 e 1.5.1 para as estruturas ortorrômbica e cúbica, respectivamente.

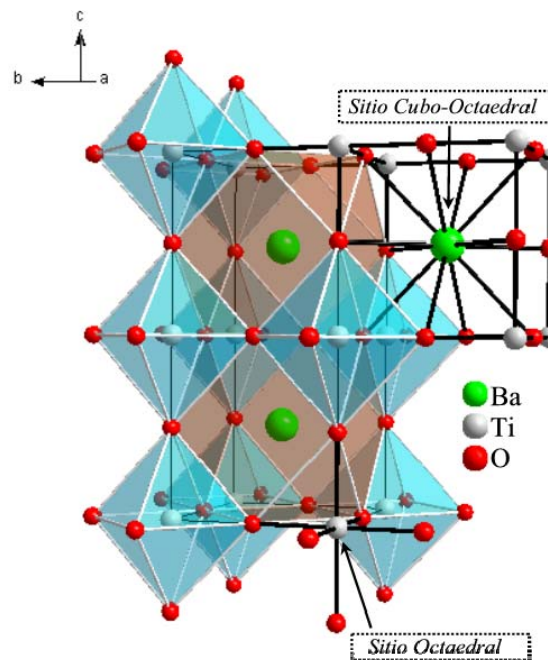


FIGURA 1.3.1: Representação da simetria tetragonal  $P4mm$  (99) do BTO com os sítios octaédricos e cubo-octaédricos.

O método dos precursores poliméricos tem se mostrado eficiente na obtenção principalmente de filmes finos de BTO com respostas ferroelétricas promissoras nos últimos anos apresentando alta histerese com polarização da ordem de  $11,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  [45]. Resultados interessantes também têm sido obtidos para sistemas multicomponentes dispostos em camadas alternadas de diferentes materiais [46]. Tais respostas ferroelétricas estão ligadas a polarização da rede do BTO, em virtude do deslocamento do cátion metálico Ti, na direção  $\{111\}$  [47] com maior polarização na direção  $\{001\}$  [48,49]. Para tais sistemas sob condições específicas da correlação entre o grau de ordem e desordem estrutural, tem-se observado intensa fotoluminescência (FL) à temperatura ambiente, na ausência de seu padrão de difração (perda de periodicidade) [28].

#### 1.4 - Titanato de Cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ )

O titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$  - CTO) por sua vez é também um composto do tipo “perovskita” [50] que pode apresentar estruturas cúbica, monoclinica, tetragonal ou ortorrômbica dependendo das condições de síntese empregadas [51]. Dentre estas, a estrutura ortorrômbica com grupo espacial  $Pbmn$  é a mais facilmente obtida (Figura 1.4.1) e tem apresentado promissoras aplicações como ressonadores dielétricos, em sistemas de comunicação sem fio “*Wi-Fi*” [50,51]. Além disso, particulados de CTO podem ser aplicados em biocompostos para implante ósseo, maximizando o processo e formação de osteoblastos durante a regeneração óssea [52], tornando a adaptação do implante mais rápida e menos agressiva ao paciente. A aplicação tecnológica do titanato de cálcio no desenvolvimento de novos materiais luminescentes como dispositivos de laser compactos operando na região azul é devida ao seu “*gap*” ótico direto da ordem de 3,6 eV. Este valor de “*gap*” é normalmente obtido na estrutura ortorrômbica, podendo sofrer flutuações para mais ou para menos dependendo do grau de ordenamento estrutural das amostras. Um “*band gap*” desta ordem permite aprimorar a nova geração de mídias graváveis e regraváveis [19] como a tecnologia “*blue-high*”.

Outra aplicação recente para o CTO particulado está relacionada à sua utilização para a separação de hidrogênio e oxigênio a partir da água destilada pela conversão de energia luminosa (radiação eletromagnética na região do ultravioleta e visível) quebra da água “*water-split*”. Este produto pode ser obtido diretamente da água, à temperatura ambiente, irradiando a mistura CTO- $\text{H}_2\text{O}$  com luz ultravioleta [53]. Como se trata de hidrogênio puro há uma vasta aplicação, desde a hidrogenação de compostos orgânicos na indústria de alimentos até as importantes células combustíveis.

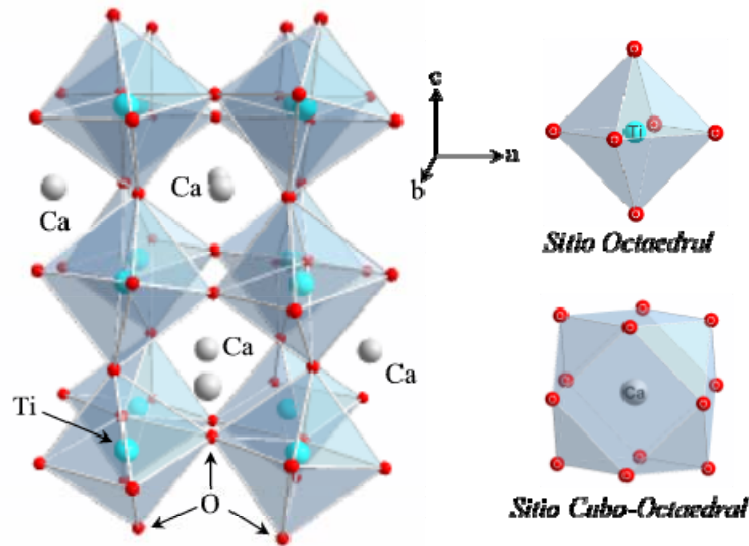


FIGURA 1.4.1: Representação esquemática dos sítios octaédricos e cubo-octaédricos para a simetria ortorrômbica  $Pbnm$  (62) do CTO.

Dentre as estruturas mais comuns para os três óxidos em questão, a estrutura ortorrômbica do CTO é a de menor simetria. Igualmente, é a que permite a maior possibilidade de modificações estruturais, tal como a inclinação dos octaedros de titânio levando a uma transição estrutural do tipo ortorrômbico-ortorrômbico típica para destes compostos [54].

### 1.5 - Titanato de Estrôncio ( $SrTiO_3$ )

O titanato de estrôncio ( $SrTiO_3$  – STO) possui grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  (221), com sistema cristalino cúbico à temperatura ambiente como ilustra a Figura 1.5.1, sendo o composto de mais alta simetria dentre os escolhidos neste estudo. O átomo de Ti está situado no interior do octaedro coordenado por seis oxigênios e o átomo de Sr nos vértices do cubo circundado por doze oxigênios que se dispõem no centro das faces formando um cubo-octaedro regular. O STO é um semicondutor com um “gap” indireto, que normalmente varia de 3,2 a 3,4 eV [55,56] sendo sensivelmente afetado

pela redução no tamanho de partícula devido a efeitos de confinamento, os quais podem levar ao aumento da separação entre os estados mais externos da banda de valência e os da base da banda de condução [44,57].

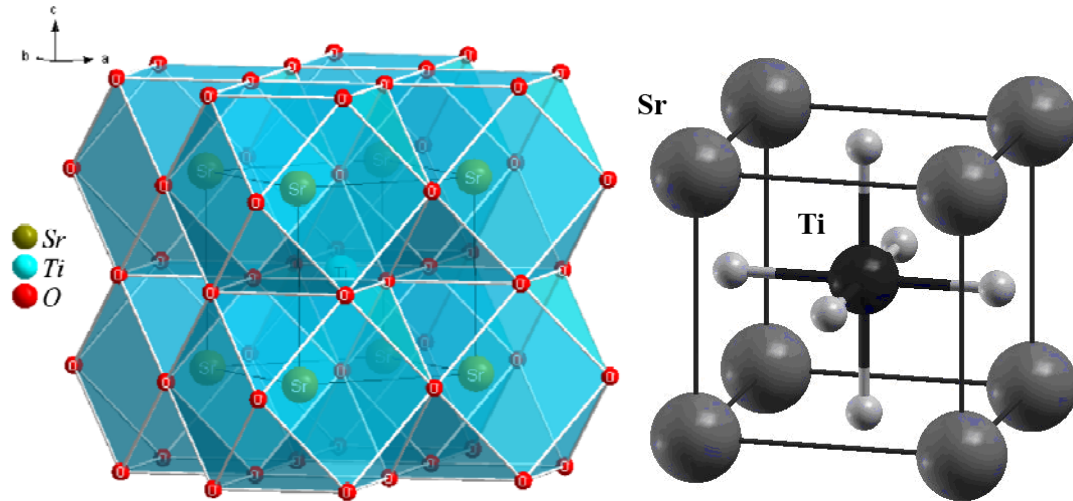


FIGURA 1.5.1: Representação esquemática do sítio cubo-octaédrico (esquerda) do estrôncio e a coordenação octaédrica (direita) do titânio centrossimétrico na estrutura cúbica de alta simetria do STO com grupo espacial  $Pm3m$  (221).

A eletroluminescência é uma importante propriedade exibida pelo STO, a qual pode ser significativamente aprimorada pela associação de outras “*perovskitas*” como o CTO e o BTO [58]. Modificações estruturais podem levar o STO a apresentar certa diversidade de propriedades físicas. Uma destas é tornar-se tipicamente um condutor metálico com condutividade elétrica da ordem de  $1,7 \times 10^3$  S/cm, devido a redução do Ti fornecendo elétrons aos estados 3d [59], ou até mesmo supercondutor a baixas temperaturas (menor que 90K) [60]. A FL do STO têm sido obtida na região de 540 nm (verde do espectro visível) tanto a baixas temperaturas (menor que 50K) [61], para cristais puros, quanto à temperatura ambiente [62] para compostos desordenados [63]. Outra aplicação recente para o STO particulado é cintilação a baixa temperatura na região do ultravioleta quando excitado por raios X [64].



### 1.6 – Método Hidrotérmico Assistido por Microondas

Para a obtenção dos compostos BTO, CTO e STO vários métodos de síntese têm sido empregados, tais como: reação de estado sólido [65-67], precursores poliméricos [27,68,69], “*laser ablation*” [45,70,71] e hidrotermalização [5,72,73]. As reações hidrotérmicas para os titanatos de bário, cálcio e estrôncio foram analisadas do ponto de vista termodinâmico por *Lencka* e colaboradores [74]. Neste trabalho, foi observado que os três compostos, CTO, STO e BTO possuem pH's de precipitação muito semelhante entre 8 e 10, ou mesmo iguais para o caso do STO e do CTO, se as razões estequiométricas entre o cátion alcalino e o titânio estão próximas a unidade. Esta proximidade entre o pH de precipitação do BTO, CTO e STO se deve à similaridade química existente entre os elementos alcalinos terrosos Ba, Ca e Sr. Entretanto, o pH de precipitação de seus respectivos hidróxidos seguem uma tendência crescente de acordo com a alcalinidade dos cátions Ca, Sr e Ba [74,75]. Além disso, no caso do BTO a temperatura parece ter pouca influência sobre as condições de pH para a precipitação das fases; entretanto, a velocidade da reação aumenta com o aumento da concentração de grupos OH, e com o aumento da temperatura, quando associados [41]. As reações hidrotérmicas vêm apontando vantagens na síntese de cerâmicas avançadas como a obtenção de fases puras sob temperaturas de 240°C ou menores, além do controle preciso sobre vários fatores envolvidos na síntese como concentrações dos cátions, pH e contra íons presentes no meio reacional. Por outro lado, os tempos podem variar entre 1h e uma semana.

Portanto, a introdução das microondas como fonte de aquecimento gerou um tópico especial nesta área, conhecido como hidrotermalização assistida por microondas. O método levou a novas perspectivas de maiores reduções de tempo e temperaturas sem qualquer prejuízo de qualidade dos compostos finais [11,76-78]. Assim a busca de novos

materiais apresentando propriedades superiores ou diferentes em relação aos materiais convencionais tem sido baseada, em parte, na utilização de novos métodos de síntese. Entre estas novas metodologias, o método hidrotérmico assistido por microondas (*Microwave Assisted Hydrothermal ou MAH*) vem se destacando. Em 1986, *Fischer* [79] reportou a utilização desta metodologia na solubilização de alguns tipos de materiais geológicos (rochas e minerais), para análises químicas posteriores. *Komarneni* e colaboradores [80] foram os pioneiros a estudar o efeito das microondas sobre a cinética de cristalização em síntese hidrotérmicas de cerâmicas eletrônicas. Além disso, analisaram posteriormente diversos parâmetros em reações (MAH), tais como a concentração de espécies químicas, o tempo e a temperatura de cristalização [76].

Em 1992, *Komarneni* e colaboradores introduziram o método hidrotérmico assistido por microondas (HTMW – como denominado originalmente por estes autores) na síntese de compostos cerâmicos, tornando-se pioneiros na obtenção de “*perovskitas*” por este método [76]. Um estudo completo da síntese de materiais inorgânicos por intermédio do método hidrotérmicoassociado às microondas foi realizado em 1999 por *Rao* e colaboradores [81], comprovando sua viabilidade para diversos compostos.

As microondas são ondas eletromagnéticas compreendendo a faixa de comprimentos de onda de *1mm* a *1m*. A faixa mais comum de operação é *12 cm* que corresponde à frequência de *2.45 GHz*, utilizada nos equipamentos domésticos. A Figura 1.6.1 representa de forma ilustrativa a região do espectro eletromagnético.

Ao contrário do método hidrotérmico convencional, o qual pode requerer longos tempos de síntese [29], o método hidrotérmico assistido por microondas é considerado um método inovador na síntese de materiais devido aos curtíssimos tempos de síntese necessários. Isto se deve ao fato de tornar possível a obtenção de diferentes tipos materiais com propriedades estruturais e morfológicas únicas [11], reduzindo o número

de etapas envolvidas na síntese [81]. Estudos recentes utilizando esta metodologia de síntese mostraram que o consumo de energia é relativamente menor, devido a um aquecimento direto e uniforme dos precursores, resultando na redução do tempo e temperatura necessários para a obtenção do composto desejado [77,78]. Além disso, o uso da radiação de microondas no processo de síntese de nanopartículas está também associado ao aumento da taxa de nucleação, como resultado do aumento do número de choques efetivos entre os cátions em solução, em detrimento a taxa de crescimento [82].

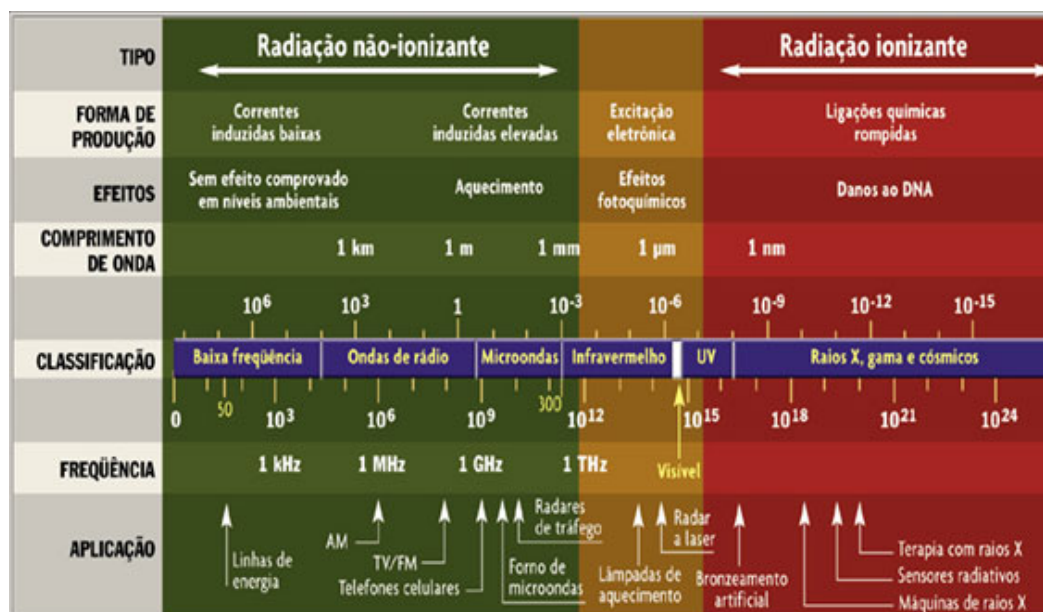


FIGURA 1.6.1: Diagrama de energia e aplicações das ondas eletromagnéticas [83].

As vantagens principais relacionadas ao processo MAH são [11,82,84]: (a) a cinética de reação que é fortemente afetada por uma pequena variação na temperatura; (b) a interação direta da radiação eletromagnética com a matéria, aperfeiçoando o método de síntese; (c) novos produtos metaestáveis podem ser formados; (d) monocristais podem ser obtidos; (e) produtos de alta pureza podem ser processados a partir de precursores impuros; (f) a produção de resíduos é minimizada devido às condições amenas de síntese; (g) o tempo e a temperatura são fortemente reduzidos e (h) com custos operacionais relativamente baixos.

O efeito das microondas na síntese de materiais é ainda controverso e pouco compreendido. Isto se deve ao fato de que os fenômenos envolvidos são difíceis de serem claramente determinados e explicados [85]. Diferentes hipóteses têm sido sugeridas para explicar a eficiência do método hidrotérmico assistido por microondas na síntese de materiais [86].

Um dos aspectos primordiais é a capacidade específica do composto (solvente ou reagente) absorver a energia da radiação de microondas e convertê-la em calor [87]. De maneira geral, estes efeitos decorrem do acoplamento direto das moléculas de água com o campo eletromagnético na região das microondas de 2,45 GHz. Geralmente, a irradiação por microondas induz a uma rotação molecular decorrente do alinhamento de dipolo da água (hidrotermal) com o campo elétrico oscilante externo [85,87,88]. É conhecido que o campo eletromagnético aplica uma força sobre as partículas carregadas, como resultado as partículas migram ou giram por toda a solução. Estas forças aplicadas mudam de direção  $2,45 \times 10^9$  vezes por segundo (2,45 GHz), que corresponde à frequência de ressonância da molécula de água. Um líquido ou “*cluster*” hidratado não é capaz de responder instantaneamente à direção variável do campo oscilante externo. Conseqüentemente, parte da energia do campo eletromagnético incidente é convertida em calor de forma homogênea no interior do reator [89]. Este efeito é relacionado à razão entre  $\varepsilon''$  e  $\varepsilon'$  que resulta em um fator adimensional ( $\tan \delta$ ). Sendo  $\varepsilon''$  a perda dielétrica, que mede a habilidade como qual o meio reacional é capaz de converter a energia eletromagnética em calor,  $\varepsilon'$  é a constante dielétrica, a qual descreve a habilidade de moléculas de água em ser polarizadas [87,88]. O parâmetro  $\tan \delta$  pode ser classificado como alto ( $\tan \delta > 0,5$ ), médio ( $\tan \delta = 0,1-0,5$ ), e baixo ( $\tan \delta < 0,1$ ) para a absorção microonda, posicionando os sistemas hidrotérmicos na faixa média absorção de microondas já que a  $\tan \delta$  da água é 0,123 [87,88].

Equipamentos comerciais como o *Anton Paar Multiwave 3000* e o *MARS-5 CEM Corp. Matthews, NC* vêm sendo utilizados na síntese do BTO cúbico e tetragonal com a presença freqüente de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{BaCO}_3$  como fases adicionais. Os primeiros a sintetizar o BTO por MAH foram justamente *Komarmeni* e colaboradores, em 1992. Neste caso somente a fase cúbica foi obtida na presença de  $\text{TiO}_2$  como fase adicional [76]. Este trabalho foi inspirador de vários outros estudos posteriores, como o caso do trabalho de *Ma* e colaboradores cinco anos mais tarde [77]. Neste trabalho as condições de tempo e temperatura de síntese foram reduzidas significativamente utilizando-se o método MAH, em relação ao método hidrotérmico convencional, além de ser possível à obtenção do BTO mais puro [77]. Entretanto, estes trabalhos bem como outros subseqüentes, detiveram-se a obter a fase cúbica do BTO em detrimento à fase tetragonal, empregado tempos de síntese da ordem de 30 min até poucas horas e temperaturas inferiores a  $160^\circ\text{C}$  [77,90-93]. Sendo necessário em certos casos um tratamento térmico posterior para a obtenção da estrutura tetragonal [90].

A fase tetragonal pôde somente ser obtida diretamente por intermédio do método MAH a temperaturas superiores a  $160^\circ\text{C}$ , e tempos de síntese maiores que 5 horas [77,93]. Nestes casos as formações da fase tetragonal vêm sendo avaliada por meio da separação dos picos de difração (200), (020) e (002), em torno de  $2\theta = 45^\circ$ . Este procedimento é de difícil determinação e apresenta pouca precisão quando se trata da difração de raios X de nanopartículas, devido ao alargamento dos picos de difração [77,91,93]. Outro fator importante é a formação simultânea do  $\text{BaCO}_3$  como fase adicional em quantidade de até 18%, a qual pode ser reduzida para cerca de 10% com o aumento do tempo de síntese [77,90-93]. BTO sintetizado via MAH vem sendo extensivamente estudado por diversos trabalhos na literatura, entretanto as demais “*perovskitas*” como o CTO e o STO ainda permanecem inexploradas por este método

de síntese. Assim a obtenção destes compostos visando à otimização das condições de síntese é um desafio eminente e promissor. Isto se deve à gama de aplicações possíveis para os pós CTO e o STO como descrito nos itens 1.4 e 1.5. E também ao fato de que o equipamento e o método de síntese vêm sendo desenvolvidos por nosso grupo [94].

### **1.7 – Espectroscopia de Fotoluminescência**

Fenômenos ópticos capazes de converter algum tipo de energia em radiação eletromagnética vêm sendo estudados na ciência dos materiais por estarem diretamente relacionados às estruturas atômicas e aos seus respectivos estados eletrônicos. Estes fenômenos ópticos surgiram em relatos antigos relacionados a pedras e insetos que apresentam emissões de luz visível [25] posteriormente denominadas luminescências. Define-se luminescência como a emissão de radiação eletromagnética emitida por um material usualmente na região do espectro visível resultante da excitação dos átomos, moléculas ou cristais levados a uma condição fora do equilíbrio. Este fenômeno é observado em substâncias sólidas, líquidas ou gasosas, orgânicas ou inorgânicas [95]. A luminescência pode ser classificada segundo sua origem [96,97], sendo alguns dos modos de excitação possíveis: as reações químicas e biológicas (quimiluminescência e bioluminescência), interpelações mecânicas (triboluminescência), e térmicas (termoluminescência) ou ainda pela incidência de luz coerente (laser) ou não, conhecida como fotoluminescência.

Há dois tipos de fotoluminescência (FL), a fluorescência e a fosforescência. No primeiro caso (fluorescência) a energia responsável pela transição eletrônica não envolve uma mudança no spin eletrônico (estado singleto) e conseqüentemente, apresenta um tempo de vida relativamente curto de  $10^{-5}$  a  $10^{-8}$  segundos, levando a uma emissão rápida. Por outro lado, uma mudança de spin eletrônico (estado tripleto),

acompanha as emissões fosforescentes, que por isso levam tempo maior para decair ( $10^4$  até vários segundos) [98,99]. Em ambos os casos ocorrem processos de emissão radiativa que pode ser precedido ou não de uma recombinação não-radiativa. A Figura 1.7.1 ilustra de forma esquemática as possíveis transições radiativas e não-radiativas entre estados de energias pertencentes às bandas de condução e valência, [68,100]. A emissão não-radiativa corresponde a transições eletrônicas entre estados muito próximos como no caso de  $E_2$  para  $E_1$  ou  $E_6$  para  $E_5$  onde a energia despreendida no processo de decaimento é integralmente transferida à rede cristalina por meio de vibrações fônicas. No caso de uma emissão radiativa, ocorre um decaimento (transição entre dois estados eletrônicos) com energia suficientemente grande para que não possa ser absorvida pelas vibrações de rede, emitindo assim um fóton de energia definida (quantizada) e correspondente a diferença de energia existente entre os estados  $E_4$  a  $E_2$ ,  $E_3$  a  $E_0$  ou  $E_3$  a  $E_1$ , originando um processo multifotônico [22,101].

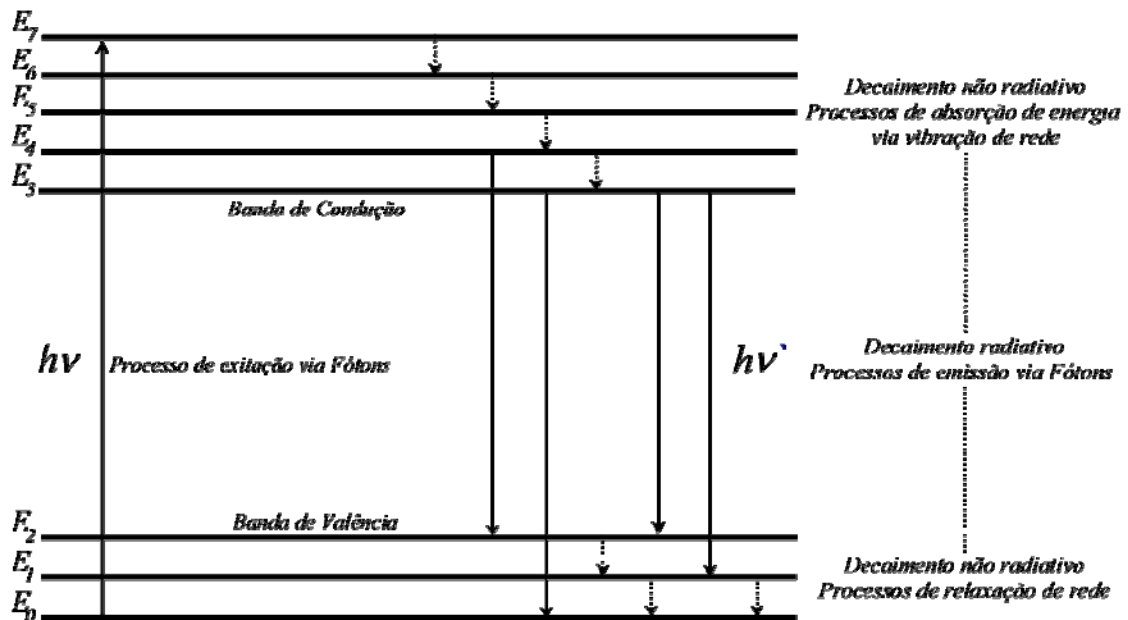


FIGURA 1.7.1: Diagrama esquemático das possíveis transições dentre níveis energéticos durante a excitação e decaimento fotoluminescente.

A FL em temperaturas criogênicas para alguns óxidos da família  $ABO_3$  é bem conhecida [12]. O STO teve sua FL detectada pela primeira vez por Grabner em 1969 [102] para um monocristal puro excitado por irradiação ultravioleta. O monocristal de STO exibiu uma banda larga na região verde do espectro visível, a qual desaparecia rapidamente quando o monocristal era aquecido acima de 50 K [56,103]. Este fato indica que a altas temperaturas os efeitos de vibração fônica de rede (não-radiativos) são predominantes para as transições entre os estados adjacentes do monocristal de STO [56,103] em detrimento das transições radiativas responsáveis pelas emissões de luz. Apenas recentemente a fotoluminescência à temperatura ambiente tem sido observada para tais compostos, e somente quando os mesmos assumem estruturas desordenadas [63,104]. Atualmente, é reconhecido que as propriedades ópticas, como fotoluminescência, dependem de ambas as propriedades, estruturais e eletrônicas, incluindo estequiometria e a presença de impurezas e defeitos estruturais.

A FL é uma técnica reconhecida por fornecer informações importantes sobre a estrutura eletrônica e propriedades fotoeletrônicas de materiais, incluindo a formação de estados intermediários no “*band gap*”, através de defeitos rasos e profundos [10,105]. A síntese e o estudo das propriedades luminescentes de óxidos metálicos  $ABO_3$  têm sido objeto de recorrentes estudos [104,106-108]. A FL fornece informações a respeito do formador de rede, que é particularmente usado como um indicativo da organização estrutural da vizinhança a curta e média distâncias, associadas às esferas de coordenação ou “*cluster*” de um dado centro luminescente [109,110]. Alguns fatores, tais como deficiência e/ou polarização das cargas podem resultar em propriedades luminescentes bastante diferenciadas [24]. Em particular, entre os vários mecanismos para análise da FL em materiais baseados em óxidos do tipo  $ABO_3$ , a recombinação das armadilhas de elétrons [111] e a transferência de carga vibracional do “*exciton*” [44] são as bases das



propostas mais atuais. Adicionalmente, a origem da emissão luminescente na região do visível tem sido atribuída à presença de níveis eletrônicos localizados, induzidos na banda “*gap*” por quebra de simetria [63].

A idéia dos elétrons auto-armadilhados introduzida por *Landau* [112] descreve um excesso de elétrons sendo aprisionados por um potencial gerado em um cristal distorcido localmente. Este elétron fica aprisionado se a interação elétron-fônon for muito forte, originando uma quase partícula conhecida como “*polaron*”. Então a polarização da rede age como um potencial que impede a mobilidade desta distorção provocada pelo “*polaron*” através da rede [112]. *Qiu* e colaboradores [100] reportaram que flutuações de rede podem dar origem a um estado eletrônico aprisionado em cristais de STO quando iluminado por radiação ultravioleta. Este estado eletrônico é na verdade um “*polaron*” auto-aprisionado que pode ser experimentalmente observado devido ao deslocamento “*Stokes*” [24].

Baseando-se neste modelo de *Landau* o mecanismo mais aceito para descrever as origens da FL é o auto-armadilhamento de elétrons (“*self-trapped*” elétrons) e buracos (“*holes*”) e a transferência de carga vibronica do “*exciton*” (CTVE). Estes modelos são as bases para a interpretação dos fenômenos fotoluminescentes na atualidade, porém são muito semelhantes tornando sua diferenciação bastante complicada. O “*exciton*” corresponde a excitação de um elétron a partir da banda de valência até a banda de condução deixando um buraco na banda de valência. A atração Coulombica decorrente da formação deste par elétron-buraco da origem a um estado ligado em semicondutores típicos [113]. *Vikhnin* e colaboradores [114,115] introduziram o conceito de CTVE para explicar a FL em materiais do tipo  $ABO_3$ . Os CTVE's são formados por um par, “*polaron*” de elétron e um “*polaron*” de buraco associados á defeitos tais como  $Ti^{+3}-O^-$  no octaedro  $TiO_6$ . Para o titanato de estrôncio

(SrTiO<sub>3</sub>), *Vikhnin e Kapphan* [116] propuseram que a luminescência verde corresponde à recombinação do par elétron-buraco em uma transferência de carga vibronica que é acompanhado pela emissão de luz. Por outro lado, também para SrTiO<sub>3</sub> *Leonelli e colaborador* [103], sugerem que a emissão visível é intrínseca em origem, correspondendo à recombinação de um “*exciton*” auto aprisionado (STE). *Meng e colaboradores* [117] introduziram um modelo de emissão visível no qual os elétrons da banda de valência absorvem fótons de um determinado comprimento de onda. Estes elétrons são excitados não diretamente à banda da condução, mas sim a centros luminescentes relativos a estados de superfície formados no interior do “*gap*” e finalmente originando “*polarons*” de elétron e buracos (STE’s). Porém, os modelos de CTVE e STE para materiais do tipo *ABO<sub>3</sub>* coincidem por associar a forte interação do elétron com o relaxamento do “*exciton*” como responsável pelo deslocamento “*Stokes*” normalmente observado nas “*perovskitas*” [118].

Recentemente, *Kan e colaboradores* [119] demonstraram que as deficiências de oxigênio em cristais de SrTiO<sub>3</sub> agem como centros de recombinação, provocando emissões FL azuis à temperatura ambiente. Afirmaram também que as deficiências de oxigênio possuem um papel importante no mecanismo FL. As deficiências de oxigênio no SrTiO<sub>3</sub> geraram portadores que estabilizam buracos em estados auto-aprisionados dentro do “*gap*”.

A descoberta da emissão FL em “*perovskitas*” *ABO<sub>3</sub>* desordenadas à temperatura ambiente estimulou o interesse nesta classe de materiais. Hoje é conhecido que as propriedades ópticas como a FL dependem de suas propriedades estruturais e eletrônicas. Além disso, há evidências experimentais que demonstram que não pode ser observadas emissões FL em materiais do tipo *ABO<sub>3</sub>* com alto grau de cristalização [120-123]. Desta forma existe certo consenso de que a FL de materiais de estruturas *ABO<sub>3</sub>*

desordenadas à temperatura ambiente é principalmente originada da desordem estrutural intrínseca [124]. Tal desordem estrutural resulta em uma estrutura eletrônica não-uniforme no “*band gap*” possibilitando o surgimento de estados intermediários [110,120-122]. A formação destes estados foi demonstrada experimentalmente e teoricamente a partir de simulações semi-empíricas onde ocorre a coexistência de dois tipos de coordenação para o Ti na estrutura do  $\text{PbTiO}_3$  desordenado, uma coordenação do tipo pirâmide de base quadrada ( $\text{TiO}_5$ ) e outra octaedral ( $\text{TiO}_6$ ) [110,125]. A coexistência destes agrupamentos [126] (Figura 1.2.2) renderão um desequilíbrio de carga na rede, possibilitando o aprisionamento de buracos e elétrons em estados localizados no interior do “*gap*”. A recombinação destes pares elétron-buraco auto-aprisionados é inevitável devido ao estado excitado não ser o de menor configuração energética para o sistema. Assim, através de um decaimento radiativo, será emitido um fóton de comprimento de onda igual à diferença de energia entre os estado envolvidos.

### 1.8 – Métodos Computacionais Periódicos

Significativas evoluções sobre o progresso da realização de cálculos cada vez mais precisos tornam este tipo de abordagem cada vês mais interessante a ciência de materiais. Principalmente no que se refere às propriedades dos sólidos puros e dopados, que normalmente controlam aspectos importantes. As técnicas computacionais atuais têm o potencial de desenvolver e aperfeiçoar materiais com características específicas. Além disso, podem simular as propriedades de sólidos em condições extremas e de difícil acesso a técnicas experimentais. As previsões, mediante simulações computacionais periódicas de sistemas complexos, não constituem motivos para o abandono das determinações experimentais. Na verdade tornam-se ferramentas úteis, e certas vezes indispensável para a compreensão dos resultados experimentais [10].

A teoria do estado sólido aliada à mecânica quântica e às técnicas computacionais são de grande importância para o estudo de materiais. Esses materiais estão sendo simulados os mais diversos níveis de teoria, como por exemplo, na Teoria do Funcional de Densidade (TFD) e *Hartree-Fock* (HF).

No método *Hartree-Fock-Roothaan* são consideradas três aproximações mais relevantes para os cálculos [127].

- ◆ Separação dos movimentos dos elétrons e dos núcleos, aproximação denominada “*Born Oppenheimer*”. Isto significa que a função de onda eletrônica depende somente da posição do núcleo e não de seu movimento. A aproximação está baseada na grande diferença entre as massas dos elétrons e dos núcleos. A consequência dessa diferença é que o núcleo move-se tão lentamente em relação ao movimento dos elétrons, que estes têm sua distribuição instantaneamente ajustada, de tal forma que a variação da energia potencial devido ao movimento relativo de elétrons e núcleos pode ser desprezada [128].
- ◆ Separação dos movimentos dos elétrons (aproximação *Hartree-Fock*). Nesse caso, usualmente, representa-se a função de onda como a soma dos produtos, na forma de um determinante de funções de onda monoelétrônicas. Isto é, admite-se que cada elétron se move sob a ação de um campo central, resultante da atração do núcleo e da repulsão média dos demais elétrons.
- ◆ Representação de orbitais moleculares individuais em termos de combinações lineares de orbitais atômicos, centradas em átomos ou orbitais atômicos, aproximação denominada “*LCAO*”. Isto reduz o problema de encontrar a melhor forma funcional, para o problema mais simples de encontrar o melhor conjunto de coeficientes lineares.

Existe, no entanto, outra maneira de resolver o problema, em que o objeto fundamental é a densidade eletrônica total  $\rho(r)$  [129]. Ou seja, a equação de “*Schrödinger*” de  $N$  elétrons com a função de onda com  $3N$  variáveis (se não considerar o spin) pode ser escrita como uma equação da densidade de elétrons com somente três variáveis. A solução exata foi dada por *Hohenberg e Kohn* [130] e é conhecida como Teoria do Funcional da Densidade (TFD). Nela se estabeleceu a existência de um funcional único de densidade que determina a energia do estado fundamental do sistema por meio de um teorema variacional. Neste caso a densidade é determinada de forma inequívoca quando o potencial e a energia do estado fundamental são mínimos para esta densidade. Métodos “*TFD*” necessitam então de um termo de troca e de um termo de correlação. Um funcional de correlação que ganhou muita aceitação foi desenvolvido por *Lee, Yang e Parr* [131]. Assim, um método referido como “*BLYP*” significa que se usa o termo de troca de *Becke* e o de correlação de *Lee-Yang-Parr*. Funcionais híbridos, que usam o termo de troca de outras fontes, incluindo “*HF*”, também têm sido muito usados. Um deles é referido como “*B3LYP*”, que usa três parâmetros determinados por *Becke*. Dois servem para misturar termos de troca e o terceiro parâmetro mistura termos de correlação [132-135]

Para a realização dos cálculos faz-se uso de termos como parâmetro de rede, coordenadas internas, ângulos, grupo de simetria espacial e átomos para definição do sistema a ser investigado. A partir desses dados e dos conjuntos de funções de base para cada átomo, a simulação utiliza as operações de simetria, permitidas pelo grupo espacial, para o cálculo da estrutura eletrônica do material.

## 2 – Objetivos

Neste trabalho buscar-se-á a melhor condição experimental para a síntese dos compostos BTO, STO e CTO sob condições hidrotérmicas assistidas por microondas (MAH). Reduzindo a tempo de síntese, a temperatura e elevando a taxa de aquecimento a patamares somente possíveis ao método MAH. Ao obter-se estes compostos, será implementado técnicas experimentais espectroscópicas com Raman, infravermelho, UV-visível e XANES com intuito de estabelecer correlações entre as possíveis propriedade luminescentes e o grau de ordem associada à desordem estrutural dos três sistemas tipo  $ABO_3$  - o  $SrTiO_3$ , o  $BaTiO_3$  e o  $CaTiO_3$  – à luz das interpretações de cálculos teóricos mecânico-quânticos em nível “*ab initio*”. Neste nível será implementado a simulação dos modos vibracionais a fim de parametrizar os dados experimentais e melhor compreende-los. Além disso, buscaremos propor a inter-relação das propriedades destes materiais com a metodologia de síntese aplicada, procurando validar o método de síntese como eficiente, pratico e economicamente viável. Este fato nos leva a modelagem de uma proposta empírica para o advento de propriedades intrínsecas de cristais periódicos à temperatura ambiente obtido sob esta nova metodologia (MAH).

### 3 – Procedimentos experimentais

#### 3.1 – Síntese dos sistemas BTO, CTO e STO

Com o intuito de estabelecer uma correlação entre as propriedades dos três compostos propostos, todos os parâmetros de síntese foram mantidos inalterados. Assim também com objetivo de se esquivar de compostos orgânicos, visto que os mesmos podem apresentar FL, partiu-se de precursores inorgânicos somente. A fonte de titânio utilizada foi o tetra-cloreto de titânio ( $\text{TiCl}_4$  99,995+% Sigma-Aldrich) e como fonte de bário, cálcio e estrôncio seus respectivos cloretos como ilustra a Tabela 3.1. Como agente mineralizador foi utilizado o KOH (99% Merck), o qual teve por objetivo a co-precipitação dos hidróxidos durante a fase inicial do processo de síntese.

TABELA 3.1: Reagentes empregados na síntese dos compostos BTO, CTO e STO.

Reagentes	Formula	Fornecedores	Pureza (%)*
Tetra-cloreto de titânio	$\text{TiCl}_4$	Sigma-Aldrich	99,995+
Cloreto de Bário	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Mallinckrodt	99,0
Cloreto de Cálcio	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck	99,9
Cloreto de Estrôncio	$\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99,9
Hidróxido de Potássio	KOH	Merck	99,0

\* Fornecida pelo fabricante

A preparação das soluções precursoras segue a seguinte ordem: primeiramente o  $\text{TiCl}_4$  (tetra cloreto de titânio) foi diluído em água destilada e deionizada à temperatura de  $0^\circ \text{C}$  sob forte agitação em uma capela fechada. Isto se deve à grande quantidade de cloro gasoso liberado quando o frasco é aberto. Cada frasco possui  $0,05 \text{ mols L}^{-1}$  de  $\text{TiCl}_4$ , logo cada um dos precursores de bário, cálcio e estrôncio foram preparados na mesma concentração a fim de manter a razão Ti/Ba, Ti/Ca e Ti/Sr unitária e assim a estequiometria do sistema. Cada solução dos alcalinos terrosos foi preparada individualmente através da dissolução dos cloretos de bário, cálcio e estrôncio precursores em água destilada e deionizada sob forte agitação, porém neste caso à temperatura ambiente.

Para cada solução de alcalino terroso uma solução de  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  sob  $\text{pH} \approx 1$  foi adicionada em proporções iguais e posteriormente separadas em porções de 50 mL. Esta porção contendo os cátions do metal alcalino terroso e do titânio recebeu então 50 mL de uma solução de KOH a 6 mol/L, preparada pela dissolução de pastilhas de KOH em água destilada e deionizada. Como neste caso a reação é fortemente exotérmica, se fez necessário um tempo de repouso para que a solução fosse resfriada à temperatura ambiente. A adição da solução de KOH provocou a co-precipitação dos hidróxidos dos respectivos cátions, levando cada solução a  $\text{pH} = 14$ . Todo este procedimento foi realizado em capela com fluxo lamelar sob agitação.

Cada uma destas soluções foi então transferida para um recipiente de *Teflon*<sup>®</sup> (copo reacional) com volume de 110 mL até que cerca de 90% de seu volume fosse preenchido com intuito de obter a máxima eficiência de pressão auto-gerada [136]. A “autoclave” ou cela reacional foi selada hermeticamente e acondicionada na cavidade de um sistema irradiador de microondas (hidrotérmico assistido por microondas). Um esquema da montagem do sistema esta na Figura 3.1.

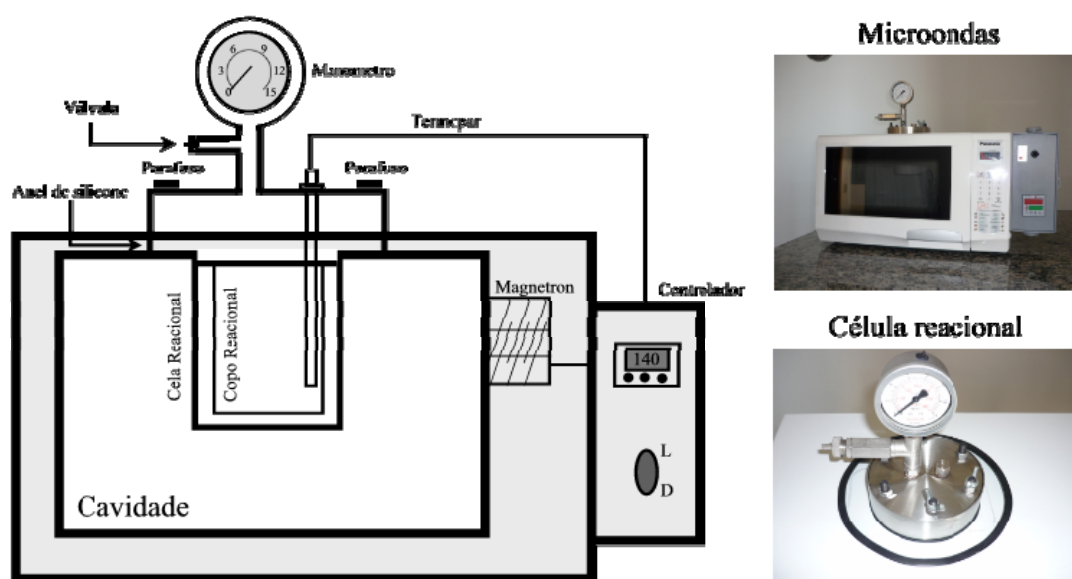


FIGURA 3.1: Diagrama esquemático do sistema hidrotérmico assistido por microondas.



Após a colocação do termopar e a conexão do aterramento, pode-se então dar início ao processo de aquecimento, o qual devido à direta ação da radiação de microondas sobre as barreiras rotacionais das moléculas de água, permite elevadas taxas de aquecimento. Neste trabalho utilizamos uma taxa de aquecimento de 140°C/min para atingir um patamar de 140°C.

O diagrama de blocos da Figura 3.2 ilustra de forma simplificada todas as etapas envolvidos na síntese dos compostos BTO, CTO e STO, ilustrando também as principais características de cada etapa desenvolvida de forma idêntica para cada sistema.

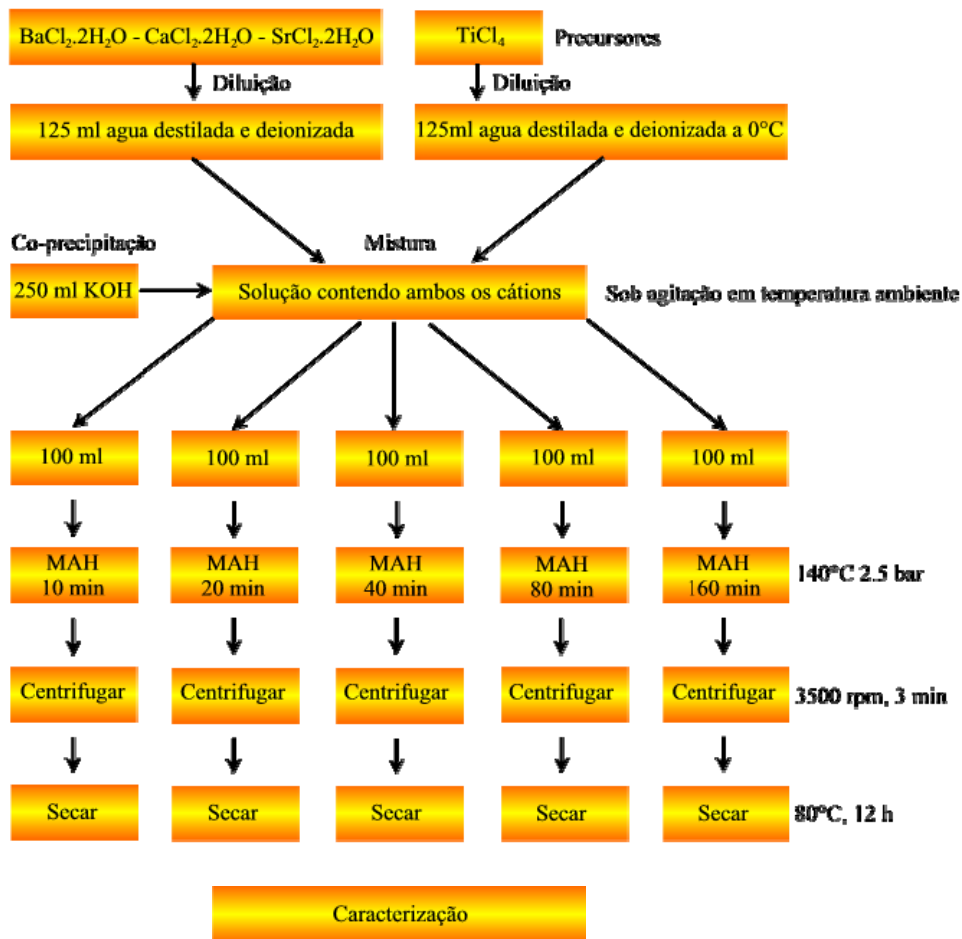


FIGURA 3.2: Diagrama de blocos ilustrando a seqüência do processo de síntese dos BTO, CTO e STO pelo método hidrotérmico assistido por microondas.

Devido ao prévio conhecimento da redução da temperatura e dos tempos de patamar para a síntese do  $\text{TiO}_2$  e BTO [77,93,137], escolhemos temperaturas fixas sensivelmente menores que as reportadas na literatura e tempos de patamar significativamente reduzidos. Assim, aplicando um modelo cinético de  $10 \times 2^n$  onde  $n = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ , tempos de síntese de 10, 20, 40, 80 e 160 minutos foram utilizados. Este tipo de modelo nos permitiu varrer uma ampla gama de tempos sem que fosse necessária a preparação de muitas amostras.

Após cada síntese, o sistema foi naturalmente resfriado a temperatura ambiente, sendo a cela reacional descerrada, o copo reacional retirado e o seu conteúdo é lavado diversas vezes com água destilada e deionizada por centrifugação a 3500 rpm. Este processo foi repetido até que o pH da água de lavagem fosse neutro ( $\text{pH} = 7$ ) por três lavagens consecutivas, a fim de eliminar completamente os resíduos da reação. Um pó branco precipitado foi então transferido a um recipiente de vidro, mantido em estufa por 12 horas a  $80^\circ\text{C}$  para a secagem do pó cerâmico.

## 4 – Caracterizações

Técnicas para a avaliação estrutural foram empregadas para obter-se informações sobre as diferentes escalas de análise possíveis. Cada nível de caracterização requer em particular um grau de complexidade que fornece informações específicas do composto, determinando muitos dos aspectos importantes a respeito das características e propriedades do material. Torna-se então necessário o uso de diferentes técnicas tais como a difração de raios X associada ao refinamento estrutural pelo método de Rietveld, sendo possível acompanhar as modificações sobre os parâmetros internos e de rede em função das condições de síntese dos compostos. Além disso, análises que reportem a estequiometria do composto podem levar a conclusões mais consistentes e confiáveis. As espectroscopias Raman e UV-visível estão dentre as mais avançadas técnicas não destrutivas aplicadas a estimar o grau de ordenamento estrutural a curto e médio alcance. Ainda para a análise da ordem local, a espectroscopia XANES (*X-ray Absorption Near-Edge Structure*) torna-se indispensável por fornecer a coordenação local dos clusters do formador e modificador de rede. Associado a estas técnicas experimentais, as simulações computacionais “*ab initio*” fornecendo bases confiáveis para avaliar o comportamento da distribuição dos estados eletrônicos e de algumas propriedades dos materiais bem com suas características estruturais.

### 4.1 – Difração de Raios X e Refinamento pelo Método de Rietveld

Para a determinação das fases dos sistemas BTO, CTO e STO, e seus respectivos graus de ordem de cristalina, utilizou-se a difração de raios X (DRX) em um difratômetro Rigaku de anodo rotatório modelo DMax/2500PC, usando radiação Cu  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) e Cu  $K_{\alpha 2}$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), com tensão 40 kV e 150 mA em um intervalo de 20 a 120° no modo 2 $\theta$  com abertura da fenda de divergência de 0,5° e da fenda de recepção de 0,3°, usando passo de 0,02° com acumulação de 1s / ponto. As fases foram

indexadas através das fichas cristalográficas JCPDS-ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data*). O refinamento de Rietveld [138] foi realizado com o software *General Structure Analysis System (GSAS)*, o qual permitiu refinar os parâmetros estruturais e micro-estruturais simultaneamente através do método de mínimos quadrados. O perfil do pico foi modelado usando uma função “*pseudo-Voigt*” descrita por *Finger* e colaboradores [139], e o “*background*” foi ajustado por uma função polinomial. No método de *Rietveld*, os parâmetros, tanto da estrutura cristalina quanto os que estão correlacionados com as características físicas das amostras e com as “*aberrações*” instrumentais obtidas a partir do refinamento de amostras padrão, são refinados até que se obtenha o melhor ajuste entre o padrão de difração observado e o padrão calculado [140].

O critério utilizado para se decidir pelo melhor ajuste é o método dos mínimos quadrados e a função minimização neste caso é fornecida pela equação 4.1.1.

$$FM = \sum_{i=1}^N w_i (y_{io} - y_{ic})^2 \quad 4.1.1$$

em que;  $N$ , é o número de pontos dos difratogramas;  $w_i = 1/y_{io}$ , é o peso atribuído a cada observação;  $y_{io}$  e  $y_{ic}$  são, respectivamente, as intensidades observadas e calculadas no  $i^{\circ}$  ponto do difratograma de raios X obtido pelo processo de varredura passo a passo, “*step scan*”.

O método de *Rietveld* pode realizar a análise de muitas fases simultaneamente, o que permite a análise quantitativa sem a necessidade de padrão interno ou curva de calibração. O princípio desta análise quantitativa consiste no fato de que cada material cristalino produz um padrão de difração característico e, em uma mistura de fases, as intensidades relativas dos picos de cada fase são proporcionais à massa da fase presente

na amostra. Como as intensidades relativas estão relacionadas ao fator escala de cada fase presente, pode-se calcular a quantidade, em massa, de cada fase por meio do fator escala. *Howard & Hill, 1987* mostraram que a proporção em massa de uma determinada fase é dada pela equação 4.1.2:

$$W = 100 \frac{S_{\phi} (ZMV)_{\phi}}{\sum_i^N S_i (ZMV)_i} \quad 5.2.2$$

em que a somatória se dá sobre todas as fases presentes representadas por “i” em relação ao padrão “ $\phi$ ”. S é o fator de escala, Z é o número de fórmulas por cela unitária, M é a massa da fórmula unitária e V é o volume da cela. É comum em refinamentos de *Rietveld* ocorrerem assimetrias na forma dos picos, o que pode estar correlacionado com rugosidade superficial, problemas de estrutura, orientações preferenciais dentre outros fatores, assim utilizando-se uma função Voigt modificada conhecida como “*pseudo-voigt de Thompson-Cox-Hastings*”, como mostra a da equação 4.1.3, é possível a análise da difração de todo o padrão do perfil de relaxação.

$$f(x) = \frac{(1+A)[\eta_H + \sqrt{\pi \ln 2}(1-\eta_H)]}{\eta_L + \sqrt{\pi \ln 2}(1-\eta_L) + A[\eta_H + \sqrt{\pi \ln 2}(1-\eta_H)]} \times \left\{ \eta_L \frac{2}{\pi H} \left[ 1 + \left( \frac{1+A}{A} \right)^2 \left( \frac{x}{H} \right)^2 \right]^{-1} + (1-\eta_L) \left( \frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \left( \frac{2}{H} \right) \exp \left[ -\ln 2 \left( \frac{1+A}{A} \right)^2 \left( \frac{x}{H} \right)^2 \right] \right\} \quad 4.1.3$$

sendo  $A$ , é um parâmetro de assimetria;  $\eta$ , é uma fração da componente “*Lorentiziana*” e  $H$  é a largura a meia altura, expressa em termos de  $\theta_K$ , pela equação 4.1.4:

$$H_K(\theta_K) = \left[ (U + U_e \cos^2 \varphi_K) \tan^2 \theta_K + V \tan \theta_K + W_K + P_e (\cos \varphi_K \sec \theta_K)^2 \right]^{1/2} \quad 4.1.4$$

Mas, também pode ser calculada a partir da equação 4.1.5:

$$H = \frac{\lambda}{t \cos \theta} \quad 4.1.5$$

em que; H, é novamente a largura a meia altura;  $\lambda$ , é o comprimento de onda;  $\theta$ , é o ângulo de *Bragg* ( $2\theta/2$ ) e t é o tamanho de cristalito. A equação 4.1.5 só é válida qualitativamente neste caso, e pode então fornecer qualitativamente o tamanho de cristalito. A aplicação dos refinamentos necessita de modelos estruturais adequados a cada composição. Os adotados neste caso para cada sistema estão no topo nas tabelas 4.1.1, 4.1.2 e 4.1.3, que trazem também os principais parâmetros refináveis bem como os parâmetros de confiabilidade para cada refinamento.

O principal parâmetro é o  $\chi^2$ , o qual determina a convergência do refinamento para a qual o valor de  $\chi^2$  deve ser o mais próximo possível da unidade. É considerado o melhor resultado de refinamento aquele que fornecer um gráfico de *Rietveld* mais próximo possível do observado no difratograma. Ou seja, o que fornecer o menor índice  $R_{wp}$ , definido por:

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad 4.1.6$$

em que;  $w_i$ , é o peso atribuído ao  $i^o$  ponto durante o refinamento ( $w_i = 1/y_{io}$ ), e o menor índice  $R_e$  que corresponde ao valor estatisticamente esperado para o  $R_{wp}$ . Em outras palavras quando o quadrado da diferenças entre estes índices é mínimo significa que todos os parâmetros refinados apresentam o melhor ajuste possível. Por este motivo este método é conhecido como método dos mínimos quadrados.

## 4.2 – Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização de materiais que consiste no espalhamento inelástico da luz visível pela matéria. Como resultado deste fenômeno físico, verifica-se a mudança de frequência entre a luz incidente e a espalhada. Esta diferença corresponde à energia necessária para promover a vibração da rede; como cada composto possui vibrações características, então a espectroscopia Raman nos fornece uma assinatura do material permitindo identificá-lo [141]. Os espectros Raman foram obtidos usando um espectrômetro tipo FT-Raman (*Fourier Transform Raman*) Bruker modelo RFS100S com laser de Nd:YAG de comprimento de onda 1064 nm com resolução espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$  e potência de 100 mW.

## 4.3 – Espectroscopia de Absorção Óptica na Região do Infravermelho

A técnica de espectroscopia de absorção óptica na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) é utilizada na identificação das frequências vibracionais dos compostos BTO, STO e CTO. No caso dos sólidos há um grande número de bandas, sendo que cada uma corresponde a um tipo de vibração específica do material. Para as análises os pós cerâmicos foram desaglomerados em um almofariz de ágata com intuito de homogeneizá-los do ponto de vista da distribuição de tamanho de aglomerados. Em seguida, cada um dos pós foi adicionado ao brometo de potássio (KBr) o qual é transparente às frequências na região do infravermelho. O equipamento utilizado foi um *BRUKER*, modelo *EQUINOX/55* operando na faixa de  $400$  a  $4500\text{ cm}^{-1}$  com 32 varreduras “scans” e resolução espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$ , usando o acessório para refletância especular em modo “drift”.

#### 4.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As características morfológicas dos sistemas foram analisadas através de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (*FEG-MEV, Zeiss modelo Supra 35*) equipado com detector “*in lens*” que permite maior resolução para altas magnificações. A técnica de MEV permitiu que as características morfológicas dos materiais fossem estudadas, como sua forma, homogeneidade superficial, existência de defeitos macroscópicos (por exemplo, trincas, auto-organização e porosidade). Esta técnica permitiu ainda uma avaliação inicial a respeito da natureza policristalina das amostras, a qual somente pode ser confirmada ou não pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

#### 4.5 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O uso de microscopia eletrônica de transmissão foi essencial para o estudo de nanopartículas ou nanoestruturas, devido à capacidade de determinação das distâncias interplanares e da natureza poli ou monocristalina das nanopartículas. Além disso, podem ser obtidas imagens de alta resolução HR-TEM (*High Resolution – Transmission Electron Microscopy*) e difração de elétrons, sendo possível obterem-se informações importantes referentes à estrutura e cristalinidade (e.g. orientação, defeitos cristalinos etc.). O equipamento utilizado foi o MET - Jeol, modelo 3010, equipado com espectroscopia por dispersão de energia de raios X, peça polar URP que permitiu obter imagens de alta resolução e com aceleração dos elétrons em até 300 kV. Neste caso foi utilizada a infraestrutura do LME-LNLS Campinas.



#### 4.6 – Espectroscopia de Raios-X Próximo à Borda de Absorção

A absorção de raios X próxima a borda do elemento a ser analisado permite informações relativas à simetria local do elemento e seu estado de oxidação [19,142,143]. Os espectros de absorção na borda K do titânio (Ti-XANES) e na borda K do cálcio (Ca-XANES) foram obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), utilizando a linha D04B-XAS1. O anel de luz síncrotron opera em 1,37 GeV com corrente de 135-240 mA. Os espectros XANES foram coletados usando um passo de energia de 0,3 eV e tempo de integração de 3 segundos nas bordas K do Ti e do cálcio. Todas as medidas foram realizadas pelo método de transmitância com os compostos depositados sobre membranas de 200 nm e utilizando um monocromador tipo “*channel-cut*” de Si (111). Para o titânio foi utilizada a energia de 4966 eV que corresponde à absorção da borda K do Ti varrendo de 4910 a 5100 eV, e para o cálcio 4020 eV, a qual também corresponde a borda de absorção K do cálcio, varrendo de 4000 a 4200 eV.

#### 4.7 – Espectroscopia de Absorção Atômica por Plasma Induzido

A correlação entre a estequiometria do composto e suas propriedades finais é direta e, portanto o conhecimento desta estequiometria é fundamental. Para realizar esta medida um espectrômetro de plasma induzido (ICP – AES) “*inductively coupled plasma atomic emission spectrometer*” Varian foi utilizado. Provendo informações sobre a composição química do BTO e CTO. A preparação das soluções padrão foi feita da seguinte forma: 1000 mgL<sup>-1</sup> das soluções padrão foram adicionadas a uma solução a 5 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> (68%) sendo mantidos em um recipiente fechado por 2 horas a temperatura ambiente. Da mesma maneira as soluções analíticas foram mantidas, porém diluiu-se 0.0250 g em 10ml de HCl (37%) e 3 ml de HNO<sub>3</sub> (68%) com diluições de 1:10

e 1:100 de modo a ser comparativo o resultado. As condições operacionais do equipamento estão descritos na Tabela 4.7.1.

TABELA 4.7.1: Parâmetros operacionais do ICP-AES

Parametros Operacionais	ICP-AES
“Generator frequency (MHz)”	40
“RF power (kW)”	100
“Plasma viewing”	radial
“Plasma gas-flow rate (l min <sup>-1</sup> )”	15,0
“Auxiliary gas-flow rate (l min <sup>-1</sup> )”	0,5
“Nebulizer gas-flow rate (l min <sup>-1</sup> )”	1,0
“Sample flow-rate (ml min <sup>-1</sup> )”	1,0
“Air flow-rate (shear) (l min <sup>-1</sup> )”	18,0
“Torch alumina injector”	2,0 mm”inner diameter”
“Pump”	“Peristaltic, three-channel”
“Wavelengths (nm)”	Ba II 455,403 Ca II 393,366 Ca II 396,847 Ti II 334,941 Ti II 336,122

O presente equipamento (ICP – AES) utilizado neste trabalho está localizado no departamento de Física da Universidade de São Paulo, Campo 1 de São Carlos.

#### 4.8 – Espectroscopia de Absorbância UV-visível

##### Metodologia de medição:

As medidas de refletância difusa foram realizadas no espectrofotômetro Cary 5G Varian, com o auxílio de uma esfera integradora com intensidade calibrada pelos padrões Labsphere de 0,2% e 99% de refletância (Figura 4.8.1). Na região de medida (200-800 nm) ocorre uma troca de lâmpada (Visível – UV) em 350 nm. A intensidade do feixe reduzida foi escolhida devido à geometria ótica do equipamento, sendo a coleta de dados realizada com passo de 600 nm/min.

**Medidas por refletância difusa:**

Refletância,  $\rho(x)$ , é a relação entre o fluxo de radiação eletromagnética refletida por uma superfície e o fluxo incidente sobre a mesma. Formalmente é definida como:

$$\rho(x) = d\Phi_r/d\Phi_I \quad (4.8.1)$$

$\rho(x)$  é a fração de energia incidente que é refletida. Em outras palavras, a refletância indica a capacidade de uma superfície refletir luz. A refletância especular é a predominante nas superfícies espelhadas. Em todas as outras superfícies opacas, é a refletância difusa que predomina.

**Reflexão difusa:**

Uma superfície com reflexão difusa tem como característica refletir a luz em todas as direções. Este tipo de reflexão ocorre geralmente em superfícies rugosas. Para aquelas superfícies rugosas que possuem mesma intensidade de reflexão em todas as direções a reflexão difusa é então chamada de ideal.

Para a realização da medida utilizou-se os acessórios da Figura 4.8.1 seguindo os seguintes critérios:



FIGURA 4.8.1: Esfera de integração e padrões de máxima e mínima refletância da Labsphere.

O feixe de radiação incide na amostra, não segundo a normal, mas fazendo um ângulo de 8°. Devido ao diâmetro da esfera e aos pequenos orifícios por onde entra o feixe da amostra, compreende-se que, com esta geometria, a refletância especular, bem como a difusa, sejam detectadas. Obtêm-se assim a refletância total da amostra, após termos traçado uma linha de base (100% e 0% de refletância). Os padrões utilizados correspondem à calibração, sendo o padrão branco correspondente a 99 % identificado como: ID: SRS-99-010 e o padrão preto correspondente a 0,2 % identificado como: ID: SRS-02-010.

O “*gap*” óptico ( $E_g$ ) da amostra foi calculado pelo método de *Wood e Tauc* [144]. Esse método de cálculo do valor de  $E_g$  está relacionado com a absorbância e a energia dos fótons e pode ser empregado no estudo de materiais cristalinos. Por meio da Equação 4.8.2 calcula-se a energia dos fótons em eV.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda}, \quad (4.8.2)$$

em que  $E$  é a energia dos fótons (eV),  $\lambda$  é o comprimento de onda (nm).

O coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) foi calculado a partir da Equação de *Munk-Kubelka*

$$\alpha = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (4.8.3)$$

Para a determinação do valor do “*gap*” ótico aplicou-se a Equação 4.8.4, em que  $\alpha$  é multiplicado pela energia  $h\nu$  tornando a absorbância um elemento quantizado.

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (4.8.4)$$

sendo  $\nu$  a frequência,  $A$  uma constante,  $E_g$  o valor do “*gap*” ótico e  $n$  pode assumir os seguintes valores  $1/2$ ,  $2$ ,  $2/3$ ,  $3$ , dependendo do tipo de transição entre as bandas. Podendo ser direta ou indireta, direta proibida ou indireta proibida respectivamente.

#### 4.9 – Métodos Computacionais

A simulação computacional “*ab initio*” foi realizada usando aproximações periódicas implementadas pelo pacote computacional “*CRYSTAL06*” [145] e a Teoria Funcional de Densidade (TFD). Utilizou-se o gradiente funcional de correlação corrigido por Lee, Yang e Parr, combinado com o funcional de correlação de Becke3, B3LYP [131-133] que, segundo foi exemplificado por *Muscat* e colaboradores [146] é adequado ao cálculo dos parâmetros estruturais e as estruturas de banda de uma grande variedade de sólidos [68]. Os centros atômicos foram descritos para todos os elétrons segundo as funções de base, 86-411(*d31*)G para o titânio, 6-31G para o oxigênio, 976-41(*d51*)G para o Sr, 9763-311 (*d631*)G para o Ba e 86-511(*d21*)G para o cálcio [147].

Uma amostragem de 80 pontos “*k points*” foi escolhida dentro da zona de *Brillouin*. O programa XCRYSDEN foi usado para projetar a densidade de estados (*DOS*) e diagrama da estrutura de bandas dos composto simulados [148]. O objetivo com essa modelagem não foi representar exatamente a realidade das estruturas experimentais, mas oferecer um sistema simples que permita a compreensão dos efeitos das deformações estruturais sobre a estrutura eletrônica sem suprimir completamente a geometria da célula unitária que foi útil para os cálculos períodos.

As análises dos modos vibracionais e suas frequências correspondentes foram calculadas numericamente a partir de segunda derivada da energia total usando a primeira derivada calculada analiticamente. Para isso a matriz de *Hessian* que leva em conta a massa ponderada de cada átomo do sistema é então diagonalizada sendo seus

autovalores convertidos em frequências Raman para cada sistema calculado, usando também o pacote “*CRYSTAL06*” [145].

Para realização dos cálculos foram utilizados os parâmetros internos e os parâmetros de rede obtidos a partir dos refinamentos estruturais de *Rietveld* para cada sistema em estudo. Isto permitiu que estes parâmetros fossem previamente otimizados a partir de um método semi-empírico baseado nos difratogramas de raios X através do método de minimização por mínimos quadrados [138]. Logo a geometria da rede cristalina utilizada para os cálculos “*ab initio*” se aproximou muito da experimental.

#### **4.10 – Espectroscopia de Fotoluminescência**

Esta técnica, associada às outras técnicas de caracterização estrutural, permitiu uma avaliação do grau de ordem associada a desordem imposta ao sistema durante a síntese e processamento dos titanatos de bário, cálcio e estrôncio. Para tanto foram utilizados dois feixes de luz coerente (laser) de comprimentos de onda distintos (350 e 415 nm) a fim de se verificar possíveis influências da energia de excitação e determinar a qual faixa de absorção e emissão é mais adequada a cada sistema.

Os comprimentos de onda de excitação foram providos por meio de um laser com íons de kriptônio (Coherent Innova). Utilizou-se potência de saída de 200 a 800 mW filtros adequados e prismas para eliminação de plasma carregado pelo feixe. A largura da fenda utilizada no monocromador foi de 200 nm. Utilizou-se um monocromador Thermal Jarrel–Ash Monospec 27 e uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um *lock-in* SR–530 controlado por meio de um microcomputador. Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – campus de São Carlos.

## 5 – Resultados e discussões

### 5.1 – Ação das Microondas Sobre a Síntese Hidrotermal.

A síntese dos compostos BTO, CTO e STO pelo método MAH utiliza-se de temperaturas relativamente baixas associadas a tempos curtos, aumentando de forma significativa a cinética de reação [76,80,94,149]. Outro fator importante que ressaltamos é a ação das microondas sobre o estado ativado da reação, adicionando significativo incremento de entropia ao sistema. Este é decorrente da interação dos hidróxidos amorfos que em solução podem formar pontes de hidrogênio no estado ativado da reação. Subseqüentemente estes hidróxidos serão desidratados pela ação da radiação eletromagnética sobre a rotação das moléculas de água formadas. As condições de tempo, temperatura, pressão e a fase correspondente das amostras preparadas estão listadas na Tabela 5.1.1.

TABELA 5.1.1: Grau de pureza, razão estequiométrica e condições de síntese do BTO, STO e CTO para o método hidrotérmico assistido por microondas com taxa de aquecimento de 140°C/min e temperatura final de 140°C

Parâmetros de síntese e caracterização primária					
Amostra ICP-AES	Tempo (min)	Potencia (W)	Pressão (bar)	Razão estequiométrica	Fase
BTO	10	800	2,6	0,99	Tetragonal
	20		2,6	0,98	Tetragonal
	40		2,6	0,99	Tetragonal
	80		2,6	1	Tetragonal
	160		2,6	1	Tetragonal
STO	10	800	2,5	Não analisado	Cúbica
	20		2,5	Não analisado	Cúbica
	40		2,5	Não analisado	Cúbica
	80		2,5	Não analisado	Cúbica
	160		2,5	Não analisado	Cúbica
CTO	10	800	2,8	1,06	Ortorrômica
	20		2,8	1,06	Ortorrômica
	40		2,8	1,05	Ortorrômica
	80		2,8	1,03	Ortorrômica
	160		2,8	1,02	Ortorrômica

Impurezas encontradas Ca + Sr + Fe + Mg menores que 1ppm

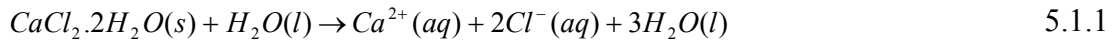
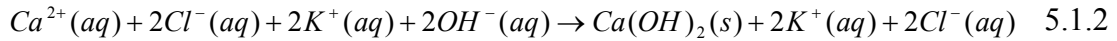
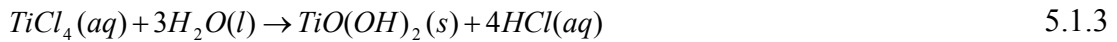
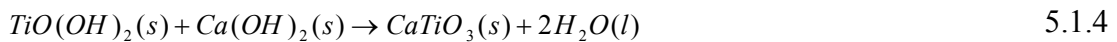
Este resultado mostra que o aquecimento uniforme e as altas taxas de nucleação permitem a formação das fases desejadas diretamente do sistema hidrotérmico assistido por microondas [82,92]. Estes fatos parecem indicar que alguns fatores envolvidos na síntese hidrotérmica são potencializados pela radiação, criando um tipo de síntese híbrida em que ocorre uma reação química, via ação de uma radiação eletromagnética.

As condições amenas de síntese são atribuídas à rápida e efetiva interação entre a radiação eletromagnética e o momento de dipolo permanente das moléculas de água [81,137]. Desta forma, os dipolos permanentes da água e os induzidos na solução podem auxiliar o rápido aquecimento do sistema devido a sua interação direta com as microondas. Este tipo de interação está ligado à capacidade de absorção da radiação eletromagnética e sua eficácia na conversão desta radiação em energia térmica como descrito anteriormente [87,88]. Por outro lado, se a temperatura é elevada acima de 100°C, o valor da constante dielétrica diminui, acompanhado por uma diminuição adicional de perda dielétrica. Assim, a absorção da radiação eletromagnética reduz rapidamente, tornando mais difícil aquecer a solução [88]. Com intuito de controlar este fenômeno, às vezes torna-se essencialmente útil introduzir íons na solução que conduzam a um aumento da resposta dielétrica do meio [150,151]. O cloreto de potássio é, portanto o candidato a desempenhar este papel nas reações hidrotérmicas assistidas por microondas, sendo esta uma das vantagens de usar KOH em relação a outros agentes mineralizadores [11]. Então, para que seja possível a presença de íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{K}^+$  em solução é conveniente que os precursores dos cátions Ba, Ca, Sr e Ti sejam cloretos. Desta forma, os dipolos ou íons em solução podem alinhar-se com o campo elétrico aplicado. Este componente elétrico do campo eletromagnético causará o aquecimento de duas maneiras principais: polarização dipolar e condução iônica [150], se irradiado por microondas. Como o campo aplicado oscila o dipolo ou íons tentam se realinhar com o



campo oscilante, neste processo parte da energia é perdida em forma de calor por intermédio da fricção molecular e da perda dielétrica [150]. De um ponto de vista mais geral, a introdução de íons em uma solução, leva ao aumento da taxa de aquecimento dielétrico devido ao aquecimento Joule originado do mecanismo de condução iônica [81]. *Ma* e colaboradores [77] enfatizaram também o uso dos íons  $\text{Cl}^-$  sob a perspectiva de que fossem os responsáveis pela formação da fase tetragonal do BTO em meio hidrotérmico. Outro benefício correspondente ao KOH é o alto grau de supersaturação durante processo de precipitação e a mínima absorção de potássio pelas partículas, por conta de sua alta solubilidade em água.

Para a formação de um óxido tipo  $\text{ABO}_3$ , seja o BTO, o STO ou ainda o CTO durante uma reação em solução aquosa, é esperado que este experimente uma hidrólise-condensação seguida pela nucleação-crescimento. Para tais reações são necessárias quantias significativas de mineralizadores (agentes alcalinos como o KOH) quando um precursor não-alcalino é usado [74]. Em sínteses hidrotérmicas os grupos  $\text{OH}^-$  possuem um papel vital na formação dos óxidos do tipo “perovskita”, como observado anteriormente para o BTO [149]. Um rendimento maior que 90% pode então ser obtido já que os grupos  $\text{OH}^-$  agem como catalisadores da reação, levando a altas taxas de nucleação [74,152]. O meio altamente alcalino também é desejável, visto que a solubilidade dos hidróxidos e principalmente dos compostos BTO, STO e CTO é continuamente aumentada à medida que o meio se torna menos alcalino [153,154]. Com base nestes argumentos a escolha do  $\text{pH} = 14$  para co-precipitação justifica-se pelo excesso de grupos  $\text{OH}^-$  necessários as reações. No presente caso, a baixa solubilidade dos hidróxidos amorfos de bário, cálcio e estrôncio associada à alta taxa de nucleação em meio aquoso alcalino favorece a formação das fases [91,153,154] que podem ser descritas em termos das seguintes reações químicas:

**Dissolução:****Precipitação: (Introdução do KOH - pH de precipitação das fases entre 8 e 10) [74]****Hidrólise - precipitação:****Desidratação – nucleação por microondas:**

As equações acima descrevem as reações para o CTO; de maneira similar às mesmas equações podem descrever as reações relativas ao STO e ao BTO guardadas as diferenças, entre seus cátions modificadores de rede Sr e Ba, respectivamente. A reação de hidrólise-precipitação do titânio é a mais complicada, pois requer cuidados especiais como capela com exaustão, máscara e luvas de borracha. Esta reação provê diretamente um óxido-hidróxido de titânio ( $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ), precipitável mesmo em meio ácido.

A última reação refere-se à desidratação do cálcio e do titânio, que em nosso caso só acontecem quando a solução é submetida à radiação de microondas. Este fato é decorrente da alta concentração de grupos  $\text{OH}^{-}$  superficiais [155], tanto para o titânio quanto para os alcalinos terrosos. Este caráter leva a formação de pontes de hidrogênio entre os grupos  $\text{OH}^{-}$  em solução e os ligados ao óxido-hidróxido de titânio e aos hidróxidos dos alcalinos terrosos, levando a reação ao estado ativado. A partir das ligações tipo ponte de hidrogênio, ocorrerá a formação instantânea de  $\text{H}_2\text{O}$ , a qual passa a rotacionar devido à ação da radiação eletromagnética (microondas) como ilustra a Figura 5.1.1. Este tipo de interação pode levar inclusive à incompleta retirada dos grupos  $\text{OH}^{-}$  durante a nucleação da fase e conseqüentemente, à formação de clusters

$[TiO_6H]^*$ , e  $[BaO_{12}H]^*$ ,  $[SrO_{12}H]^*$  e  $[CaO_{12}H]^*$  para cada sistema. Esta reação leva a possíveis distorções locais como deslocamento atômico resultando na redistribuição das densidades eletrônicas ao redor de cada componente do sistema.

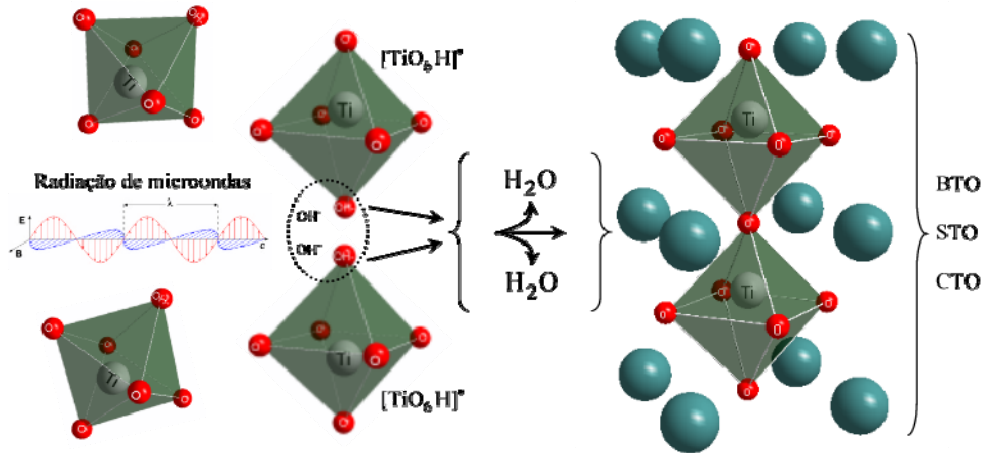


FIGURA 5.1.1: Ilustração da formação das fases em solução via hidrottermalização assistida por microondas.

Nesta situação hidrotérmica a viscosidade de água diminui rapidamente com aumento da temperatura, alcançando apenas 10% de sua viscosidade natural, quando submetida a condições hidrotérmicas de 500°C e 10 bar de pressão [156]. Até mesmo sob condições hidrotérmicas mais moderadas a viscosidade ainda é baixa, sendo plausível assumir que a mobilidade dos íons e moléculas dispersos em solução é mais alta sob condições hidrotérmicas que à pressão e temperatura ambiente. Levando em conta este fato, é natural que haja um aumento de taxa de colisões efetivas entre os cátions desidratados de titânio e dos respectivos alcalinos terrosos em solução [11]. Como a formação da fase está relacionada ao número de colisões efetivas entre os cátions desidratados, a concentração destes cátions em solução será determinante para a nucleação e principalmente para o posterior crescimento dos cristais [82]. Por outro lado, sabe-se que o aumento da pressão tende a elevar a viscosidade da água, porém as

pressões atingidas são relativamente baixas, pouco afetando a viscosidade da água. Vale lembrar que a diminuição da viscosidade não dependerá somente das condições de pressão e temperatura, mas também do tipo de solução iônica, moleculares ou ambas, e principalmente das suas respectivas concentrações. Assim, baseado nas reações 5.1.1 a 5.1.4 e na Figura 5.3.1 é possível qualificar o método de MAH como um típico processo “*bottom-up*” para cerâmicas do tipo “perovskita”.

## 5.2 – Caracterização das Fases

Os padrões de difração da Figura 5.2.1, 5 correspondem à fase identificada como BTO tetragonal  $P4\ mm$  (99) indexado pela ficha JCPDS nº 05-0626. Além da fase tetragonal foi identificada uma fase secundária pela ficha JCPDS nº 05-0628 como a estrutura Witherite do  $BaCO_3$ , referente a um único pico indexado a  $2\theta = 26^\circ$  correspondente a principal difração da fase ortorrômbica  $Pm\ cn$  (62). Como os dados de ICP indicam a razão estequiométrica Ba/Ti  $\approx 1$ , a fase secundária  $BaCO_3$  pode indicar a existência de vacâncias fortuitas de bário, levando a possíveis distorções estruturais.

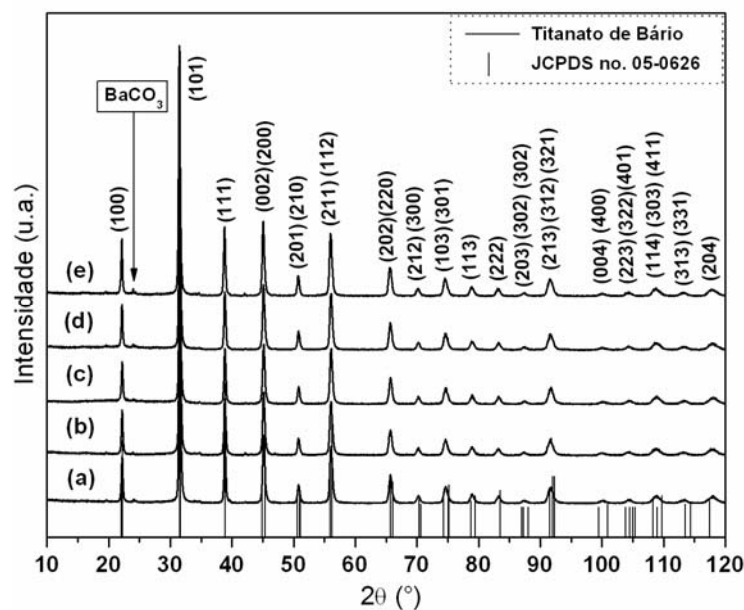


FIGURA 5.2.1: Difratomogramas de raios X do BTO (a) BTO10, (b) BTO20, (c) BTO40, (d) BTO80 e (e) BTO160 min.

Para o STO os padrões de difração da Figura 5.2.2 correspondem à fase cúbica com grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  (221), correspondente a ficha JCPDS n° 35-0734. De forma semelhante ao BTO a pequena quantidade de  $\text{SrCO}_3$ , como fase adicional pode indicar a existência de vacâncias fortuitas de estrôncio. A fase  $\text{SrCO}_3$  foi identificada pelos picos de difração na região de  $2\theta = 26^\circ, 36^\circ, 44^\circ$  e  $48^\circ$ , correspondentes as principais difrações da fase ortorrômbica  $Pm\bar{c}n$  (62) do carbonato de estrôncio indexado pela ficha JCPDS n° 05-0418.

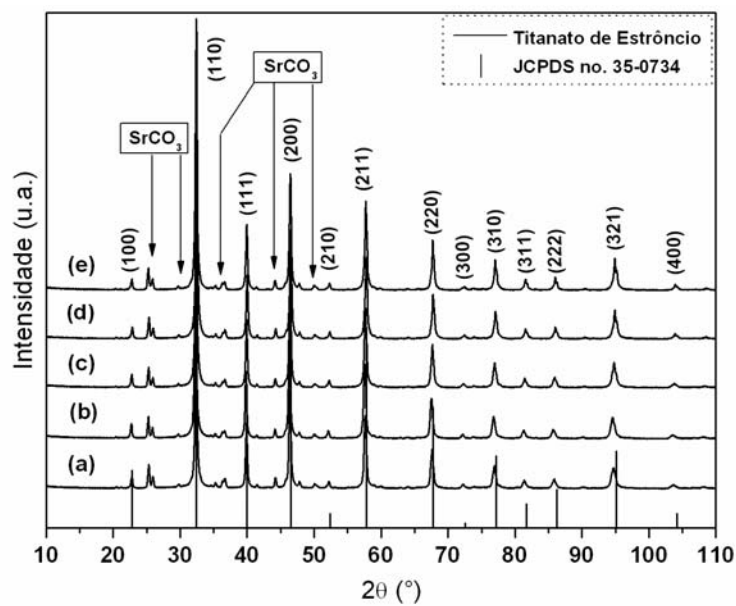


FIGURA 5.2.2: Difratoogramas de raios X (a) STO10, (b) STO20, (c) STO40, (d) STO80 e (e) STO160 min, com difrações referentes ao carbonato de estrôncio.

Todos os padrões de difração apresentados para o BTO, STO e CTO, correspondem a rotinas “*step scan*”, apropriadas a refinamentos estruturais e microestruturais. Como não há deslocamentos identificáveis para os picos de difração de nenhuma das fases, não é esperado tão poucas contrações ou expansões da cela unitária para nenhum dos casos. Por outro lado, na Figura 5.2.3 o CTO não apresenta qualquer fase adicional passível de identificação, neste caso os difratogramas são correspondente à estrutura ortorrômbica  $Pbmn$  (62) pura da ficha JCPDS n° 22-0153.

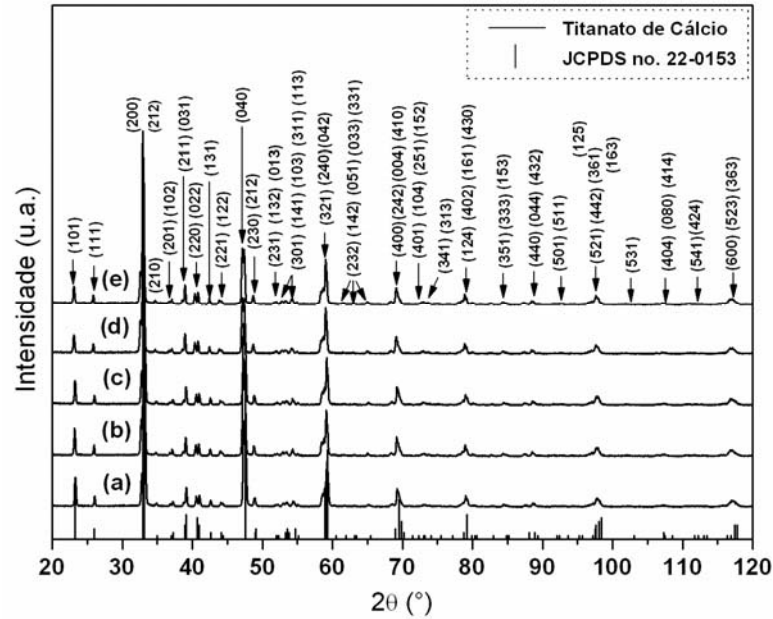


FIGURA 5.2.3: Difratoformas de raios X do STO (a) CTO10, (b) CTO20, (c) CTO40, (d) CTO80 e (e) CTO160 min.

Com intuito de melhor caracterizar as fases tetragonal do BTO, cúbica do STO e ortorrômbica do CTO exibidas, implementou-se o método de refinamento estrutural de *Rietveld* para todos os sistemas.

O BTO na literatura recente vem sendo descrito por seus autores como nanopartículas cúbicas se sintetizado pelo método MAH [91,93,157]. Porém a formação da fase tetragonal do BTO nestes trabalhos fora avaliada unicamente como resultado da separação dos picos de difração (200), (020) e (002), em torno de  $2\theta = 45^\circ$ . Este procedimento não é confiável, pois apresenta pouca precisão quando se trata da difração de raios X de nanopartículas devido ao alargamento dos picos de difração. Também é de difícil determinação mesmo para cristais maiores, pois determinados difratômetros possui alargamento instrumental significativo [77,91,93]. Logo uma metodologia mais refinada se fez necessária ao estudo do desdobramento deste pico de difração.

Entretanto, o refinamento de *Rietveld* permite por intermédio da minimização dos parâmetros  $R_{wp}$  e  $\chi^2$ , a determinação estrutural do retículo cristalino da fase BTO. Fornecendo informações mais precisas e confiáveis a respeito dos parâmetros refináveis, como densidade e volume da cela unitária junto aos parâmetros de rede, com significado físico real para a estrutura cristalina do composto como mostra a Tabela 5.2.1. Além disso, outras técnicas de caracterização providas de alta sensibilidade podem confirmar a formação da fase tetragonal segundo descrito pelas equação e descrições da sessão 5.1.

TABELA 5.2.1: Parâmetros utilizados e refinados pelo método de Rietveld para o BTO.

Titanato de Bário (BaTiO <sub>3</sub> ); grupo espacial P 4mm (99) ICSD-86286, tetragonal; z = 1 a = 4,006, c = 4,017 Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ - V = 64,48 Å <sup>3</sup>								
Parâmetros								
Amostra	a = b (Å)	c (Å)	c/a	$\chi^2$	$R_{wp}$	V <sub>(BTO)</sub> Å <sup>3</sup>	BTO %	BaCO <sub>3</sub> %
BTO10	4,019	4,034	1,003	1,27	11,92	65,19	98,37	1,62
BTO20	4,032	4,016	0,996	1,64	13,43	65,29	97,69	2,30
BTO40	4,018	4,032	1,003	1,27	12,12	65,12	98,59	1,41
BTO80	4,020	4,032	1,002	1,47	13,73	65,16	98,77	1,23
BTO160	4,022	4,030	1,002	1,36	12,28	65,21	98,03	1,96

R-Bragg entre 2,651 para BTO160 e 9,191 para BTO80.

Outro fator importante observado no BTO-MAH é a recorrente formação do BaCO<sub>3</sub>, como fase adicional em quantidade de até 2,3 %, estimada pela análise de quantitativa de fases do método de *Rietveld*. A formação do carbonato de bário é decorrente da adsorção do CO<sub>2</sub> da atmosfera e do dissolvido na água precursora durante os primeiros estágios da síntese. Isto se deve ao fato de os precursores não apresentam qualquer componente orgânico em sua fórmula química. Analisando os resultados da Tabela 5.2.1, a quantidade de fase adicional calculada pela equação 4.1.2 é significativamente reduzida para a amostra BTO40, a qual também apresenta parâmetros  $R_{wp}$  e  $\chi^2$  que representam ótima concordância entre os dados calculados e o padrão utilizado no refinamento, além de ser a que possui maior tetragonalidade. Assim,

o tempo de síntese de 40 min indica, baseado nos resultados dos refinamentos, ser a melhor escolha para a obtenção do BTO tetragonal com reduzida quantidade de fase adicional. Porém a fonte de bário da fase  $BaCO_3$  é a mesma da fase BTO que apresenta razão estequiométrica próxima a unidade. Isto ocorre porque o ICP-AES analisa a amostra como um todo, levando em conta o  $BaCO_3$ , logo deve haver vacâncias fortuitas de bário na rede do BTO. Este fato possibilita que existam “clusters” complexos dotados de hidrogênios remanescentes da desidratação e vacâncias de bário, associados  $[V_{Ba}O_{12}H]^-$  ou em clusters distintos  $[V_{Ba}O_{12}]^{--}$ ,  $[BaO_{12}H]^*$ . Todas as possibilidades serão capazes de promover distorções estruturais e eletrônicas na rede periódica localmente, desta forma sendo pouco perceptível às técnicas de difração convencionais, porém facilmente detectadas por espectroscopias locais como XANES e Raman.

No caso do titanato de estrôncio, não há qualquer referência a respeito da síntese deste composto por MAH. Logo nossos resultados buscam verificar se a metodologia implementada para a síntese do BTO é aplicável ao STO.

Como demonstrado pela Figura 5.2.2, a fase cúbica para o STO foi obtida com relativo sucesso. O termo relativo se aplica devido à presença significativa da fase carbonato de estrôncio como fase secundária e indesejada quantificada na Tabela 5.2.2.. Assim o refinamento estrutural pelo método de *Rietveld* pode fornecer informações a respeito da composição de fases e do arranjo estrutural do STO-MAH.

TABELA 5.2.2: Parâmetros utilizados e refinados pelo método de *Rietveld* para o STO.

Titanato de Estrôncio ( $SrTiO_3$ ); grupo espacial Pm3m (221) ICSD-023076, cúbico; $z = 1$ , $a = b = c = 3,905 \text{ \AA}$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ - $V = 59,55 \text{ \AA}^3$							
	Parâmetros						
Amostra	a (Å)	STO %	SrCO <sub>3</sub> %	$\chi^2$	Rwp	R-Bragg	$V_{(STO)} \text{ \AA}^3$
STO10	3,925	87,33	12,67	2,15	6,79	3,34	60,489
STO20	3,927	89,44	10,56	2,19	6,88	3,72	60,564
STO40	3,921	89,83	10,16	2,10	6,74	2,49	60,304
STO80	3,917	88,86	11,13	2,26	7,00	2,50	60,123
STO160	3,914	87,91	12,09	2,71	7,60	2,27	59,993



Para a amostra STO40 foram encontrados os melhores parâmetros de convergência e confiabilidade. Isto está ligado à reduzida quantidade de fase adicional encontrada para esta amostra em relação às demais, principalmente quando se trata do  $R_{wp}$  que leva em conta, segundo a equação 4.1.6, um fator peso ( $w_i$ ) para cada fase. Porém, observando com cuidado o parâmetro de rede “ $a$ ”, nota-se uma tendência decrescente em direção ao valor de referência do ICSD-023076, segundo a Tabela 5.2.2. Da mesma forma que para o BTO as vacâncias de estrôncio devem estar gerando “*clusters*” complexos responsáveis por possíveis distorções estruturais e conseqüentemente eletrônicas na rede do STO. Além disso, o volume da cela unitária segue a mesma tendência acompanhada da densidade que varia de 5,080 mg/cm<sup>3</sup> para a amostra STO160 a 3,774 mg/cm<sup>3</sup> para a amostra STO10, sendo que o valor de referência da densidade 5,11 mg/cm<sup>3</sup> (ICSD-023076).

A Tabela 5.2.3 apresenta os resultados dos refinamentos de *Rietveld* para o CTO, o qual não apresenta qualquer traço de fase adicional e ótimos parâmetros  $R_{wp}$  e  $\chi^2$ .

TABELA 5.2.3: Parâmetros utilizados e refinados pelo método de *Rietveld* para o CTO.

Titanato de Cálcio (CaTiO <sub>3</sub> ); grupo espacial Pbnm (62) ICSD-74212, ortorrômbico; z = 1, a = 5,378, b = 5,441, c = 7,640 Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ - V = 223,62 Å <sup>3</sup>							
	Parâmetros						
Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\chi^2$	Rwp	$\alpha$ (°)	V <sub>(CTO)</sub> Å <sup>3</sup>
CTO10	5,406	5,492	7,664	1,14	11,64	154,28	227.59
CTO20	5,407	5,493	7,666	1,44	6,87	154,31	227.54
CTO40	5,408	5,492	7,665	1,25	11,60	154,04	227.64
CTO80	5,406	5,491	7,664	1,28	12,01	154,46	227.64
CTO160	5,405	5,489	7,662	1,22	11,47	155,22	227.40

R-Bragg entre 3,9 para CTO10 e 4,7 para BTO40.

O ângulo  $\alpha$  reportado na Tabela 5.2.3 corresponde ao ângulo entre dois octaedros adjacentes de TiO<sub>6</sub> na rede ortorrômbica como ilustra a Figura 5.2.4. O valor deste ângulo para uma amostra típica com alto grau de cristalinidade é de aproximadamente 158° e determina a inclinação existente entre estes respectivos

octaedros de acordo com a ficha cristalográfica ICSD-74212. Assim a redução no ângulo indica uma aproximação entre os titânios de octaedros adjacentes, e conseqüentemente leva as modificações dos parâmetros de rede e parâmetros internos. Como há compensação entre o aumento de dois parâmetros e a redução de um, o volume da cela unitária permanece praticamente inalterado.

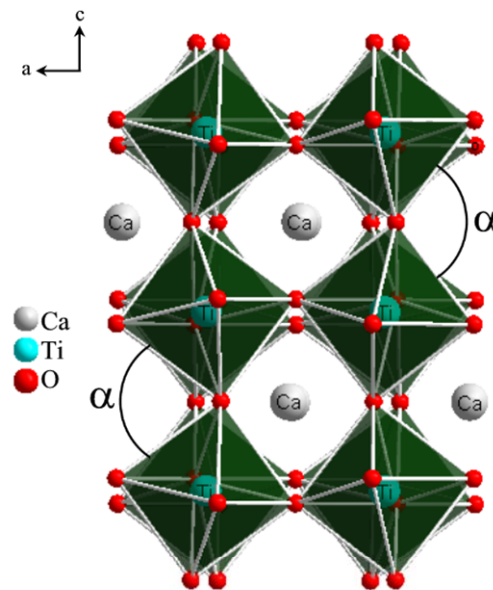


FIGURA 5.2.4: Representação da cela unitária do CTO ortorrômbico com o ângulo  $\alpha$  descritos na Tabela 5.2.3.

Porém, no caso da amostra CTO160, a redução do volume é mais significativa e se aproxima do valor de referência ( $223,62 \text{ \AA}^3$ ), assim como ocorre para o ângulo  $\alpha$  que alcança  $155,22^\circ$ , indicando um maior ordenamento estrutural. A exceção do CTO, os demais compostos não apresentaram significativa microabsorção, exatamente como não possuem orientação preferencial, tão pouco rugosidade superficial detectável. No caso do CTO a microabsorção e a rugosidade superficial foram refinadas, porém apresenta pouca influência sobre ajuste do perfil de difração calculado. Vale ressaltar que os erros referentes aos dados refinados correspondem a variação além das casas decimais utilizadas nas tabelas 5.2.1, 5.2.2 e 5.2.3.

### 5.3 – Nucleação e Crescimento de Cristais

Tomando o caso das nanopartículas de BTO apresentadas na Figura 5.3.2 como exemplo, a Figura 5.3.1 pode auxiliar a compreensão do mecanismo de reação descrito pelas equações gerais 5.1.1 a 5.1.4 e fornecer um modelo a respeito para formação dos cristais de BTO, STO e CTO. De um ponto de vista termodinâmico, o modelo clássico normalmente referido para controle de forma de cristais é a lei de *Wulff*, ou *Gibbs-Curie-Wulff* [158,159] este teorema sugere que a forma de um cristal é determinada pela energia de superfície específica relativa de cada face ou faceta do cristal. Porém, é bem conhecido que este argumento puramente termodinâmico não é muito útil para a compreensão de qualquer evolução de forma que aconteça longe do equilíbrio termodinâmico. Além disso, defeitos como deslocamentos ou compressões e tensões em cristais têm uma importância especial na dinâmica de crescimento cristalina [160-162].

O mecanismo de nucleação e crescimento não-clássico proposto para as nanopartículas de BTO da Figura 5.3.2, em termos das reações químicas e crescimento de cristal, é descrito como segue: primeiro, considera-se os “*clusters*” como poliedros constituintes da estrutura “perovskita”, i.e. o “*cluster*” octahedral  $\text{TiO}_6$ , responsável pela formação da rede e o “*cluster*” cubo-octahedral  $\text{BaO}_{12}$  responsável pela modificação da rede e sua simetria final. Logo estes “*clusters*” podem interagir através das ligações entre grupos  $\text{OH}^-$  superficiais por meio de pontes de hidrogênio como descrito anteriormente originando a fase  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) ilustrada pela Figura 5.3.1. O mecanismo de condensação-nucleação representado pela Figura 5.3.1 pode ser facilmente estendido aos demais compostos BTO e CTO considerando a formação do “*cluster*” cubo-octahedral  $\text{SrO}_{12}$  ou  $\text{CaO}_{12}$ , respectivamente. Vale lembrar que estes clusters são na verdade “*clusters*” complexos devido à presença de hidrogênios remanescentes do processo de desidratação para a formação do óxido.

No segundo passo o processo de aglomeração pode acontecer, via estabilização coloidal das nanopartículas, que deve ser tão fraca ao ponto de que duas nanopartículas possam atrair-se mutuamente por forças de *Van der Waals*. Porém, a flexibilidade ainda deve permanecer alta, a fim de permitir o rearranjo configuracional de mínima energia [163], evitando o processo de coalescência para tempos de síntese consideravelmente curtos, em relação ao hidrotérmicoconvencional. Segundo as imagens da Figura 5.3.2 este tipo de fenômeno leva a formação de agregados de nanopartículas de BTO.

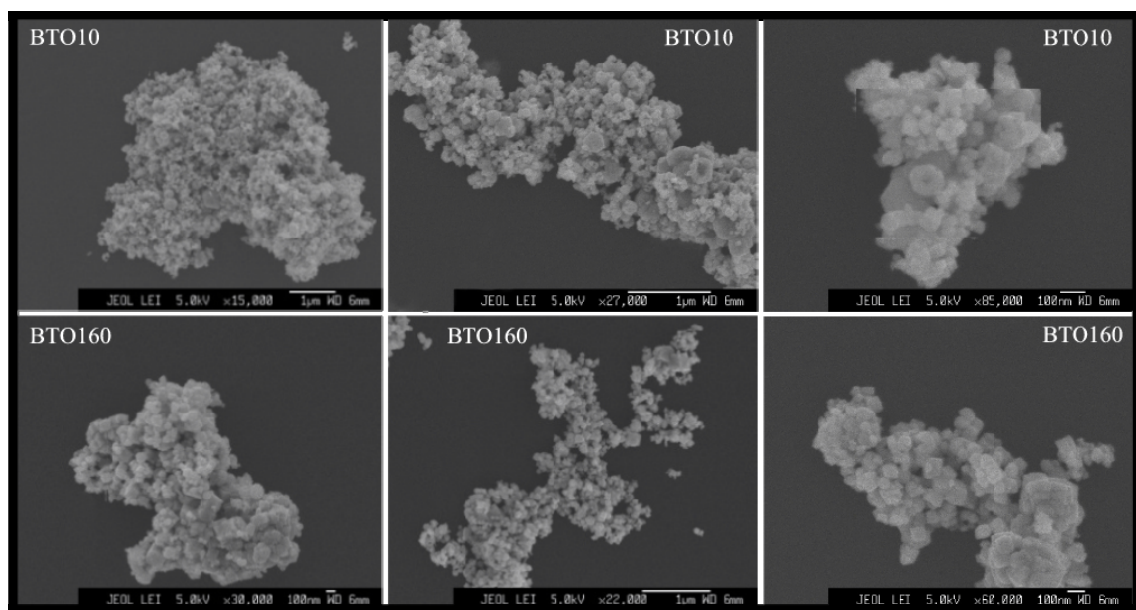


FIGURA 5.3.2: Microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas aglomeradas de BTO10 e BTO 160 min.

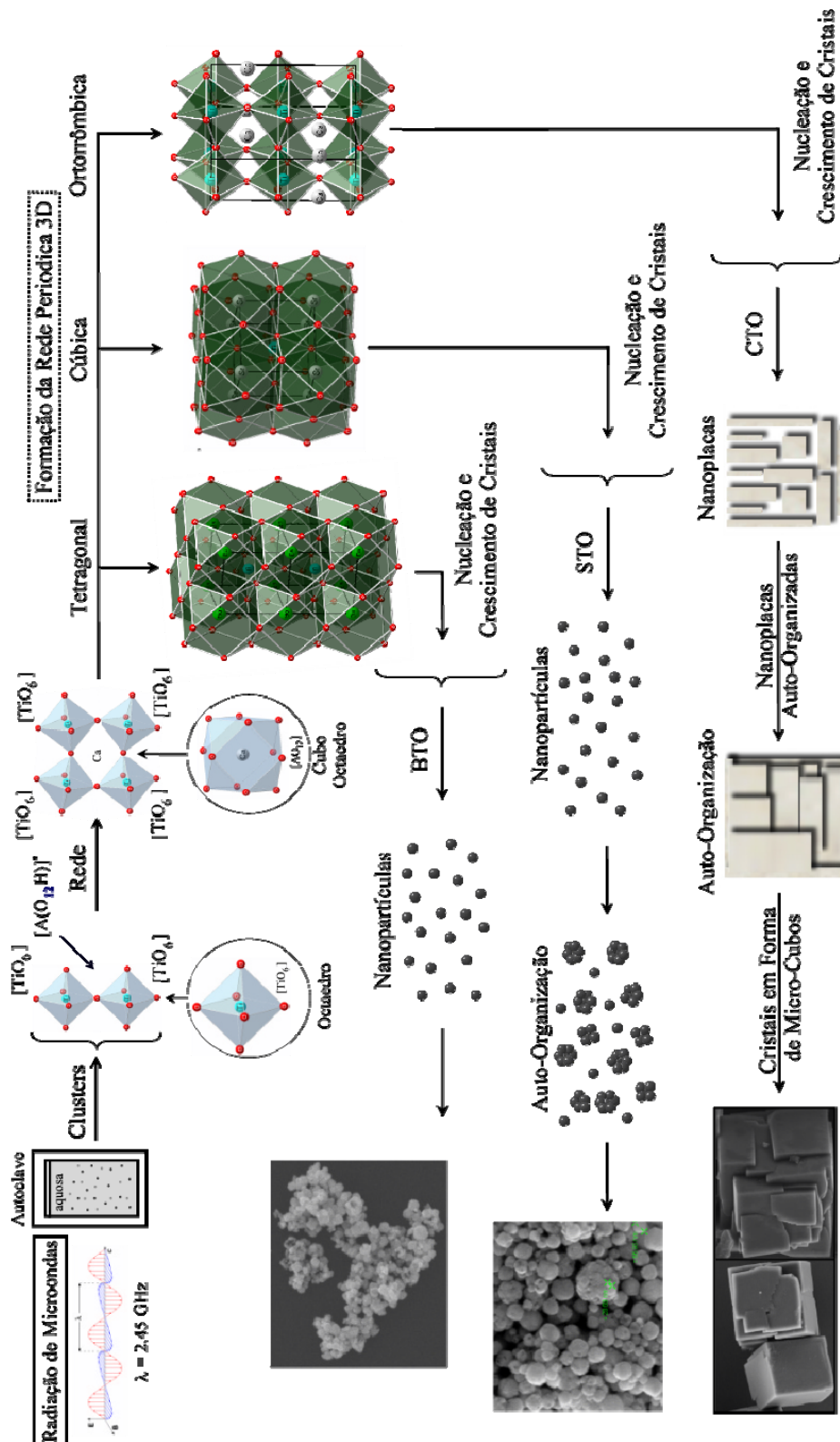


FIGURA 5.3.1: Representação esquemática da condensação e nucleação das fases tetragonal do BTO e sua nanopartículas, cúbica do STO e sua nanoesferas auto montadas e ortorrômbica do CTO com seus micro-cubos auto-montados.

Como estas nanopartículas parecem cineticamente e termodinamicamente estáveis devido a sua baixa solubilidade, em meio alcalino, não se notam significativas mudanças de tamanho de grão ao longo do modelo cinético empírico proposto. Este modelo corresponde a  $10 \times 2^n$  sendo  $n = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ , o qual foi utilizado para a evolução temporal das sínteses do BTO, STO e CTO.

O diâmetro das partículas de BTO foi estimado entre 20 e 80 nm por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. A distância interplanar de 0,420 nm corresponde aos planos (110) e 0,296 nm correspondente aos planos (001) da fase tetragonal do BTO, determinados a partir da região de alta magnificação da Figura 5.3.3. Foi possível também observar que as nanopartículas apresentam um certo desvio da forma esférica se assemelhando à hexágonos irregulares.

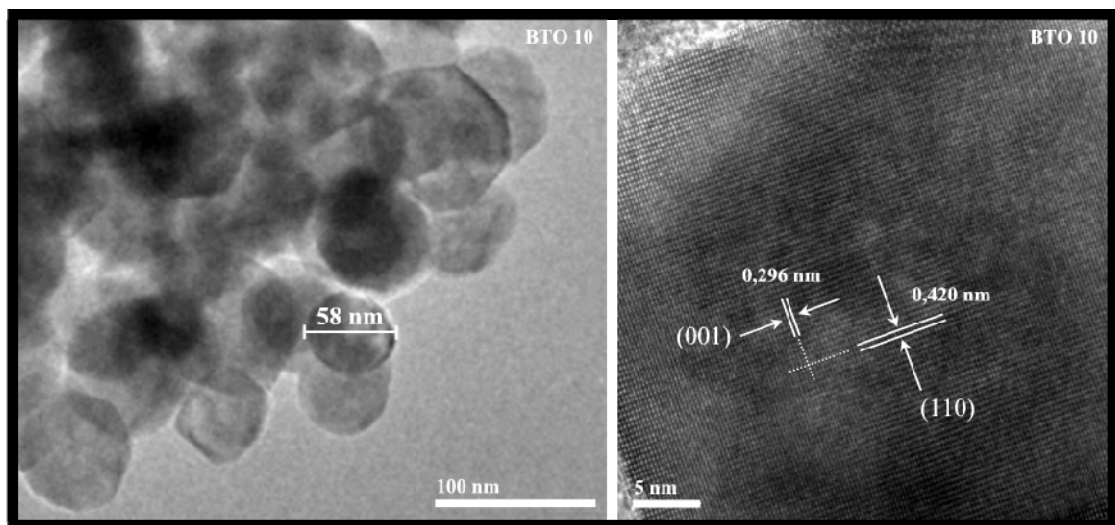


FIGURA 5.3.3. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução das nanopartículas de BTO.

Para o composto STO as imagens de microscopia eletrônica de varredura da Figura 5.3.4 revelam que além do processo de agregação, as nanopartículas se auto-organizam assumindo a forma de nanoesferas.

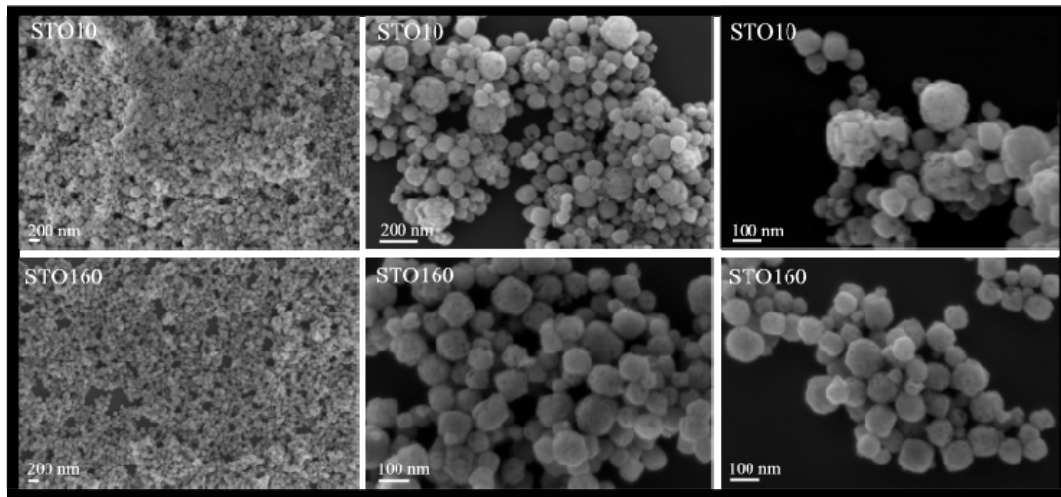


FIGURA 5.3.4: Microscopia eletrônica de varredura das nanoesferas de STO.

No processo de automontagem a composição do sistema é um elemento importante, visto que ao substituir o cátion  $\text{Sr}^{2+}$  pelo  $\text{Ca}^{2+}$  a forma final do cristal originado do processo de “*self-assembly*” é completamente diferente. Isto fica claro ao se comparar as imagens das Figuras 5.3.4, com as da Figura 5.3.5, nas quais observa-se nanoesferas de STO e micro-cubos de CTO respectivamente. Este comparativo pode ainda ser feito a partir do diagrama esquemático da Figura 5.3.1, o qual apresenta o processo de auto-organização para cada sistema. Este mecanismo é conhecido como “*self-assembly*”, corresponde à interação pré-definida entre indivíduos menores de uma mesma origem que resultam em uma forma específica final altamente ordenada e espontânea. A mediação deste processo pode ser feita, neste caso, pelos grupos OH's adsorvidos na superfície das nanopartículas como indicado pelas análises de infravermelho apresentada a seguir. Entretanto, a auto-organização não ocorreu para as nanopartículas de BTO como fica evidente pelas imagens da Figura 5.3.2.

Este processo entre partículas tende a formar tipicamente arquiteturas tridimensionais e reduzir a energia total, assim removendo energias acumuladas nas superfícies associadas com ligações incompletas em distâncias aleatórias e convergindo

a eliminação completa da interface mineral-ar ou mineral-fluido [14,164,165]. A interação entre elementos constituintes do sistema auto-organizado são controlados por ligações de hidrogênio, forças de *Van der Waals* e eletrostáticas ou interações hidrofóbicas. Não somente interações internas são capazes de afetar o “*self-assembly*”, mas também as condições externas como forças eletrostáticas ou hidrodinâmicas, originando conseqüentemente um mecanismo de “*self-assembly*” diferente em cada situação [166].

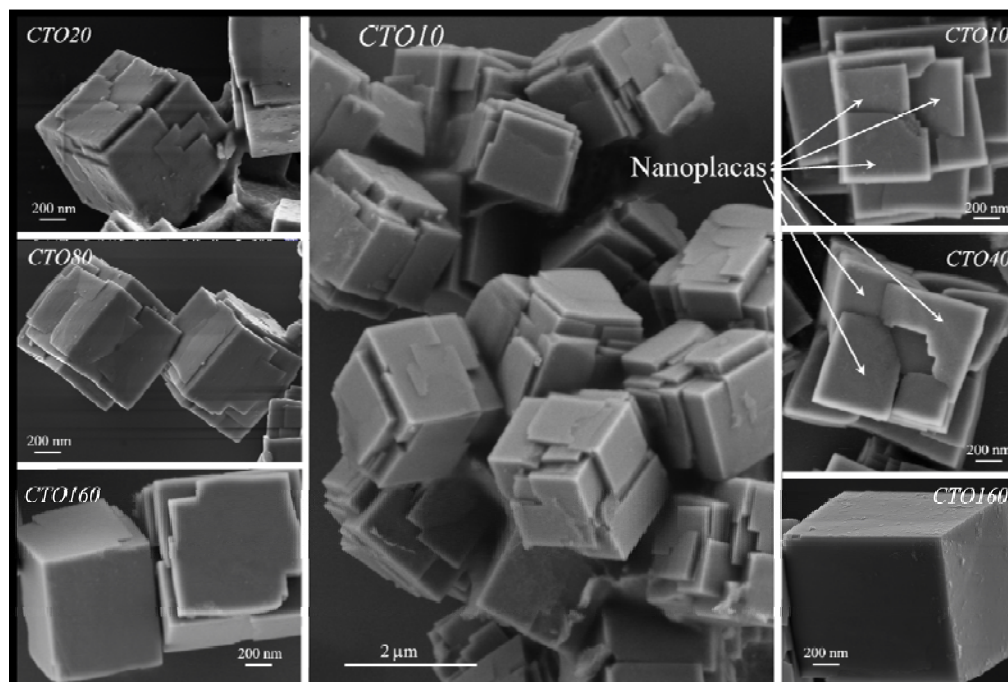


FIGURA 5.3.5: Microscopia eletrônica de varredura dos micro-cubos de CTO.

Como a solubilidade destes titanatos permanece bastante baixa, evita-se a resolubilização das partículas [167] oferecendo condições adequadas ao crescimento dos cristais ou mesmo o “*self-assembly*”. As imagens de microscopia da Figura 5.3.5 mostram os micro-cubos monodispersos com arestas da ordem de 1.8 a 2.2 µm via auto-organização de nanoplacas. Da Figura 5.3.6, podemos assumir que o “*self-assembly*” (auto-organização) de nanoplacas que originam os micro-cubos da Figura 5.3.5, são cineticamente estáveis sob certas condições de tempo, temperatura e concentração e tipo



de contra íons provenientes dos precursores. Se as condições específicas são alteradas, os micro-cubos auto-organizados podem ser destruídos ou podem fundir-se gerando um monocristal de CTO, como sugere a imagem do CTO160. Um dos possíveis agentes de interconexão das nanoplacas podem ser os grupos  $\text{OH}^-$  superficiais detectados por medidas na região do infravermelho. Estes podem, fazer o papel dos compostos orgânicos sugeridos por *Colfen* e colaboradores para a formação de mesocristais [161].

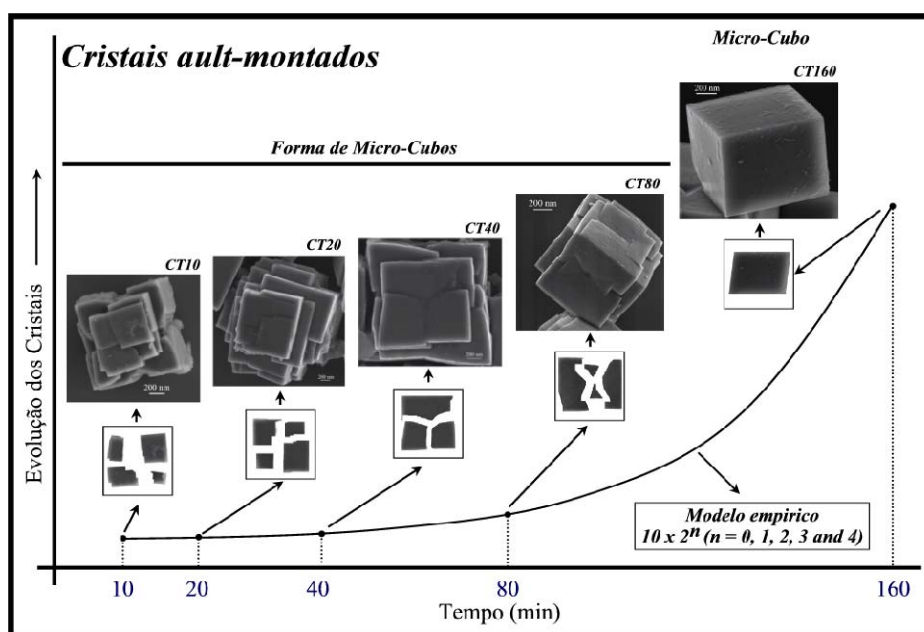


FIGURA 5.3.6: Evolução morfológica dos micro-cubos de CTO auto-montados a partir das nanoplacas primárias de acordo com a cinética de reação empírica proposta.

A evolução morfológica apresentada na Figura 5.3.6 ilustra que à medida que o tempo de síntese aumenta, a forma dos micro-cubos torna-se melhor definida. Por outro lado, este fato não se repete para as nanoesferas de STO que permanecem inalteradas ao longo da evolução temporal da síntese. A Figura 5.3.6 demonstra também que o modelo cinético aplicado à síntese permite avaliar a evolução do sistema sob intervalos pequenos e estendidos, sem a necessidade da realização de um elevado número de sínteses.

#### 5.4 – Espectroscopia na região do Infravermelho

Pode-se dizer que a espectroscopia na região do infravermelho permite medir as vibrações entre átomos de um composto, referente às suas ligações interatômicas. Por este motivo, a absorção da radiação eletromagnética por moléculas ou cristais exige que estes possuam uma interação que permita esta transferência de energia. Estes mecanismos correspondem à excitação vibracional dos dipolos elétricos do composto, permitindo assim a transferência de energia da onda eletromagnética incidente para as vibrações moleculares de mesmo número de onda.

A Figura 5.4.1 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de BTO, STO e CTO. As bandas de absorção correspondentes ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação metal-oxigênio dentro do octaedro  $\text{TiO}_6$  são observadas na região de baixos números de onda em torno de 450 a 600  $\text{cm}^{-1}$ . No caso das amostras de BTO e STO que possuem carbonato de bário e estrôncio respectivamente, como fase adicional, é possível observar a vibração molecular do grupo carbonato em 1442  $\text{cm}^{-1}$  e 2479  $\text{cm}^{-1}$  para ambos os compostos [168,169]. Para as amostras de CTO, entretanto não foram observados modos vibracionais típicos de grupos carbonato estruturais, o que está em acordo com os resultados obtidos pela difração de raios X por meio dos refinamentos de *Rietveld*. Este resultado mostra que este tipo de grupo carbonato que é identificado por infravermelho corresponde ao  $\text{CO}_2$  adsorvido na superfície das partículas durante a análise. A presença dos componentes de baixo número de onda na região do estiramento O-H entre 2000 e 2500  $\text{cm}^{-1}$ , nestas amostras, mostram a existência remanescente da configuração de pontes de hidrogênio [155,170]. Assim como a banda situada em torno de 3500  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a presença de grupos OH e hidratação ( $\text{H}_2\text{O}$ ) [170,171], e a banda em 1600  $\text{cm}^{-1}$  que está relacionada a presença das ligações O-H e/ou pura hidratação das partículas [172].

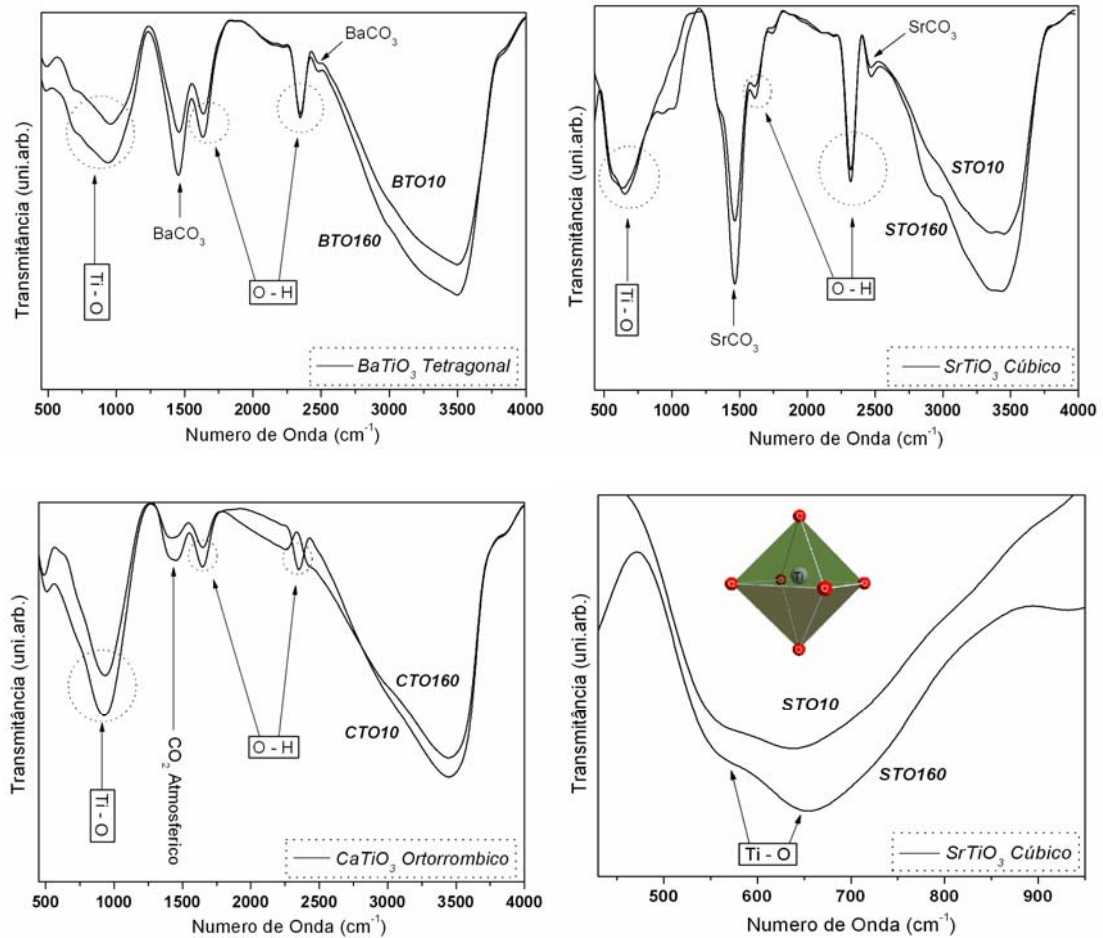


FIGURA 5.4.1: Espectros de infravermelho das amostras dos compostos BTO tetragonal, STO cúbico e CTO ortorrômico com tempos de 10 e 160 min. Além da evidência da formação do octaedro de titânio para a cela cúbica do STO.

A banda larga situada de 3000 a 3600 cm<sup>-1</sup> relacionada aos grupos OH e a água de hidratação apresenta um assimetria típica de sistemas que possuem ligações tipo pontes de hidrogênio [172]. Este resultado indica que mesmo após a secagem dos compostos ainda há a possibilidade da detecção remanescente das pontes de hidrogênio geradas durante a formação do estado ativado para a fase “perovskita”. Porém, agora somente como resultado da forte hidratação comumente esperada para sistemas sintetizados, via hidrotermalização.

### 5.5 – Espectroscopia Raman

O fenômeno de espalhamento inelástico de luz foi postulado primeiramente por *Smekal* em 1923 [173], somente sendo observado experimentalmente em 1928 por *Raman e Krishnan* [174]. Se um movimento nuclear é induzido durante o processo de espalhando de luz, a energia será transferida ou do fóton incidente para a molécula ou da molécula para o fóton espalhado. Neste caso o processo é inelástico e a energia do fóton espalhado é diferente da energia do fóton incidente na ordem de uma unidade vibracional. Este é o espalhamento Raman. Observa-se também que os deslocamentos de comprimento de onda dependem da estrutura molecular das substâncias responsáveis pelo espalhamento. Assim a espectroscopia vibracional Raman associada à espectroscopia na região do infravermelho é um método usual para investigar o comportamento das mudanças de simetria local de compostos cerâmicos do tipo “*perovskitas*” como o BTO, STO e CTO [141].

Isto é em particular verdade para espectroscopia Raman que é capaz de detectar distorções locais da rede e defeitos cristalográficos ao nível molecular [175]. Desta forma para o BTO, todos os fônons da simetria “*Pm3m*” cúbica são representados por  $3F_{1u} + F_{2u}$  os quais não incluem nenhum modo Raman ativo [176,177]. Os modos Raman ativos para a estrutura tetragonal do BTO sob a simetria “*P4mm*” apresentam a separação dos fônons transversais e longitudinais induzidos por forças eletrostáticas [175,176], resultando nos seguintes modos ativos:  $720 \text{ cm}^{-1}$  (E(4LO)+A<sub>1</sub>(3LO)),  $515 \text{ cm}^{-1}$  (E(4TO)+A<sub>1</sub>(3TO)),  $305 \text{ cm}^{-1}$  (E(3TO)+E(2LO)+B<sub>1</sub>),  $260 \text{ cm}^{-1}$  (A<sub>1</sub>(2TO)) e  $185 \text{ cm}^{-1}$  (E(2TO)+E(1LO)+A<sub>1</sub>(1TO)+A<sub>1</sub>(1LO)) [175,178,179]. Todos estes modos vibracionais podem ser observados na Figura 5.5.1 e identificados na Tabela 5.5.1. *Hayashi* e colaboradores descrevem o surgimento de um modo vibracional a  $310 \text{ cm}^{-1}$  abaixo da temperatura de Curie da fase tetragonal do BTO, e seu completo

desaparecimento acima desta temperatura. O mesmo ocorre para o modo vibracional em  $716\text{ cm}^{-1}$  [180].

O pico em  $304\text{ cm}^{-1}$  para o modo  $B_1(\text{LO}+\text{TO})$  indica a assimetria interna local do octaedro  $\text{TiO}_6$  na rede tetragonal do BTO. O modo vibracional em  $716\text{ cm}^{-1}$  está associado a modos ópticos de altas frequências longitudinais de simetria  $A_1(\text{LO})$  para o octaedro  $\text{TiO}_6$  [180]. Um acréscimo de intensidade deste modo pode ser também relacionado à deficiência de  $\text{Ba}^{2+}$  na rede do BTO [181] e assim provocar a redistribuição de cargas locais e mudanças da densidade de estados principalmente próximo ao “*band gap*” por meio da formação de “*clusters*” complexos. Além disso, esta deficiência de  $\text{Ba}^{2+}$  na rede do BTO pode ser a fonte necessária para a formação do composto  $\text{BaCO}_3$ . Deste modo pode-se inferir que a existência dos modos vibracionais em  $304$  e  $716\text{ cm}^{-1}$  da Figura 5.5.1, indica a formação da fase tetragonal do BTO pelo estiramento do octaedro  $\text{TiO}_6$ , corroborando os resultados apresentados na Tabela 5.2.1.

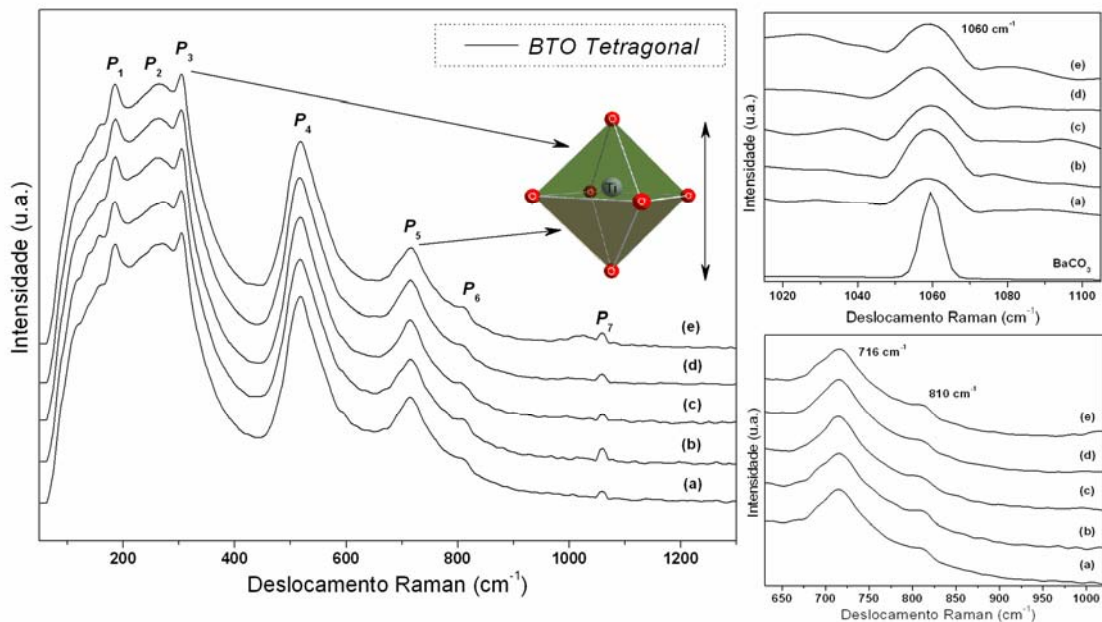


FIGURA 5.5.1: Espectros Raman do BTO10(a), BTO20(b), BTO40(c), BTO80(d) e BTO160(e). As inserções ilustram a presença do composto  $\text{BaCO}_3$  e um novo modo vibracional situado a  $810\text{ cm}^{-1}$ .

Os picos em 514, 262 e 184  $\text{cm}^{-1}$  são assinalados como modos transversais de simetria  $A_1(\text{TO})$ , compondo a principal diferença espectral entre as fases tetragonal e ortorrômbica do BTO [175,180]. Já a assimetria do modo em 514  $\text{cm}^{-1}$  indica o acoplamento dos modos transversais associados à fase tetragonal [182]. Por outro lado, o pico em 184  $\text{cm}^{-1}$  está associado ao desacoplamento destes modos, que podem ser induzidos por tensão ou defeitos da rede, tanto quanto a coexistência da fase ortorrômbica [176,177,181]. Entretanto, todos os indícios até este ponto levam à existência de uma fase puramente tetragonal com pequena contaminação de  $\text{BaCO}_3$ . A presença do carbonato de bário estrutural é confirmada pelos espectros Raman em virtude da vibração características da fase em 1060  $\text{cm}^{-1}$ .

Por outro lado, o surgimento do modo vibracional em 810  $\text{cm}^{-1}$  leva à quebra de simetria por substituição aleatória de cátions altamente polarizados e vacâncias aniônicas durante a formação da fase BTO tetragonal [183]. *Shiratori* e colaboradores sugerem que este modo vibracional pode estar também associado à presença de grupos  $\text{OH}^-$  em substituição a oxigênios em uma sub-rede instável remanescente do processo de síntese [175,184]. Este fato é particularmente viável visto que em nosso sistema de síntese ocorre uma hidrólise dos cátions metálicos e com posterior tratamento térmico hidrotérmico em meio altamente alcalino. Além disso, a espectroscopia de infravermelho mostrou que existe uma grande quantidade de grupos  $\text{OH}^-$  adsorvidos, além de indicar a formação de pontes de hidrogênio devido à assimetria dos picos. No entanto, a partir das simulações “*ab initio*” para as frequências Raman do BTO, não foi possível detectar o modo vibracional em 810  $\text{cm}^{-1}$ . Isto se deve ao fato de na estrutura calculada não ter sido incorporado este tipo de substituição.

Os demais modos vibracionais previstos pelos cálculos mostraram ótima correlação com os resultados experimentais [185,186], principalmente devido aos modos referentes à tetragonalidade do sistema BTO em  $315\text{ cm}^{-1}$  e  $706\text{ cm}^{-1}$ . Vale lembrar que estes modos foram gerados a partir dos parâmetros calculados pelo método de *Rietveld* e portanto correspondem a estrutura das amostras refinadas.

TABELA 5.5.1: Modos vibracionais teóricos e experimentais do BTO tetragonal.

Modos Vibracionais		Ref [180]	Ref [181]	Ref [175]	Ref [187]	Teo.	Exp.
Modos (TO)	$P_1$	185	184	180	---	170	184
	$P_2$	243	255	257	259	225	262
Modo (TO+LO)	$P_3$	307	304	306	304	315	304
Modo (TO)	$P_4$	515	518	514	515	557	514
Modo (LO)	$P_5$	715	713	717	717	706	716
Modo ----	$P_6$	---	---	810	---	---	810
Modo BaCO <sub>3</sub>	$P_7$	---	1060	---	---	---	1060

Os dados de espectroscopia Raman do sistema STO apresentado na Figura 5.5.2 mostra que a estrutura cristalina local e dinâmica de rede cúbica do STO é fortemente afetada pela rota de síntese empregada. Especificamente, devido à observação da forte atividade Raman de primeira ordem para nanoesferas de STO à temperatura ambiente, sugerindo a presença de domínios polares. A presença de modos Raman de primeira ordem para sistemas cúbicos como o STO são de profundo interesse para a Ciência de Materiais [188]. De acordo com trabalhos anteriores [189,190] a ativação dos fônons TO3 e LO3 ( $F_{2u}$ ) conhecidos com modos silenciosos (“*silent mode*”) e LO4 ( $A_{2g}$ ) [191] indicam distorções de longa distância, da ordem do comprimento de onda do fônion na estrutura do STO cúbico [192].

A partir deste ponto de vista é plausível sugerir que há uma significativa fração de sítios ocupados de forma não centrossimétrica, em relação ao volume total das partículas. Este fenômeno está ilustrado na inserção da Figura 5.5.2, em que em um octaedro  $TiO_6$  o elemento titânio (Ti) não ocupa a posição centrossimétrica do cluster provavelmente provocada pela substituição randômica de  $O^{2-}$  por  $OH^-$ , originando o cluster complexo do tipo  $[TiO_6H]^*$ . Modos vibracionais semelhantes a estes são típicos da estrutura tetragonal do BTO, levando a crer que a estrutura cúbica é levada à perda de simetria de inversão pelo método MAH. O aumento deste tipo da distorção da simetria local pode ser designado a dois fatores: impurezas [193,194] e ou vacâncias de oxigênio [189,193] comuns em “*perovskitas*”.

Desta forma, a ativação dos modos Raman transversais (TO) e longitudinais (LO) de primeira ordem reportado na Tabela 5.5.2 para as nanoesferas de STO sugere que a concentração destes defeitos pontuais é significativamente maior que em amostra preparadas por outros métodos síntese, nos quais não foi observada atividade Raman.

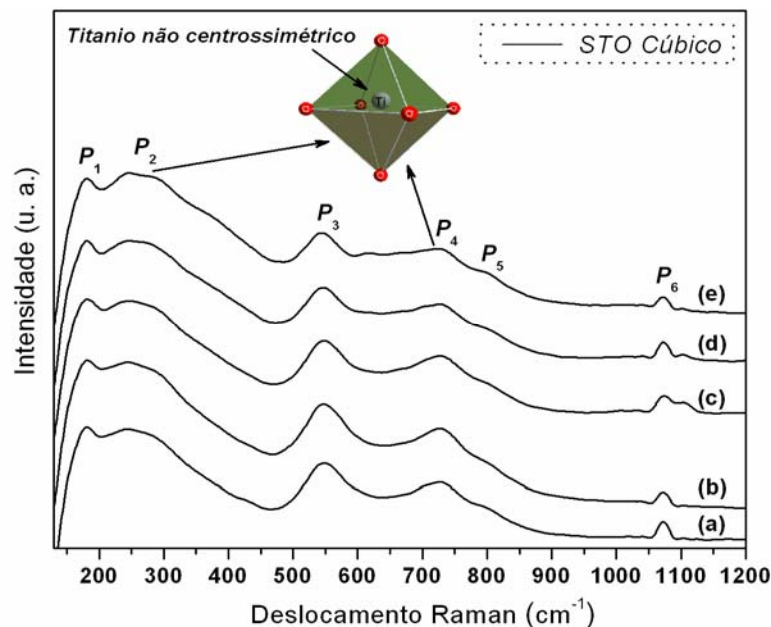


FIGURA 5.5.2: Espectros Raman com modos vibracionais ativos para a estrutura cúbica do STO sendo STO10(a), STO20(b), STO40(c), STO80(d) e STO160(e).



Métodos teóricos “*ab initio*” baseados na mecânica quântica e implementados através do pacote computacional “CRYSTAL06” foram utilizados na determinação dos modos Raman ativos para a estrutura cúbica do STO. Ao manter-se os parâmetros de rede e posições internas inalterados em relação a estrutura cúbica nenhum modo Raman foi determinado como ativo. Entretanto, ao se promover o deslocamento do átomo de Ti de 0,02 Å na direção {001} surgiram modos Raman transversais e longitudinais ativos devidos somente à perda de simetria de inversão. A comparação entre os resultados teóricos e experimentais com relevância aos conhecidos pela literatura está apresentada na Tabela 5.5.2, os quais mostram excelente correlação [185,186].

TABELA 5.5.2: Modos vibracionais teóricos e experimentais do STO cúbico.

Modos Vibracionais		Ref [188]	Ref (J. Xei)	Ref [195]	Teo.	Exp.
Modo (TO2)	$P_1$	175	195	171	207	179
Modo (TO3)	$P_2$	271	274	---	264	265
Modo (TO4)	$P_3$	542	543	537	511	545
Modo (TO)	$P_4$	---	726	---	635	724
Modo (LO4)	$P_5$	795	---	790	777	792
Modo SrCO <sub>3</sub>	$P_6$	1072	---	---	---	1072

Para as sínteses do BTO, CTO e STO, a concentração de impurezas torna-se irrelevante aos resultados obtidos visto que o grau de contaminações é inferior a 1ppm (ver métodos experimentais). As condições de síntese e as sucessivas lavagens pós hidrotermalização são os responsáveis por minimizar fortemente a contaminação das amostras. Por outro lado as nanoesferas de STO foram obtidas sob forte condição alcalina (KOH 6M). Logo, como foi observado por infravermelho, é certo que grupos OH<sup>-</sup> residuais tenham sido incorporado a sub-rede de oxigênio da “perovskita” ou mesmo a sua superfície durante o processo de crescimento cristalino [184]. Um

fenômeno semelhante foi observado para as nanopartículas de BTO e micro-cubos de CTO resultando na formação de clusters complexos de titânio do tipo  $[TiO_6H]^+$  pela substituição de  $O^{2-}$  por  $OH^-$  criando defeitos com carga positiva na rede dos compostos BTO, STO e CTO.

Para a simetria “*Pbnm*” ortorrômbica do CTO são previstos 117 modos vibracionais, porém a maioria destes modos não pode ser detectada devido a baixa polarização do sistema [196]. Conseqüentemente, somente nove modos Raman são comumente ativos, como mostra a Figura 5.5.3, sendo eles:  $134\text{ cm}^{-1}$  para uma vibração de Ca unido a um grupo de  $TiO_3$  (Ca- $TiO_3$ ) modo TO+LO; 181, 224, 244, 287 e  $339\text{ cm}^{-1}$  associado ao desdobramento dos modos vibracionais do O-Ti-O; 464 e  $495\text{ cm}^{-1}$  correspondentes a modos transversais de  $Ti-O_6$  (desdobramento de modos ou rotação dos octaedros) e finalmente  $669\text{ cm}^{-1}$  associado com o modo de estiramento assimétrico do Ti-O [196-198].

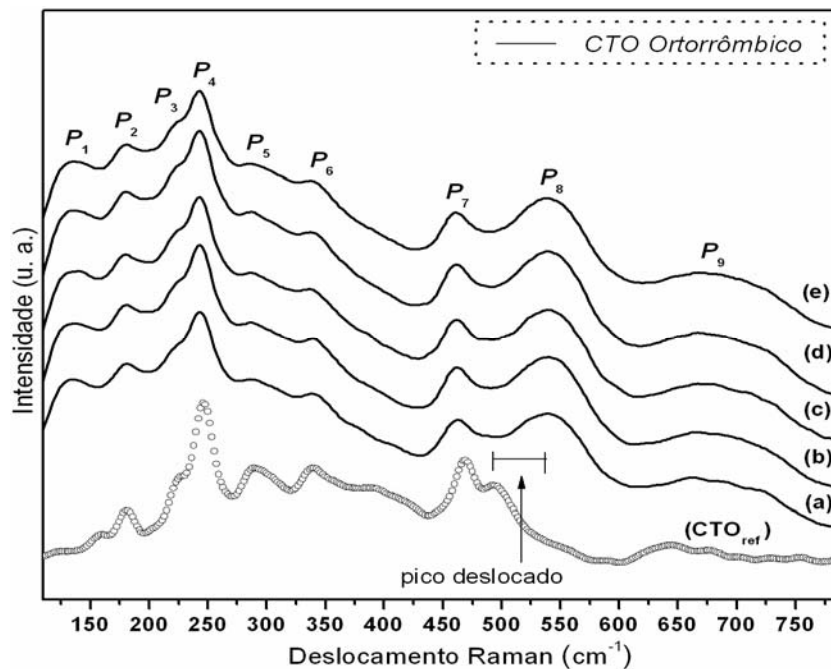


FIGURA 5.5.3: Espectros Raman da estrutura ortorrômbica do CTO sendo CTO10(a), CTO20(b), CTO40(c), CTO80(d) e CTO160(e).

Os resultados experimentais e teóricos referentes aos modos Raman ativos do CTO-MAH são listados na Tabela 5.5.3 mostrando ótima concordância. Este fato é bastante importante, pois os parâmetros de rede e coordenadas internas utilizadas no cálculo das frequências são provenientes do ajuste do padrão de difração pelo método de *Rietveld*. Duran e colaboradores [199] sugeriram que a simetria de cristais observada através da espectroscopia Raman indica uma simetria local e dinâmica, enquanto a medida de difração de raios X provê informações sobre uma simetria estática. Deste ponto de vista, ambas as metodologias confirmam a simetria ortorrômbica do CTO.

Uma análise dos resultados apresentados pela Figura 5.5.3 na região de baixas frequências entre 100-400  $\text{cm}^{-1}$  mostra que o modo “*soft-mode*” em 135  $\text{cm}^{-1}$  não é comumente ativo para a primeira ordem de espalhamento Raman de uma estrutura ortorrômbica do tipo “perovskita” de CTO. Este modo experimental é devido a uma perturbação de simetria ou processos de segunda ordem [200]. Entretanto, o modo simulado pode ser relacionado a uma distorção periódica na estrutura de ortorrômbica, que está certamente relacionada a um aumento nos parâmetros de rede a, b, e c, e que neste caso torna-se similar a efeitos de segunda ordem. Os picos centrados em 181 e 224  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao grau de ordenamento da rede ortorrômbica. Este por sua vez está associado principalmente com o modo  $A_g$  em 181  $\text{cm}^{-1}$ , o qual desapareceria no limite da transição de fase ortorrômbica-cúbica [178,197-201], indicando a existência de uma única fase ortorrômbica para todas as amostras de CTO’s sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por microondas. Ainda na região de baixa frequência, o mais definido e intenso pico em 244  $\text{cm}^{-1}$  é denominado  $B_{1g}$  como resultado da rotação do octaedro de oxigênio. Os modos em 287 e 339  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídos às vibrações internas Ti-O dos octaedros inclinados (“*tilted*”) [201].

Passando à região de altas frequências compreendendo a faixa de 400-800  $\text{cm}^{-1}$ , nenhuma mudança espectral significativa é observada para o modo 464  $\text{cm}^{-1}$ . Por outro lado, para um modo transversal (TO) em 495  $\text{cm}^{-1}$  há um deslocamento na direção de maior comprimento de onda, originando um intenso modo centrado em 537  $\text{cm}^{-1}$ , que é interpretado como um sinal da estrutura destorcida por um aumento da inclinação (“tilts”) dos octaedros de titânio (Figura 5.2.4) como demonstrado por Hirata e colaboradores [196]. Deste ponto de vista, é esperado que o deslocamento incomum para a região de alta-frequência seja resultando da redistribuição média da densidade eletrônica. A extensão desta distorção pode então ser expressa pelo volume de cela o qual está principalmente relacionada à densidade eletrônica sobre os sítios A da estrutura  $ABO_3$  [201]. Com base nos resultados da Tabela 5.2.3 denota-se um aumento significativo do volume da cela certamente causado pelo método de síntese, levando a mudanças no ângulo entre os octaedros de titânio e, por consequência provoca torções que modificam a polarização a cela do CTO [196,201].

TABELA 5.5.3: Modos vibracionais teóricos e experimentais do CTO ortorrômbico.

Modos Vibracionais		Ref [202]	Ref [201]	Ref [196]	Ref [203]	Teo.	Exp.
“Soft-Mode”	$P_1$	128	---	---	---	---	134
Sítio A mov.	$P_*$	160	154	---	155	157	---
Modos rotacionais (TO+LO)	$P_2$	181	181	175	180	181	181
	$P_3$	220	225	221	226	224	224
	$P_4$	245	246	244	247	237	244
	$P_5$	295	286	286	286	257	287
	$P_6$	339	335	336	337	315	339
Modos torcionais (TO)	$P_7$	471	470	471	471	488	464
	$P_8$	495	494	492	495	518, 530, 546	537
Modo estiramento (LO)	$P_9$	644	637	667	639	---	669

Da Tabela 5.5.3 pode-se identificar três modos Raman transversais (TO) ativos situados em 518 ( $B_{2g}$ ), 530 ( $B_{1g}$ ) e 546  $\text{cm}^{-1}$  ( $B_{3g}$ ), determinados a partir das simulações mecânico quânticas [185,186]. Nota-se que de fato acontece uma superposição destes três modos, gerando uma banda larga centrada em 537  $\text{cm}^{-1}$ . Este modo vibracional não é normalmente encontrado em amostras de CTO obtido por outros métodos de síntese como reação de estado sólido e precursores poliméricos [196,201-203]. Além disso, a larga e pouco intensa banda centrada em 669  $\text{cm}^{-1}$  ligada ao modo de  $A_g(\text{LO})$  está ligeiramente deslocada para maiores frequências como resultado da distorção do octaedro de titânio pelo estiramento da ligação Ti-O [196,198,203]. Nas simulações teóricas a ausência do modo vibracional ao redor 669  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída à difícil resolução destes modos vibracionais normalmente pouco intensa.

## 5.6 – Espectroscopia de Absorção de Raios X

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS) é uma técnica na qual um feixe de fótons monocromáticos na região dos raios X atravessa uma amostra ultrafina com intensidade conhecida. Após atravessar a amostra, a intensidade feixe diminui de um valor correspondente à absorção característica da amostra [204-206]. Quando o material é irradiado com um feixe de energia próximo a sua borda de absorção, um elétron das camadas internas é excitado para camadas mais externas desocupadas através do efeito fotoelétrico. Como a energia é monocromática, a taxa de absorção é alta e ocorre uma intensa absorção como ilustram os espectros da Figura 5.6.1.

Quando um elemento é excitado do nível  $1s$ , ou seja,  $n = 1$ , dizemos que a excitação ocorre sobre a borda  $K$  do elemento. Para a borda  $L$  a excitação ocorre para  $n = 2$  que na verdade se subdivide em três níveis sendo  $2s$  para  $L_1$ ,  $2p_{1/2}$  para  $L_2$  e  $2p_{3/2}$  para  $L_3$ , e assim por diante para a demais bordas de cada elemento [207].

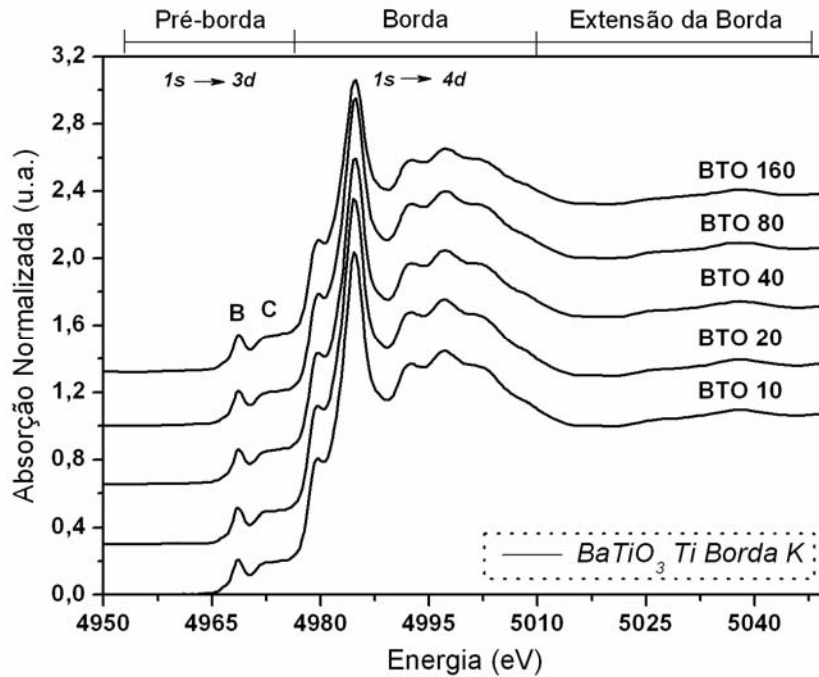


FIGURA 5.6.1: Espectro XANES normalizado da borda  $K$  do Ti sob a estrutura tetragonal do BTO-MAH.

Da Figura 5.6.1 pode-se observar as três regiões do espectro que se dividem em dois tipos de espectroscopia a XANES (*X-ray Absorption Near-Edge Structure*) e EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*). A espectroscopia XANES corresponde ao conjunto borda mais pré-borda e o EXAFS a região denominada de pós-borda. Em nosso caso vamos nos ater aos espectros XANES dos compostos BTO, STO e CTO, com o intuito de avaliar a coordenação local dos “clusters”  $\text{TiO}_6$  em cada estrutura. Isto se deve a mudanças ao redor da distribuição de carga de um dado elemento sob ambientes químicos distintos, provocando mudanças na borda de absorção que ocorrem nesta região do espectro [208].

A região do espectro XANES é compreendida até cerca de 60 eV acima da borda do elemento [209], a qual apresenta variações finas e sensíveis devido a forte interação do elétron com o núcleo. Esta interação é modificada pela transição do elétron de seu estado fundamental para um excitado logo acima do nível de *Fermi*. Assim os buracos deixados na camada  $K$  serão rapidamente preenchidos por elétrons de camadas

próximas ( $N$  e  $M$ ) pelo efeito cascata, natural para a minimização de energia do sistema. Como o átomo de titânio está ligado a seis átomos de oxigênio na estrutura “perovskita”, é certo que há uma superposição entre os estados eletrônicos  $2p$  e  $3d$  destes elementos. Este fato além de permitir a transição  $1s$  a  $3d$  [210], também explica porque uma transição interna do elemento Ti é sensível a coordenação local de seu “cluster”  $\text{TiO}_5$ - $\text{TiO}_6$ . A superposição dos estados  $2p$  e  $3d$  leva a perda de degenerescência dos orbitais  $d$  do titânio, gerando estados  $e_g$  de alta energia e  $t_{2g}$  de mais baixa energia em relação aos estados  $d$  degenerados como ilustra a Figura 5.6.2.

Para os espectros XANES normalizados do BTO, STO e CTO são esperados na pré-borda do titânio três picos característicos, denominados como **A**, **B** e **C**. O pico **A** corresponde ao desacoplamento dos estados  $t_{2g}$  do octaedro de titânio degenerado. Este efeito não é detectado para nenhum dos compostos estudados, indicando que a distorção do octaedro relativa a esta perda de degenerescência sobre os orbitais  $t_{2g}$  é muito tênue. No entanto, o pico **B** por sua vez é normalmente observado cerca de 3 eV acima do pico **A**, e está também relacionado a perda de degenerescência, entretanto, neste caso para os estados  $e_g$  do octaedro  $\text{TiO}_6$ . Um aumento da intensidade do pico **B** na pré-borda, pode indicar que o átomo de titânio não é centrossimétrico como descrito por *Vedriniskii* [207,211]. *Farges* e colaboradores [126] reportaram que o aumento de intensidade e os deslocamentos em energia deste pico, bem como o surgimento de picos adicionais podem fornecer informações sobre a coordenação local do cluster de titânio.

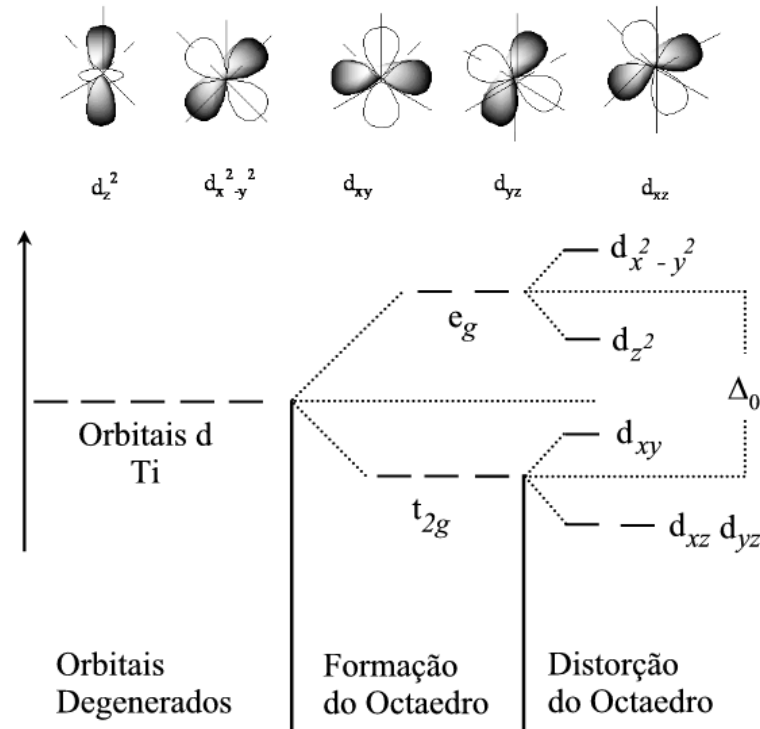


FIGURA 5.6.2: Diagrama de energia esquemático para a perda de degeneracencia do Ti quando da formação do octaedro e seu distorção.

Baseando-se na perda de degenerescência dos orbitais  $d$  do titânio quando da formação do octaedro, os orbitais  $e_g$  tem a mesma direção dos ligantes como ilustra a Figura 5.6.2. Por este motivo os orbitais  $t_{2g}$  são menos afetados pelas distorções tipo tetragonais sobre o octaedro que os orbitais  $e_g$  [212]. No caso de uma distorção tetragonal como ocorre naturalmente para o BTO os orbitais  $d_z^2$  e  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  serão estabilizados, pois a repulsão eletrostática sobre eles diminui [213]. Logo para a simetria “ $Pm3m$ ” cúbica do STO não há estabilização dos orbitais  $z$  devido à alta simetria da rede. Porém, a posição não centrossimétrica do átomo de titânio no octaedro  $TiO_6$  relativa a influência das substituições aleatórias de  $O^{2-}$  por  $OH^-$  na rede pode levar o STO e o CTO a estabilizações semelhantes, levando a polarizações na rede, as quais serão capazes de gerar sinais de absorvância na região da pré-borda decorrentes destas distorções locais.



No caso do pico **C**, a origem da absorção é a mesma que a do pico **B**, porém relativa à ação dos octaedros  $\text{TiO}_6$  vizinhos. Este pico é pouco afetado pelo deslocamento de átomos ou pela mudança de coordenação do átomo de titânio dentro do octaedro  $\text{TiO}_6$ . Mudanças significativas neste pico **C** foram observadas quando o átomo de titânio foi substituído pelo átomo de zircônio no CZT [214]. Assim a pré-borda dos compostos BTO, STO e CTO trazem informações importantes a respeito do arranjo local destes sistemas cristalinos.

A interpretação qualitativa dos espectros XANES obtidos da borda K do átomo de titânio foi realizada utilizando-se o “software” desenvolvido por *Michalowicz e Noiville* [215]. Para a comparação dos diferentes espectros. O “background” foi normalizado, como unidade, no ponto de inflexão da primeira oscilação EXAFS.

A Figura 5.6.3 ilustra a região da pré-borda K do elemento Ti (pico **B<sub>1</sub>**) situada em 4968 eV para fase BTO tetragonal como reportado anteriormente pela literatura [211]. A evolução da temperatura de 10 a 160 min não causou diferenças significativas entre elas, indicando que para todas as amostras, o titânio está submetido praticamente a mesma distorção octaédrica.

Outro fator que nos leva a considerar irrelevante a diferença de intensidade da pré-borda do BTO é que segundo *Vedrinskii* [211] a existência deste pico está relacionada à posição não centrossimétrica do elemento Ti dentro do octaedro  $\text{TiO}_6$ . Como para o BTO tetragonal há um deslocamento do titânio na direção  $\{111\}$  [47] intrínseco e necessário ao seu comportamento ferroelétrico, a pré-borda indica que a polarização do sistema sobre o octaedro permanece inalterada. Porém, caso a tetragonalidade seja muito pronunciada a componente na direção “z” será predominante para a polarização da rede. O ombro situado à direita do pico **B<sub>1</sub>** corresponde ao pico **C** que por sua vez também não indica distorções relevantes sobre as vizinhanças do BTO.

O conjunto de borda pré-borda é desta forma característica do sistema tetragonal o que vem ao encontro dos resultados já apresentados pelos refinamentos e Raman.

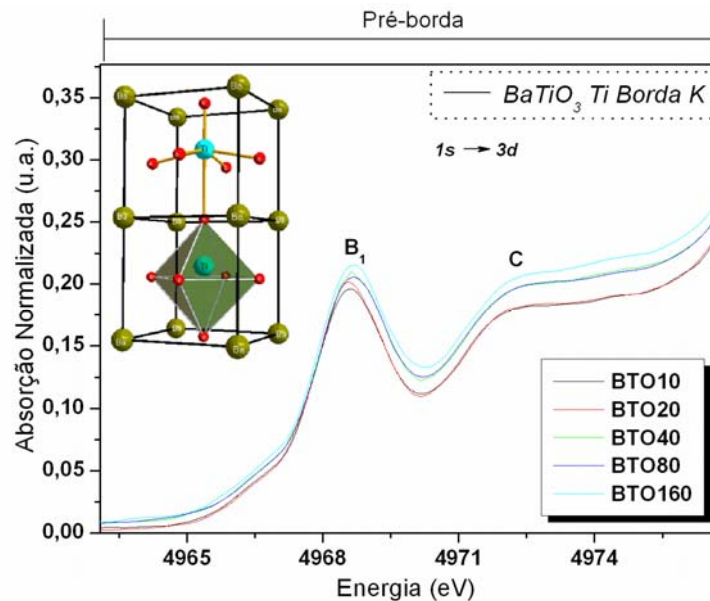


FIGURA 5.6.3: Espectros XANES da pré-borda do titânio, representado pelo pico  $B_1$ , para amostras de tempos de síntese entre 10 a 160 min. A inserção representa o deslocamento intrínseco do Ti na cela do BTO tetragonal.

No caso das amostras de STO, apesar de que as análises de difração de raios X indicarem a formação de uma estrutura cúbica, de acordo com os resultados de XANES, o átomo de titânio não está exatamente no centro de simetria do octaedro TiO<sub>6</sub> [211]. Este resultado está de acordo com os modos vibracionais experimentais e simulados detectados pela espectroscopia Raman. Como mostra a Figura 5.6.4, a intensidade do pico da pré-borda  $B_2$  para as amostras STO10 a STO160 é pouco afetada. Além disso, o decréscimo da intensidade do sinal na pré-borda mostrado pela Tabela 5.6.1 indica que a distorção não centrossimétrica está diminuindo sensivelmente com o aumento do tempo de síntese de 10 para 160 min estando relacionada à maior perda de grupos OH<sup>-</sup> substitucionais. Vale ressaltar que a perda de simetria local relativa à posição não centrossimétrica do STO não necessariamente é igual à observada para o BTO por

*Ravel*, porém produz polarização semelhante do ponto de vista dos modos Raman de primeira ordem observados. Logo, o aumento do tempo de síntese está forçando a degeneração dos orbitais  $e_g$  e  $t_{2g}$  do octaedro. Da mesma forma, o pico da pré-borda não muda de posição relativa entre as amostras, indicando que não há mudanças de absorção.

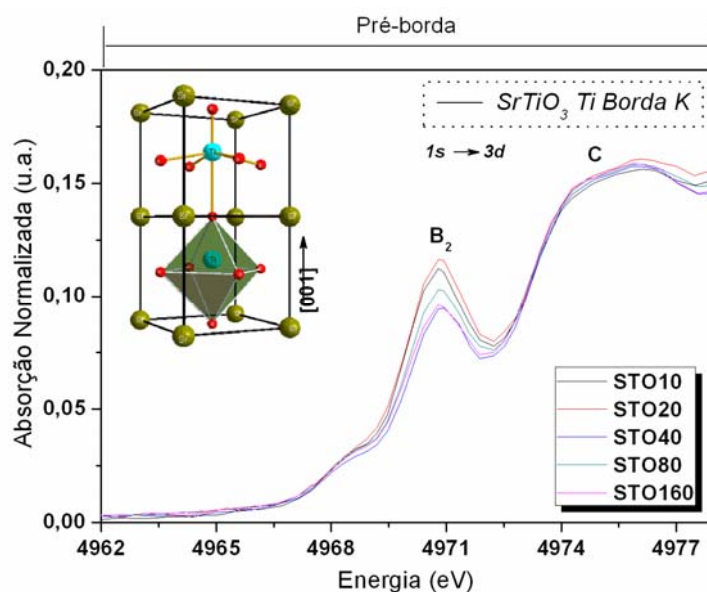


FIGURA 5.6.4: Espectros XANES da pré-borda do titânio, representado pelo pico  $B_2$ , para amostras de tempos de síntese entre 10 a 160 min. A inserção representa o deslocamento intrínseco do Ti na cela do STO cúbica.

Mesmo sendo pouco intensa a pré-borda é suficiente para identificar o deslocamento do átomo de Ti. Este fenômeno vem ao encontro dos resultados de refinamento de *Rietveld*, pode-se observar que os parâmetros  $R_{wp}$  e  $\chi^2$  não alcançaram valores tão adequado quanto aos obtidos para o BTO e CTO. Isto indica um certo grau de desordem estrutural remanescente, não levando em conta pelo refinamento. Como os parâmetros internos não devem ser refinados para um grupo espacial  $Pm3m$  (221) cúbico, pois são considerados fixos, este resultado juntamente a espectroscopia Raman, vem a elucidar a origem desta desordem estrutural.

TABELA 5.6.1: Intensidade do pico da pré-borda do Ti na matriz STO, indicando a tendência centrossimétrica do Ti com o aumento do tempo de síntese.

Amostras	Intensidade pico $B_2$	Posição pico $B_2$	Fase por DRX
ST10	0.06	4970.89	<i>Pm3m cúbica</i>
ST20	0.06	4970.81	<i>Pm3m cúbica</i>
ST40	0.06	4970.79	<i>Pm3m cúbica</i>
ST80	0.05	4970.84	<i>Pm3m cúbica</i>
ST160	0.04	4970.79	<i>Pm3m cúbica</i>

A existência de um sinal típico de assimetria na posição do Ti dentro da cela do STO cúbico fortalece o argumento de que é possível o desenvolvimento de materiais ferroelétricos sob a simetria *Pm3m* cúbica como a do composto STO. Baseado neste argumento pode-se compreender os resultados obtidos para heteroestruturas compostas pelo STO cúbico [216,217].

O espectro XANES do CTO ortorrômbico na borda *K* do titânio e do cálcio mostrado nas Figuras 5.6.5 e 5.6.6 que a dependência entre os clusters  $TiO_6$  e  $CaO_{12}$  pode não ser tão significativa em sistemas de baixa simetria. Sendo o sistema ortorrômbico mais labéu, é possível que ocorram distorções sobre o sítio octaédrico do titânio sem que sejam notadas modificações relevantes sobre o sítio cubo-octaédrico do cálcio. Este efeito está relacionado à intensidade relativa do pico  $B_3$  da Figura 5.6.5, e a grande semelhança entre os espectros assinalados pelo pico  $B_4$  para a borda do cálcio na Figura 5.6.6. Nota-se que a intensidade do pico  $B_3$  para as amostras de CTO-MAH, bem como sua forma, se distingue fortemente do observado para o mesmo pico sob coordenação local  $TiO_5$ . Assim, todas as amostras de CTO10 a CTO160 sofrem praticamente o mesmo tipo distorção sobre seus octaedros, resultante da inclinação “*tilt*” entre eles.

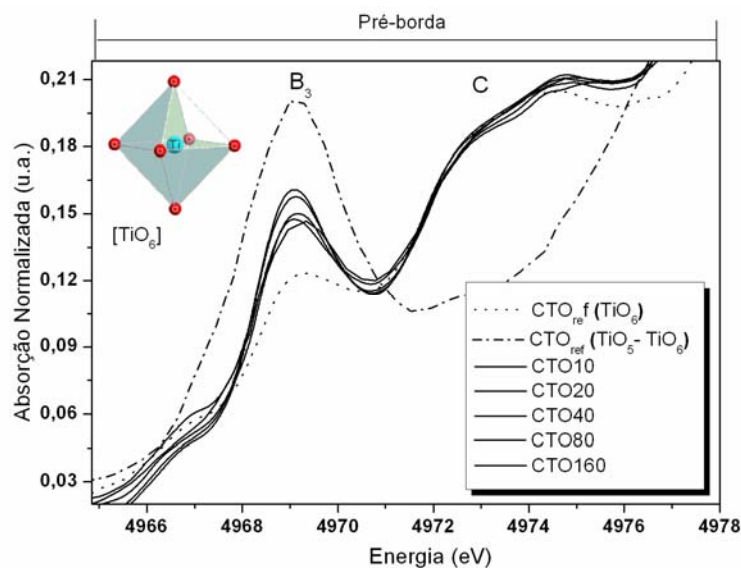


FIGURA 5.6.5: Pré-borda  $K$  do titânio para as amostras de CTO-MAH e CTO-MPP representado pelo pico  $B_3$ , a inserção representa o octaedro de titânio.

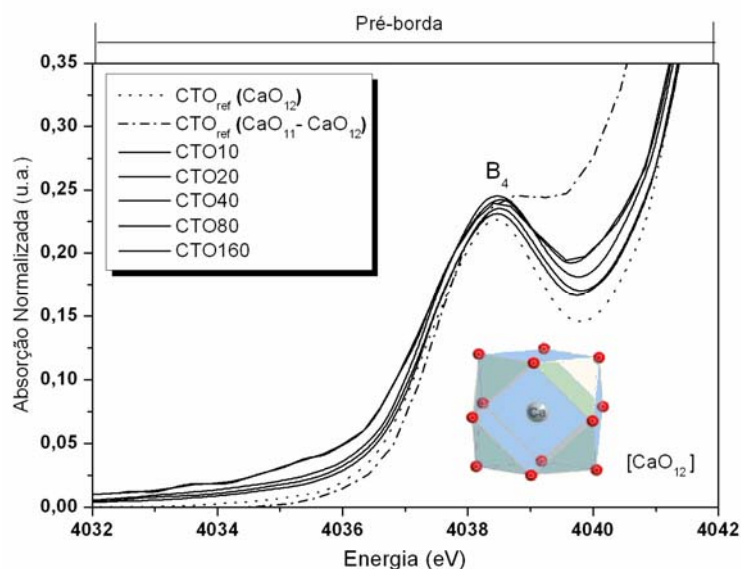


FIGURA 5.6.6: Pré-borda  $K$  do átomo de cálcio para as amostras de CTO-MAH e CTO-MPP representado pelo pico  $B_4$ . A inserção representa o cubo-octaedro de cálcio na rede ortorrômbica do CTO.

A estimativa da variação dos ângulos de inclinação das amostras sintetizadas assim como o esperado para a simetria “ $Pbnm$ ”, é descritos na Tabela 5.2.3. Esta

distorção sobre os octaedros é corroborada justamente pela quebra de seleção dos modos Raman transversais (TO) Ti-O. Além disso, a existência da pré-borda indica o deslocamento do átomo de titânio de sua posição centrossimétrica. Isto ocorre sem que se perca a coordenação  $\text{TiO}_6$  do octaedro, para o qual a mudança do estado de oxidação somente é válida sob a redução de pelo menos 5 eV a partir da borda de absorção do elemento. Visto que no caso do CTO ocorre um deslocamento de 4966 eV para 4968 eV, idêntico ao BTO, não há qualquer evidência de mudança de estado de oxidação do titânio na rede, bem como para nenhum dos demais compostos BTO e principalmente o STO. Além disso, o pico *C* da Figura 5.6.5, denota a drástica diferença entre uma matriz altamente desordenada do CTO ( $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$ ) e as demais, comprovando que o surgimento desta banda está relacionado à interação do átomo de titânio absorvedor e seus octaedros vizinhos, somente existente quando a formação de uma rede periódica.

### 5.7 – Espectroscopia de Absorção de Luz na região Ultravioleta e Visível

Com a finalidade de detectar e compreender o efeito das distorções estruturais sobre a distribuição dos estados eletrônicos dos compostos BTO, STO e CTO, foram realizadas análises de absorção de luz entre 200 a 800 nm correspondente a região do ultravioleta e visível. Este tipo de medida permite estimar o valor do “*band gap*” ótico de cerâmicas através de medidas de refletância difusa total seguindo a metodologia apresentada anteriormente.

Inicialmente algumas considerações são necessárias; Um sólido cristalino é composto por muitos átomos de diferentes naturezas distribuídos de forma periódica quando este sólido é cristalino. A proximidade entre estes elementos da rede provoca a superposição das funções de onda correspondentes a cada átomo levando a perda de degenerescência como no caso dos estados *3d* do titânio na formação do octaedro  $\text{TiO}_6$

da Figura 5.6.2 Considerando-se que uma rede tridimensional é oriunda de uma forte interação entre muitos átomos vizinhos, estes tendem a se ordenar de forma que a superposição de suas funções de onda dê origem a bandas de energia [218]. Na estrutura de bandas de energia as subcamadas permanecem preenchidas até a camada mais externa que pode estar completamente ou parcialmente preenchida. Esta banda é chamada de banda de valência, a qual normalmente da origem as ligações químicas entre os átomos do composto cristalizado resultante da interação entre o formador e o modificador de rede, e os oxigênios em posições não equivalentes na rede.

Para energias maiores que a energia de *Fermi* o modelo prevê outra banda não preenchida em zero Kelvin (banda de condução), tornando-se parcialmente preenchida em função da temperatura [22]. Uma maneira de popular esta banda é, a absorção de radiação eletromagnética na região ultravioleta e visível também é bastante adequada, visto que a maior parte dos óxidos simples ou mistos possui um “*gap*” ótico (diferença de energia entre estas duas bandas) nesta faixa de energia. Neste caso há dois tipos de “*gap*”, o direto que corresponde à absorção de fótons entre as bandas dentro de um mesmo ponto de simetria ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ,  $R$ - $R$ ,  $M$ - $M$  dentre outros) na zona de Brillouin, ou seja, a superposição das autofunções neste ponto permite a transição de menor energia entre as bandas de valência e condução. Por outro lado no “*gap*” indireto, a transição ocorre sobre pontos de simetrias diferentes dentro da zona de Brillouin ( $\Gamma$ - $R$ ,  $M$ - $\Gamma$ ,  $R$ - $M$  dentre outros possíveis), novamente devido à superposição das autofunções em diferentes pontos de simetria [10]. Alguns tipos de distorção de rede podem levar um “*gap*” de direto a indireto ou vice-versa dependendo das condições finais da rede e conseqüentemente de sua estrutura de bandas de energia.

Os espectros de absorção da Figura 5.7.1 referem-se à fase BTO tetragonal, o qual possui um “*band gap*” óptico direto da ordem de 3,6 eV. Assim os valores reportados pela Tabela 5.7.1 calculados a partir dos espectros do BTO estão de acordo com o esperado para este composto segundo cálculos “*ab initio*” [28].

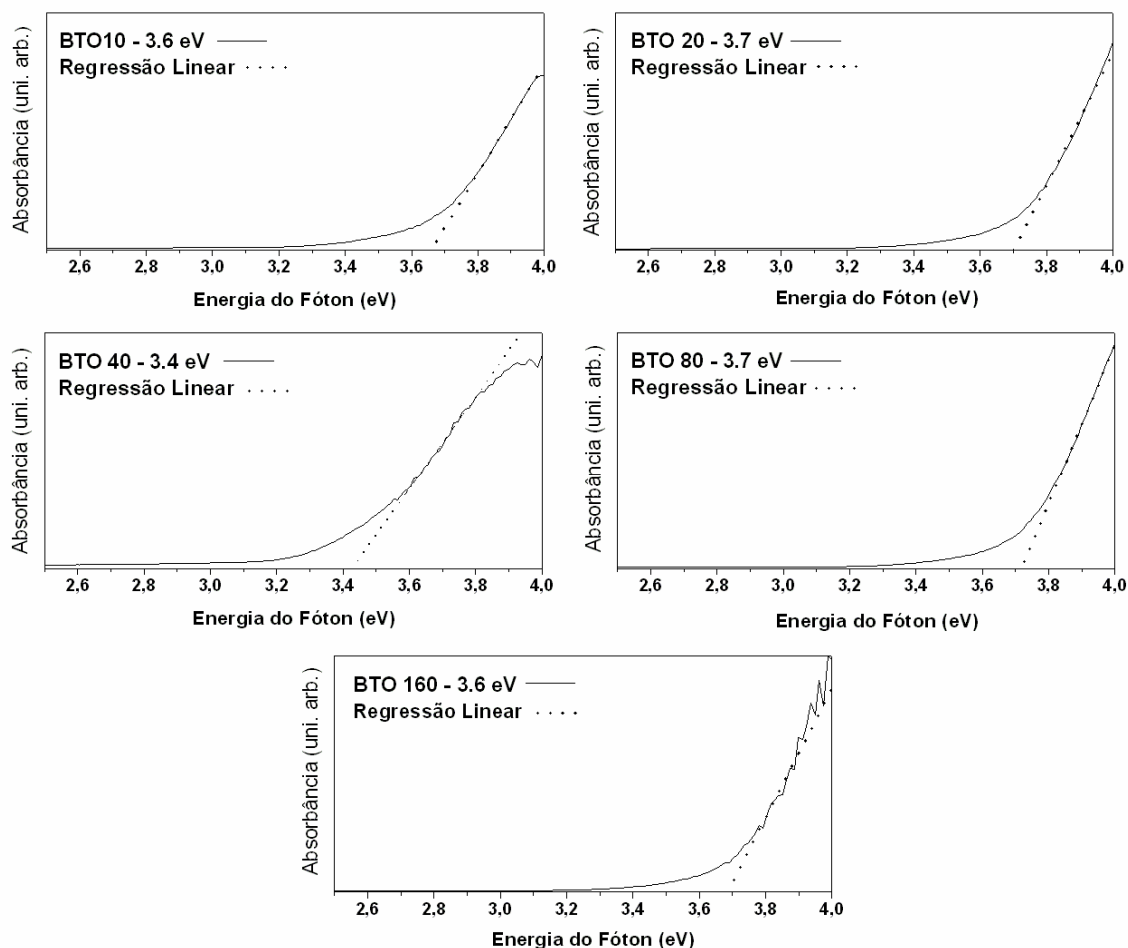


FIGURA 5.7.1: Espectros de absorção óptica em função da energia do fóton para o BTO.

Contudo, há ressalvas a amostra BTO40 que apresenta um “*band gap*” de 3,4 eV. Este resultado está relacionado à contribuição mais efetiva da densidade de estados intermediários próximos a banda de valência sob esta faixa de energia, os quais neste caso não alteram a natureza do “*gap*” óptico mais alteram seu valor. A existência do cluster complexo do tipo  $[BaO_{12}H]^*$  em maiores quantidades nesta amostra juntamente



a vacâncias de bário devidas a formação do  $\text{BaCO}_3$  são as origens mais prováveis para a formação destes estados próximos a banda de valência. As oscilações observadas para a amostra BTO40 e para as amostra BTO20 e BTO80 com “*gap*” da ordem de 3,7 eV são inerentes ao método de análise que na verdade tem precisão somente de uma casa decimal. Além disso, o que se mede pela absorção de luz no espectrofotômetro corresponde não exatamente a uma transição direta ou indireta, mas sim a um conjunto de transições permitidas para o composto. Logo o “*gap*” medido corresponde à média destas transições, levando normalmente a valores medidos um pouco menores que os previstos mesmo em simulações “*ab initio*”.

A Figura 5.7.2 mostra os espectros de absorção óticas do STO. Este composto possui “*band gap*” indireto da ordem de 3,69 eV previsto por cálculos “*ab initio*” [63], corroborando os resultados experimentais obtidos segundo os gráficos e a Tabela 5.7.1. Entretanto, a exceção da amostra STO80 que possui um “*gap*” de 3,3 eV, a qual está submetida aos mesmos efeitos descritos para o BTO40 e cetero, considerando-se que ao invés do clusters complexo  $[\text{BaO}_{12}\text{H}]^*$  temos o  $[\text{SrO}_{12}\text{H}]^*$  e vacâncias de estrôncio responsáveis pela formação dos estado próximos a banda de valência.

Para melhor compreender o processo de absorção é necessária uma análise direta da forma da curva de absorbância. Nesta curva nota-se que a varredura ocorre de energias menores para energias maiores, assim o ponto inicial (ponto de início da absorbância) corresponde à mínima energia necessária para promover um elétron mais externo à banda de condução. Porém, apenas poucos elétrons estão disponíveis com esta energia, e à medida que a energia é aumentada outros elétrons tornam-se capazes de serem promovidos à banda de condução. Por este motivo, temos um “*gap*” com uma tendência de comportamento da distribuição da densidade de estados disponíveis a absorções óticas nesta região de excitação. Assim como se pode observar a partir dos

espectros de absorção para o BTO e o STO, as primeiras absorções ocorrem em cerca de 0,3 a 0,5 eV abaixo do valor calculado para o “*band gap*” óticos destes compostos. Isto indica a existência de diversos estados intermediários formados decorrentes das distorções sobre os octaedros de titânio, caracterizados principalmente pelas espectroscopias de infravermelho, Raman e XANES.

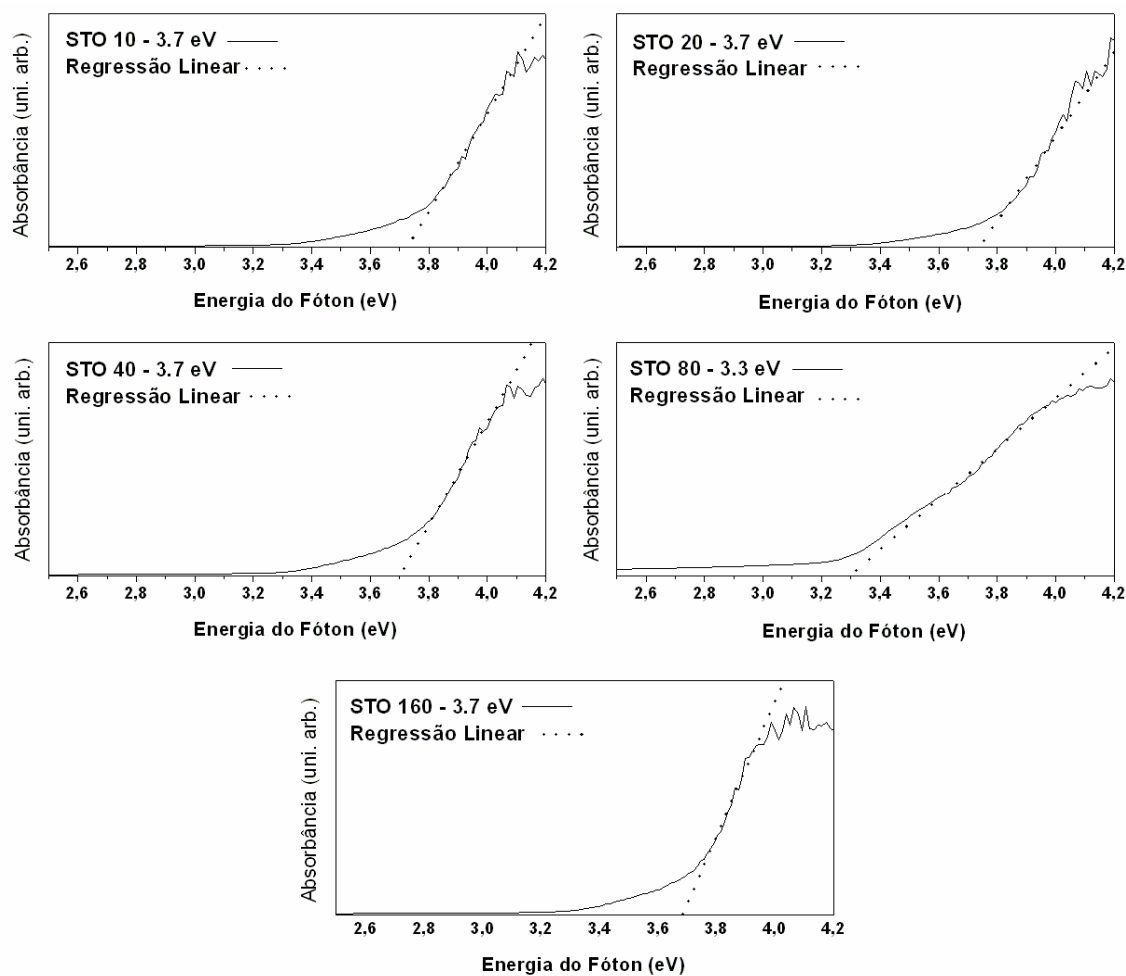


FIGURA 5.7.2: Espectros de absorção ótica em função da energia do fóton para o STO.

Segundo os dados da Tabela 5.7.1 pode-se verificar que o maior valor do “*gap*” ótico medido corresponde justamente ao STO, o qual possui a estrutura de maior simetria dentre as estudadas neste trabalho. Este resultado indica que a simetria de rede relacionada à composição química do composto confere maior ordenamento estrutural relativo ao aumento do “*gap*” ótico do material.

TABELA 5.7.1: Valores dos gaps óticos do BTO, STO e CTO calculados pelo método de Kubelka-Munk a partir dos dados de refletância difusa total.

Amostra	Energia do Gap Ótico					
	10	20	40	80	160	Medio
BTO	3,6 eV	3,7 eV	3,4 eV	3,7 eV	3,6 eV	3,60 eV
“ <i>ab initio</i> ”	3,34 eV	---	---	---	3,34 eV	3,34 eV
STO	3,7 eV	3,7 eV	3,7 eV	3,4 eV	3,7 eV	3,64 eV
“ <i>ab initio</i> ”	3,70 eV	---	---	---	3,63 eV	3,66 eV
CTO	3,5 eV	3,5 eV	3,6 eV	3,6 eV	3,5 eV	3,55 eV
“ <i>ab initio</i> ”	3,86 eV	---	---	---	3,86 eV	3,86 eV

Da mesma forma o composto de menor simetria possui o menor “*gap*” ótico medido pela absorbância na região do UV-visível como mostram os dados do valor médio do “*gap*” ótico na Tabela 5.7.1 para o CTO ortorrômbico. Este composto possui um “*band gap*” direto da ordem de 3,86 eV calculado pelo método “*ab initio*” [219], o qual é cerca de 0,3 eV maior que o medido para o mesmo composto (3,55 eV), que está em acordo com as discussões acima a respeito dos valores medidos e calculados do “*band gap*”. Além disso, nota-se pelos espectros de absorção do CTO que as primeiras absorções ocorrem ainda abaixo 2,6 eV, sugerindo que as distorções ocasionadas sobre os octaedros de titânio são mais significativas que as observadas para o BTO e para o STO. Este resultado também parece ser decorrente a maior labilidade da estrutura ortorrômbica do CTO devido a sua menor simetria. Assim, baseado nos resultados de raios X, Raman e XANES, as estruturas de menor simetria são mais significativamente distorcidas quando sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por microondas que as de maior simetria.

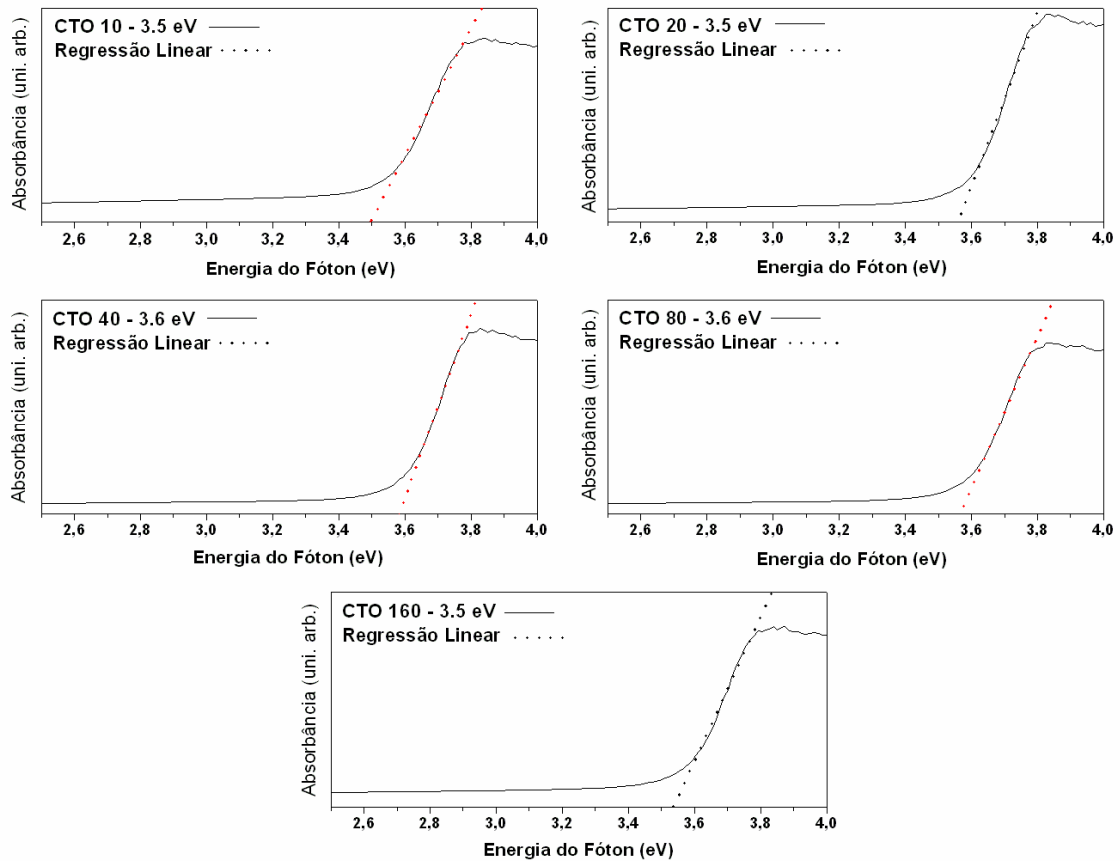


FIGURA 5.7.3: Espectros de absorção óptica em função da energia do fóton para o CTO.

## 5.8 – Espectroscopia de Fotoluminescência

A espectroscopia de FL pode ser aplicada como uma técnica não destrutiva e sensível na caracterização dos defeitos extrínsecos ou intrínsecos de materiais. O espectro de FL é o resultado de um fenômeno quântico como descrito anteriormente. Assim, deste ponto de vista, este processo pode ser descrito sucintamente como uma excitação quantizada de elétrons do estado fundamental, (em geral), a um estado de energia mais alto (excitado). Estes elétrons, por sua vez, não são estáveis e podem decair radiativamente ou não para um estado de energia mais baixo, que não necessariamente tem de ser o estado fundamental, mas que deve ser acompanhado pela perda da energia decorrente da diferença entre estes estados. Em nosso modelo representado pela Figura 5.8.1 estes argumentos seriam perfeitamente adequados salvo

que as recombinações não-radiativas e por conseguinte as radiativas ocorrem no interior da “*band gap*”, e não internamente à banda de condução.

Em nosso modelo, propomos que se o decaimento for não-radiativo a energia perdida pelos elétrons será absorvida pela rede na forma de uma vibração intensa ou aquecimento [220]. Este efeito normalmente ocorre após a excitação e precede a emissão fotoluminescente. Ele é responsável pela redistribuição da densidade de estados eletrônicos dentro do “*band gap*” e próximos à banda de condução como ilustra a Figura 5.8.1(4). Caso a diferença de energia seja grande o suficiente ao ponto de não ser possível sua reabsorção pela rede, a perda de energia ocorrerá pela emissão de um fóton de comprimento de onda “ $\lambda$ ” relativo à diferença de energia “ $\Delta E = \Delta h\nu = \Delta(hc/\lambda)$ ” entre os dois estados envolvidos no processo relaxação.

O diagrama descrito pela Figura 5.8.1 mostra inicialmente um sistema altamente cristalino o qual, portanto seria suscetível somente a transições diretas banda-banda. Na seqüência distorções sobre a rede periódica causam o surgimento de estados intermediários provocando um “ $\Delta E_{Desordem}$ ” no “*band gap*”. Esta circunstância somente é válida devido à desorden local associada à ordem do retículo cristalino periódico, as quais viabilizam a formação de estados interbandas. O motivo pelos quais estes estados intermediários surgem no “*band gap*” está relacionado diretamente à redistribuição da densidade de carga ao redor de cada átomo componente de rede cristalina que é destorcida localmente [15,28,63,68,106]. Estas distorções podem ser originadas a partir do deslocamento atômico, rompimento da simetria de inversão, torções sobre as ligações ou sobre os “*clusters*”, por vacâncias catiônicas e aniônicas e pela mudança de coordenação local. Esta última levaria a estrutura a perder a periodicidade [10,19,28,110,120].

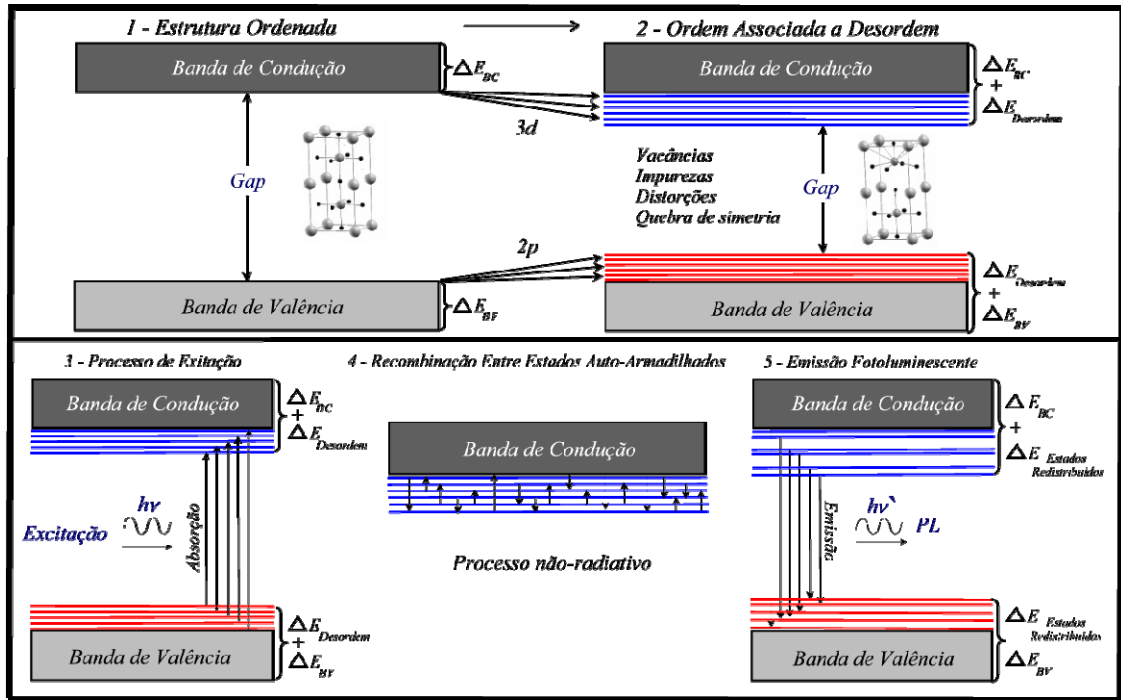


FIGURA 5.8.1: Modelo esquemático descrevendo o surgimento da desordem sobre os estados  $2p$  do oxigênio e  $3d$  do titânio associada à ordem periódica para sistemas cristalinos de BTO, STO e CTO.

Exceto pela perda de periodicidade (quebra total de simetria), todas as demais possíveis origens para a formação dos estados intermediários estão presentes em parte ou na totalidade em nossas amostras. Assim, a detecção de emissões fotoluminescentes com energias menores que o “*band gap*” pode prover uma estimativa de quanto há de desordem associada à ordem nestes sistemas.

Desta forma, existem as condições necessárias para que ocorram emissões fotoluminescentes com energias menores que o “*band gap*” do material, comumente observadas pela literatura recente [44,106,119,122]. Na segunda parte da Figura 5.8.1 descrevemos o processo de excitação para estes compostos. Uma quantidade de energia “ $\Delta E$ ” é fornecida através da excitação por um feixe de luz coerente (Laser) e promovendo a população de alguns estados disponíveis no interior do “*band gap*”. A

população direta de diversos estados intermediários depende principalmente da energia de excitação. Como pode se visualizar na segunda parte da Figura 5.8.1 há diversos estados acessíveis a serem populados, porém sob diferentes valores de “ $\Delta E$ ”. Desta forma, o processo de excitação pode ser caracterizado como multi-eletrônico se houver “ $\Delta E$ ” suficiente para excitar vários estados diferentes. Além disso, espera-se que a energia fornecida seja maior que “ $\Delta E$ ” mínimo, de modo que após a excitação alguma energia cinética reste ao par excitado (éxciton) [220]. Assim, o auto-aprisionamento será devido às distorções causadas pelos próprios fotoelétrons interagindo com fônons (vibrações de rede) e potenciais “Coulombianos” da rede.

Logo na medida de FL do BTO espera-se uma emissão deslocada de vários nanômetros em relação à excitação, conhecido como “*Stokes Shift*”, para menores energias [220]. Os espectros da Figura 5.8.2, comprovam este fato, em que sob diferentes energias de excitação ocorre o favorecimento de determinadas fotoexcitações e subsequente auto-armadilhamentos, os quais após relaxamento dos fotoelétrons fornecem espectros fotoluminescentes distintos. Ambas as excitações de 3,52 eV e 2,98 eV correspondem a energias não suficientes para uma excitação direta “banda-banda” do “*gap*” ótico típico do BTO de 3,6 eV. Entretanto observa-se a partir dos espectros de absorção de UV-visível que as primeiras absorções ocorrem em torno de 3 eV relativa aos estado intermediários ao “*band gap*”. Assim, as excitações de 3,52 e 2,98 eV tornam-se possíveis. A emissão de banda larga exibida pelos espectros da Figura 5.8.2 obedece às diversas transições possíveis no interior do “*band gap*”, decorrentes da formação dos estados intermediários anteriormente detectados por UV-visível. A este processo de emissão de banda larga da-se o nome de emissão luminescente multifotônica.

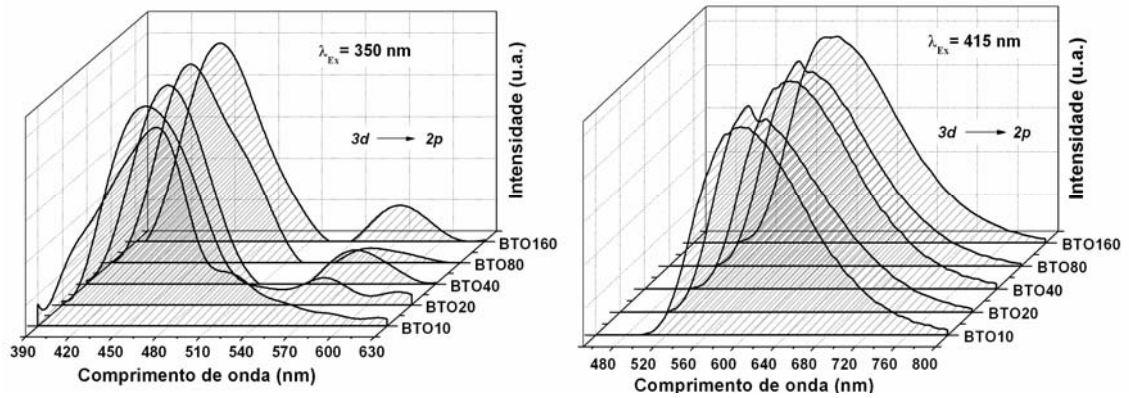


FIGURA 5.8.2: Espectros de emissão fotoluminescente do BTO cristalino em diferentes tempos sob as excitações coerentes de 350 e 415 nm a temperatura ambiente.

A Figura 5.8.1 ilustra em sua parte final as características necessárias para uma emissão luminescente multifotônica. Este processo é assim denominado por ser composto pela emissão de muitos fótons de energias diferentes, provenientes dos diferentes estados populados durante a excitação e auto-armadilhamento dos fotoelétrons. Como o perfil de emissão se assemelha ao de uma distribuição gaussiana, haverá uma componente principal, a qual será responsável pela coloração principal da emissão fotoluminescente. Entretanto, é fácil ver que o aspecto geral do espectro é uma banda larga cobrindo grande parte do espectro da luz visível de  $\sim 400$  a  $600$  nm para excitação em  $350$  nm e de  $\sim 500$  a  $770$  nm para e excitação em  $415$  nm.

No caso do BTO sob excitação de  $350$  nm ( $3,52$  eV), a principal componente está situada em torno de  $450$  nm correspondente à região azul, seguida de uma segunda componente centrada em  $600$  nm. Porém, quando excitado por  $415$  nm ( $2,98$  eV) o componente máximo de emissão é deslocado para cerca de  $590$  nm correspondente a emissão amarela do espectro visível, sendo esta a mesma observada para excitação em  $350$  nm. Os valores mais exatos do centro de emissão de cada espectro luminescente do BTO podem ser vistos na Tabela 5.8.1. O deslocamento do centro da FL é da ordem de  $150$  nm referente a uma mudança de excitação da ordem de  $65$  nm apenas. Em



contrapartida, a componente amarela dos espectros BTO também pode ser observada para a excitação em 350 nm, indicando que a mudança de excitação leva ao favorecimento da população e auto-armadilhamento de estado correspondentes às emissões na região de 590 nm. Contudo, o deslocamento da emissão é maior que o dobro da diferença de excitação, comprovando que a distribuição dos estados de armadilhamento não é homogênea, principalmente próximo à banda de condução, decorrentes das distorções sobre o octaedro  $\text{TiO}_6$  como demonstrado anteriormente pelas análises de Raman e XANES. Este mesmo tipo de efeito foi observado também em compostos desordenados [10,17,123].

A intensidade de excitação por sua vez, controlará a densidade de pares elétron-buraco fotoexcitados. Cada mecanismo de recombinação dos pares elétron-buraco tem uma diferente dependência funcional com a densidade de portadores eletrônicos [221]. Por exemplo, o número de interface e estados intermediários é finito, e será saturado sob uma alta excitação. Também, os portadores fotoexcitados e auto-armadilhados podem alterar a distribuição dos estados interbandas [221]. Assim para fins comparativos reais a intensidade de excitação é escolhida como 720 mW para todas as amostras.

Na Figura 5.8.3 estão apresentadas às emissões fotoluminescentes do STO cristalino cobrindo boa parte do espectro visível: Sua emissão está centrada em torno de 465 nm para a excitação em 350 nm, e em torno de 585 nm quando excitado por 415 nm. Vale lembrar que, dentre os compostos sintetizados, o STO possui a maior simetria de rede. Desta forma, levando-se em conta a periodicidade identificada pelas difrações de raios X não seria esperada nenhuma emissão fotoluminescente para o STO cúbico, visto que a FL esta relacionada ao grau de desordenamento da rede. Entretanto, a partir

dos espectros Raman e XANES, as emissões fotoluminescentes da Figura 5.8.3 são perfeitamente plausíveis e até esperadas, exatamente como foram para o caso do BTO.

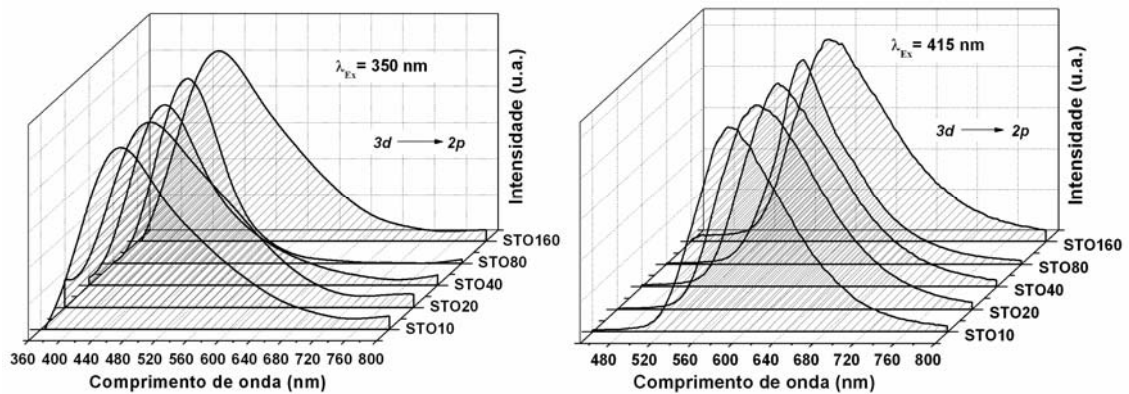


FIGURA 5.8.3: Espectros de emissão fotoluminescente do STO cristalino em diferentes tempos sob as excitações coerentes de 350 e 415 nm a temperatura ambiente. Todos os espectros apresentam somente uma emissão de banda larga.

Assim como para o BTO a mudança de excitação de 65 nm confere as amostras de STO um deslocamento de emissão “*Stokes Shift*” da ordem de 130 nm, os quais estão listados na Tabela 5.8.1. Este resultado mostra que a excitação em 350 nm está pelo menos 0,56 eV acima da energia mínima necessária para a formação do par elétron-buraco em ambos os sistemas. Esta afirmação é suportada pelas primeiras absorções detectadas em torno de 3 eV nos espectros de absorção UV-visível. Novamente o efeito de seletividade e inomogeniedade dos estados intermediários mostram-se determinantes para a emissão fotoluminescente. Devido a esta forte dependência podemos atribuir à espectroscopia de FL a capacidade de fornecer informações a respeito da desordem estrutural associada a distorções de curto e médio alcance juntamente as espectroscopias Raman e XANES. Sendo sua principal vantagem ser não destrutiva e fornecer uma estimativa valiosa sobre a distribuição da densidade de estados e do grau de desordem associado à ordem sob as distribuições dos estados intermediários ao “*band gap*” dos

materiais. Porém, as emissões de banda larga ainda são pouco eficazes em determinar com exatidão qual é o defeito responsável pela emissão.

A mesma metodologia foi implementada para avaliar a resposta à mudança de comprimento de onda de excitação para o CTO, a fim de validar este tipo de análise para diferentes compostos  $ABO_3$ . Neste caso, a Figura 5.8.4 mostra que há uma segunda componente de emissão precedida pela emissão de banda larga. Este pico de emissão secundário está relacionado a transições pouco energéticas, sendo sua emissão máxima situada em 615 nm (2,0 eV) se excitado a 350 nm e 754 nm (1,6 eV) se excitado em 415 nm. Este deslocamento de 0,4 eV é da ordem da mudança de excitação, indicando que esta emissão sofre apenas um deslocamento “*Stokes*” em função do comprimento de onda da fotoexcitação. Então, neste caso da fase CTO, as transições relativas e defeitos profundos parecem ser homogêneas, pouco afetada pela energia da fotoexcitação e redistribuição de estados de auto-armadilhamento no interior do “*band gap*”. As emissões observadas para o CTO abrangem desde o ultravioleta até o infravermelho sob uma composição de bandas e picos com maior ou menor contribuição em cada região do espectro. Este resultado é esperado visto que a absorção de luz, segundo os espectros de UV-visível, sugere absorbâncias em energias muito menores que o “*band gap*” do CTO. Além disso, há uma certa contribuição relativa entre as diferentes emissões do CTO, sendo inicialmente a emissão azul a predominante, a qual cede lugar a uma emissão mais alaranjada ao passo que se aumenta o tempo de síntese, como mostra a Figura 5.8.5 pela associação dos espectros de emissão com a forma dos cristais de CTO obtidos sob diferentes tempos. Isto indica que a emissão foi afetada por defeitos superficiais parcialmente eliminados com o aumento do tempo de síntese.

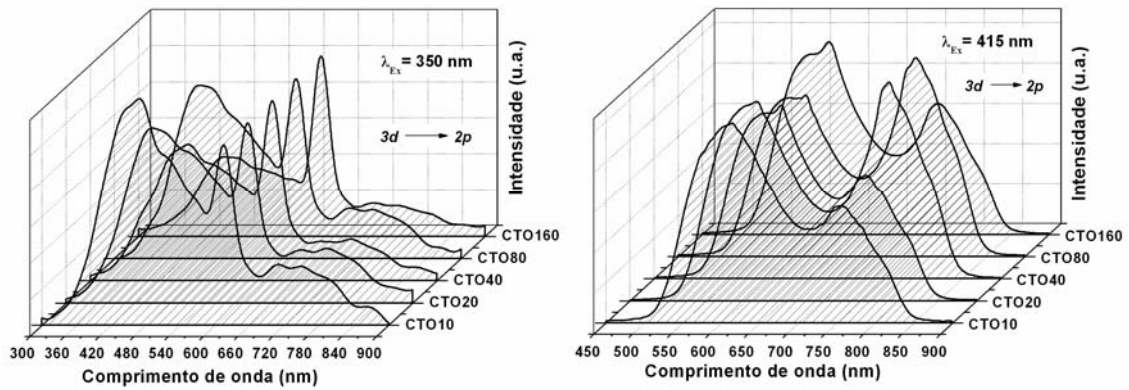


FIGURA 5.8.4: Espectros de emissão fotoluminescente do CTO cristalino sob as excitações coerentes de 350 e 415 nm à temperatura ambiente. Neste caso há duas emissões predominantes em todos os espectros relativos a defeitos rasos e profundos na mesma amostra.

Ao observar os centros de emissão da Tabela 5.8.1 nota-se que a segunda emissão da excitação em 350 nm corresponde à primeira emissão da excitação em 415 nm, principalmente pelo pico saliente que compõem a primeira emissão desta excitação. Esta por sua vez, é um pouco mais larga que a sua correspondente em 350 nm, resultante certamente de contribuições de recombinações mais energéticas. Isto significa que mesmo a excitação em 415 nm, sendo capaz de promover emissões mais energéticas, estas são pouco evidentes, senão pelo alargamento a direita da emissão situada entorno de 600 nm. Este efeito só não é mais evidente devido ao filtro de “capton” utilizado para atenuar a borda do sinal referente à excitação do laser em 415 nm. Ainda uma análise cuidadosa sobre o espectro excitado sob 350 nm nos permite dizer que a banda situada em 754 nm também esta presente neste espectro, mas com intensidade relativamente baixa e de difícil percepção.

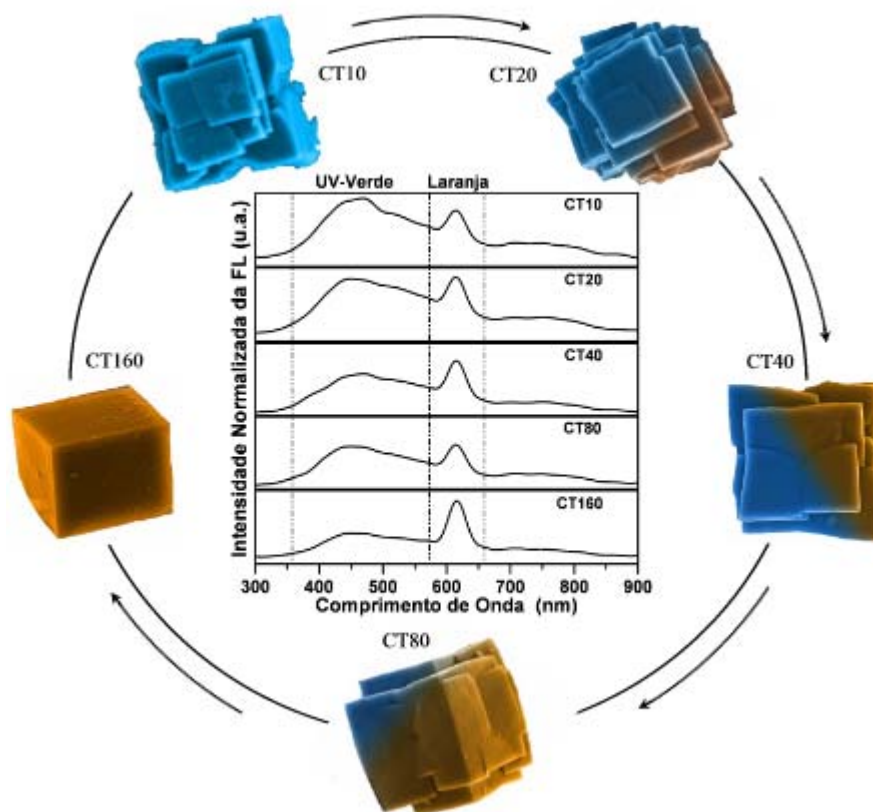


FIGURA 5.8.5: Representação das emissões fotoluminescentes do CTO em função da forma dos cristais sob seus respectivos tempos de síntese.

TABELA 5.8.1: Valores máximos de emissão em função dos comprimentos de onda de excitação para os compostos BTO, STO e CTO cristalinos a temperatura ambiente.

Tempo	BTO		STO		CTO	
	350 nm	415 nm	350 nm	415 nm	350 nm	415 nm
10	479	592	461	586	467 e 613	615 e 754
20	447	585	466	588	458 e 613	615 e 756
40	446	595	456	582	467 e 615	615 e 754
80	443	590	452	584	455 e 613	617 e 756
160	449	593	460	587	463 e 615	617 e 755

O que parece de fato ocorrer é que as amostras de CTO possuem dois tipos de defeitos. Os rasos referentes à emissão ultravioleta-azulada sob excitação de 350 nm e os profundos referentes à segunda e terceira emissão da excitação em 350 nm e a todo o

espectro de emissão sob excitação de 415 nm. Os defeitos rasos também devem ser os responsáveis pela emissão luminescente do BTO e STO cristalinos.

Inicialmente vamos nos ater aos defeitos considerados rasos, os quais estão situados mais próximos às bandas de condução e valência, os quais devem estar relacionados aos estados  $3d$  do titânio e  $2p$  do oxigênio [219]. Estes defeitos normalmente podem ser originados por vacâncias de oxigênio aleatórias comuns em “*perovskitas*” [189,193]. Assim, é possível dizer que a formação do octaedro provê a perda de degenerescência dos estados  $3d$  do titânio em  $e_g$  e  $t_{2g}$  devido ao efeito Jahn-Teller. As distorções locais bem como vacâncias aleatórias podem levar a hibridização destes estados como mostrado na Figura 5.6.2. Conseqüentemente ocorrerá a formação de estados internos ao “*band gap*” (Figura 5.8.1) como foram demonstrados anteriormente para compostos BTO, STO e CTO por absorções de UV-visível [63] [219]. A estes defeitos podemos atribuir da mesma forma os espectros de banda larga mostrados pelo BTO e STO sob excitação de 350 nm e 415 nm. Entretanto, para o CTO, os defeitos rasos parecem estar relacionados à forma dos cristais. Neste caso, com a ajuda das imagens dos micro-cubos da Figura 5.8.5, nota-se que a intensidade da emissão azulada decai a medida que os micro-cubos tornam-se melhor definidos, indicando que a auto-organização das nanoplacas cria interfaces sujeitas a grande quantidade de defeitos passíveis de originar novas propriedades luminescentes [221]. Logo, o processo de fusão destas nanoplacas em micro-cubos perfeitos leva à redução deste tipo de defeitos e conseqüente redução da emissão luminescente. Contudo, não ocorre a extinção desta emissão devido a participação remanescente de micro-cubos ainda auto-montados por nanoplacas mesmo para a amostra CTO160.

Para as demais emissões relativas a defeitos profundos no “*band gap*” acredita-se que estejam ligadas à provável incorporação de que grupos HO<sup>-</sup> a sub-rede de oxigênio da “perovskita” durante a nucleação e crescimento cristalino, resultando da substituição aleatórias de O<sup>2-</sup> por OH<sup>-</sup>. Estes efeitos geram “*clusters*” complexos do tipo [TiO<sub>6</sub>H]<sup>•</sup> e [BaO<sub>12</sub>H]<sup>•</sup>, [CaO<sub>12</sub>H]<sup>•</sup> e [SrO<sub>12</sub>H]<sup>•</sup> compondo as estruturas dos sistemas cristalinos como o BTO, o STO e o CTO. Aparentemente, o STO não possui dois centros de emissão distintos. Esta característica de estar ligada a alta simetria da rede que leva a uma estabilização maior do sistema mesmo com as substituições aleatórias de O<sup>2-</sup> por OH<sup>-</sup>. Este argumento sugere que a formação dos níveis intermediários esta também relacionada à simetria da rede cristalina, oriunda da organização atômica do sistema e por este motivo resultando em diferentes distribuições de estados intermediários ao “*band gap*” de cada composto, caracterizando graus de ordem associada à desordem específicas para cada sistema cristalino.

## 6 – Conclusão

Baseado na descrição dos procedimentos experimentais é possível qualificar o método de MAH como um típico método de síntese “*bottom-up*” para cerâmicas do tipo “perovskita”, nos quais, os grupos  $\text{OH}^-$  desempenham um papel fundamental na formação dos hidróxidos de bário, cálcio, estrôncio e titânio. Sob a ação da radiação eletromagnética na região das microondas em determinadas condições de pressão e temperatura, estes hidróxidos são levados ao estado ativado da reação, fornecendo as condições necessárias à instantânea desidratação dos hidróxidos e resultando na rápida formação das fases BTO, STO e CTO. Este fato está principalmente relacionado à ação da radiação eletromagnética na região das microondas (2,45 GHz) sobre as moléculas polares do solvente (água) e as moléculas de água ora formadas na superfície dos hidróxidos via pontes de hidrogênio com os grupos  $\text{OH}^-$  em solução. Os efeitos relacionados à ação de microondas geram respostas estruturais às quais não poderiam ocorrer através de um processo térmico convencional.

Parte dos grupos  $\text{OH}^-$  identificados nas amostras são remanescentes do processo de desidratação incompleto. Assim, estes grupos provocam a redistribuição local de cargas ao redor do sítio ocupado pelos grupos  $\text{OH}^-$ , a qual será ligeiramente diferente da distribuição sobre o sítio ocupado por oxigênios do mesmo “*cluster*”. Este fato leva à polarização da rede localmente, permitindo sensíveis mudanças configuracionais da rede local, a fim de buscar um novo equilíbrio. A polarização induzida localmente pode então ser detectada por meio das espectroscopias como Raman e XANES.

A análise por espectroscopia Raman foi possível identificar mudanças de ângulo diedral, distância de ligação e/ou deslocamentos atômicos, os quais, porém não provocam mudanças da fase cristalina. Além disso, foi possível simular e detectar modos vibracionais anteriormente inativos frente à espectroscopia Raman fazendo uso



de ferramentas de cálculos “*ab initio*”. As distorções locais de curta distância também foram detectadas através espectroscopia XANES, sendo que não foi observado mudanças de coordenação local, mas sim polarizações decorrentes das distorções estruturais capazes de gerar a perda de degenerescência local dos “*clusters complexos*” principalmente de titânio.

Tais desvios estruturais levam a redistribuição dos estados eletrônicos como um todo, próximo à banda de valência e à banda de condução pela hibridização dos estados 2p do oxigênio e 3d do titânio. Assim, novos estados próximos às bandas podem surgir ou ser deslocados em direção ao “*gap*”. “*Clusters complexos*” formados pela substituição de oxigênios por grupos OH<sup>-</sup> na rede dos titanatos de alcalinos terrosos são as principais origens para estes estados eletrônicos. Neste caso, tais estados eletrônicos podem ser centros aprisionadores de carga, originando após uma excitação específica pares elétron-buraco instáveis dentro do “*band gap*”. Portanto, as diferentes excitações permitem popular estados diferentes e, por conseguinte produzir diferentes emissões luminescentes quando do decaimento radiativo destes pares. Isto viabiliza o controle sobre a emissão luminescente dos compostos cristalinos de BTO, STO e CTO. Com o advento da descoberta de compostos cristalinos luminescentes, as “*perovskitas*” tornaram-se viáveis a produção de materiais desta classe com propriedades híbridas, o que faz das “*perovskitas*” compostos ainda mais atraentes à investigação científica.

Além disso, diferentes morfologias foram identificadas para cada composto sintetizado, caracterizando que não somente a fase cristalina é alterada pela troca do cátion alcalino terroso, mas também a forma do cristal é determinada por ele. Para os sistemas STO e principalmente CTO,<sup>2</sup> as micrografias indicam a existência de um processo de auto-organização de sub-partículas, originando uma nova partícula maior, porém com características microestruturais inalteradas.

O grau de impurezas nas amostras permite confiar ao método MAH à síntese direta de compostos tipo  $ABO_3$  com elevado grau de pureza. Além disso, a redução da temperatura e nestes casos principalmente do tempo de síntese, coloca este tipo de metodologia na vanguarda das exigências modernas para a produção de materiais conhecidos, com possíveis propriedades ainda inexistentes quando sintetizados por outros métodos.

### **Perspectivas futuras:**

A presença dos contra íons  $Cl^-$  e  $K^+$  podem favorecer a síntese destes titanatos de alcalinos terrosos devido à reportada mudança da constante dielétrica do meio reacional bem como por uma possível condução iônica. Estes argumentos têm aqui caráter relevante, os quais ainda não estão claramente determinados e quantificados até o momento para estas sínteses.

A formação dos cristais por auto-montagem merece maiores investigações pois sabe-se que podem levar a características inovadoras nas áreas de pigmentos e catálise heterogênea.

A utilização destas partículas em compósitos poliméricos a fim de estudar suas respostas elétricas é um novo desafio.

## 7 – Referências Bibliográficas

1. Rose, V.G. "Das Krystallo-chemische Mineralsystem". Leipzig, German 1852
2. M.E. Lines, Glas, A.M. "Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials". Oxford, Clarendon, 1977.
3. Dawber, M.; Rabe, K.M., Scott, J.F. "Physics of thin-film ferroelectric oxides". *Reviews of Modern Physics* **77**(4): 1083-1130, 2005.
4. Setter, N.; Damjanovic, D.; Eng, L.; Fox, G.; Gevorgian, S.; Hong, S.; Kingon, A.; Kohlstedt, H.; Park, N.Y.; Stephenson, G.B.; Stolitchnov, I.; Taganstev, A.K.; Taylor, D.V.; Yamada, T., Streiffer, S. "Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications". *Journal of Applied Physics* **100**(5): 46, 2006.
5. Zhu, K.J.; Qiu, J.H.; Kajiyoshi, K.; Takai, M., Yanagisawa, K. "Effect of washing of barium titanate powders synthesized by hydrothermal method on their sinterability and piezoelectric properties". *Ceramics International* **35**(5): 1947-1951, 2009.
6. Rakotoveloa, G.; Moussounda, P.S.; Haroun, M.F.; Legare, P.; Rakotomahevitra, A.; Rakotomalala, M., Parlebas, J.C. "Adsorption of CO, CO<sub>2</sub> and NO molecules on a BaTiO<sub>3</sub> (001) surface". *Surface Science* **603**(9): 1221-1228, 2009.
7. Viparelli, P.; Villa, P.; Basile, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A.; Nanni, P., Viviani, M. "Catalyst based on BaZrO<sub>3</sub> with different elements incorporated in the structure - II. BaZr(1-x)RhxO<sub>3</sub> systems for the production of syngas by partial oxidation of methane". *Applied Catalysis a-General* **280**(2): 225-232, 2005.
8. Neri, G.; Bonavita, A.; Micali, G.; Rizzo, G.; Licheri, R.; Orru, R., Cao, G. "Resistive lambda-sensors based on ball milled Fe-doped SrTiO<sub>3</sub> nanopowders obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS)". *Sensors and Actuators B-Chemical* **126**(1): 258-265, 2007.
9. Chung, S.Y.; Kim, I.D., Kang, S.J.L. "Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate". *Nature Materials* **3**(11): 774-778, 2004.
10. Longo, V.M.; Cavalcante, L.S.; Erlo, R.; Mastelaro, V.R.; de Figueiredo, A.T.; Sambrano, J.R.; de Lazaro, S.; Freitas, A.Z.; Gomes, L.; Vieira, N.D.; Varela, J.A., Longo, E. "Strong violet-blue light photoluminescence emission at room temperature in SrZrO<sub>3</sub>: Joint experimental and theoretical study". *Acta Materialia* **56**(10): 2191-2202, 2008.
11. Moreira, M.L.; Andres, J.; Varela, J.A., Longo, E. "Synthesis of Fine Microsized BaZrO<sub>3</sub> Powders Based on a Decaoctahedron Shape by the Microwave-Assisted Hydrothermal Method". *Crystal Growth & Design* **9**(2): 833-839, 2009.
12. Cho, W.S., Hamada, E. "Planar defects and luminescence of BaTiO<sub>3</sub> particles synthesized by a polymerized complex method". *Journal of Alloys and Compounds* **268**(1-2): 78-82, 1998.
13. Cho, W.S.; Hamada, E., Takayanagi, K. "Stacking faults in BaTiO<sub>3</sub> particles synthesized from organic precursor". *Journal of Applied Physics* **81**(7): 3000-3002, 1997.
14. Cohen, R.E. "Origin of ferroelectricity in perovskite oxides.". *Nature* **358**(6382): 136-138, 1992.

15. Moreira, M.L.; Andres, J.; Longo, V.M.; Li, M.S.; Varela, J.A., Longo, E. "Photoluminescent behavior of SrZrO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> multilayer thin films". *Chemical Physics Letters* **473**(4-6): 293-298, 2009.
16. Bilec, D.I., Singh, D.J. "Frustration of tilts and A-site driven ferroelectricity in KNbO<sub>3</sub>-LiNbO<sub>3</sub> alloys". *Physical Review Letters* **96**(14): 4, 2006.
17. Souza, I.A.; Gurgel, M.F.C.; Santos, L.P.S.; Goes, M.S.; Cava, S.; Cilense, M.; Rosa, I.L.V.; Paiva-Santos, C.O., Longo, E. "Theoretical and experimental study of disordered Ba<sub>0.45</sub>Sr<sub>0.55</sub>TiO<sub>3</sub> photoluminescence at room temperature". *Chemical Physics* **322**(3): 343-348, 2006.
18. Ferraro, J.R.; Nakamoto, K., Brown, C.W. "Introductory Raman spectroscopy". Amsterdam ; Boston, Academic Press, 2003.
19. de Lazaro, S.; Milanez, J.; de Figueiredo, A.T.; Longo, V.M.; Mastelaro, V.R.; De Vicente, F.S.; Hernandez, A.C.; Varela, J.A., Longo, E. "Relation between photoluminescence emission and local order-disorder in the CaTiO<sub>3</sub> lattice modifier". *Applied Physics Letters* **90**(11): 3, 2007.
20. Cullity, B.D., Stock, S.R. "Elements of X-RAY Diffraction". New Jersey, Prentice Hall, 2001.
21. Callister, W.D. "Materials science and engineering : an introduction". New York, John Wiley & Sons, 2007.
22. Kittel, C. "Introduction to Solid State Physics". New York, John Wiley & Sons, Inc, 1976.
23. Pinheiro, C.D.; Longo, E.; Leite, E.R.; Pontes, F.M.; Magnani, R.; Varela, J.A.; Pizanni, P.S.; Boschi, T.M., Lanciotti, F. "The role of defect states in the creation of photoluminescence in SrTiO<sub>3</sub>". *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **77**(1): 81-85, 2003.
24. Blasse, G., Grabmaier, B.C. "Luminescent materials". Berlin ; New York, Springer-Verlag, 1994.
25. Soledade, L.E.B. "Fotoluminescência de SrTiO<sub>3</sub> dopado com Al, Y, Cr, V e Nb". São Carlos, UFSCar, 2003.
26. Diallo, P.T.; Jeanlouis, K.; Boutinaud, P.; Mahiou, R., Cousseins, J.C. "Improvement of the optical performances of Pr<sup>3+</sup> in CaTiO<sub>3</sub>". *Journal of Alloys and Compounds* **323**(218-222), 2001.
27. Orhan, E.; Pontes, F.M.; Pinheiro, C.D.; Boschi, T.M.; Leite, E.R.; Pizani, P.S.; Beltran, A.; Andres, J.; Varela, J.A., Longo, E. "Origin of photo luminescence in SrTiO<sub>3</sub>: a combined experimental and theoretical study". *Journal of Solid State Chemistry* **177**(11): 3879-3885, 2004.
28. Moreira, M.L.; Gurgel, M.F.C.; Mambrini, G.P.; Leite, E.R.; Pizani, P.S.; Varela, J.A., Longo, E. "Photoluminescence of barium titanate and barium zirconate in multilayer disordered thin films at room temperature". *Journal of Physical Chemistry A* **112**(38): 8938-8942, 2008.
29. Dutta, P.K.; Asiaie, R.; Akbar, S.A., Zhu, W.D. "HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND DIELECTRIC-PROPERTIES OF TETRAGONAL BaTiO<sub>3</sub>". *Chemistry of Materials* **6**(9): 1542-1548, 1994.
30. Yamato, M.; Matsumoto, D.; Urakami, Y., Watanabe, Y. "Universality of conductance peak in ferroelectric phase transition: Impurity doped BaTiO<sub>3</sub> and (Pb<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>(0.92)(PbTiO<sub>3</sub>)(0.08) single crystals". *Ferroelectrics* **346**(110-113), 2007.
31. Haertling, G.H. "Ferroelectric ceramics: History and technology". *Journal of the American Ceramic Society* **82**(4): 797-818, 1999.

32. Hennings, D.; Klee, M., Waser, R. "Advanced dielectrics - bulk ceramics and thin-films.". *Advanced Materials* **3**(7-8): 334-340, 1991.
33. Okamoto, K.; Nasu, Y.; Okuyama, M., Hamakawa, Y. "Low-threshold-voltage AC thin-films electroluminescent device.". *Japanese Journal of Applied Physics* **20**(1): 215-220, 1981.
34. Chaput, F.; Boilot, J.P., Beauger, A. "Alkoxide hydroxide route to synthesize BaTiO<sub>3</sub>-based powders.". *Journal of the American Ceramic Society* **73**(4): 942-948, 1990.
35. Arlt, G.; Hennings, D., Dewith, G. "Dielectric-properties of fine-grained barium-titanateceramics". *Journal of Applied Physics* **58**(4): 1619-1625, 1985.
36. Chen, W.P.; Shen, Z.J.; Guo, S.S.; Zhu, K.; Qi, J.Q.; Wang, Y., Chan, H.L.W. "A strong correlation of crystal structure and Curie point of barium titanate ceramics with Ba/Ti ratio of precursor composition". *Physica B-Condensed Matter* **403**(4): 660-663, 2008.
37. Lee, J.Y.; Lee, J.H.; Hong, S.H.; Lee, Y.K., Choi, J.Y. "Coating BaTiO<sub>3</sub> nanolayers on spherical Ni powders for multilayer ceramic capacitors". *Advanced Materials* **15**(19): 1655+, 2003.
38. Takagahara, T., Takeda, K. "Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials.". *Physical Review B* **46**(23): 15578-15581, 1992.
39. Takeuchi, T.; Tabuchi, M.; Ado, K.; Honjo, K.; Nakamura, O.; Kageyama, H.; Suyama, Y.; Ohtori, N., Nagasawa, M. "Grain size dependence of dielectric properties of ultrafine BaTiO<sub>3</sub> prepared by a sol-crystal method". *Journal of Materials Science* **32**(15): 4053-4060, 1997.
40. Kang, S.O.; Park, B.H., Kim, Y.I. "Growth mechanism of shape-controlled barium titanate nanostructures through soft chemical reaction". *Crystal Growth & Design* **8**(9): 3180-3186, 2008.
41. Sun, W.A.; Pang, Y.; Li, J.Q., Ao, W.Q. "Particle coarsening II: Growth kinetics of hydrothermal BaTiO<sub>3</sub>". *Chemistry of Materials* **19**(7): 1772-1779, 2007.
42. Kolen'ko, Y.V.; Kovnir, K.A.; Neira, I.S.; Taniguchi, T.; Ishigaki, T.; Watanabe, T.; Sakamoto, N., Yoshimura, M. "A novel, controlled, and high-yield solvothermal drying route to nanosized barium titanate powders". *Journal of Physical Chemistry C* **111**(20): 7306-7318, 2007.
43. Ianculescu, A.; Gartner, M.; Despax, B.; Bley, V.; Lebey, T.; Gavrilă, R., Modreanu, M. "Optical characterization and microstructure of BaTiO<sub>3</sub> thin films obtained by RF-magnetron sputtering". *Applied Surface Science* **253**(1): 344-348, 2006.
44. Meng, J.F.; Huang, Y.B.; Zhang, W.F.; Du, Z.L.; Zhu, Z.Q., Zou, G.T. "Photoluminescence in Nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub>". *Physics Letters A* **205**(1): 72-76, 1995.
45. Shin, J.; Goyal, A.; Jesse, S., Kim, D.H. "Single-crystal-like, c-axis oriented BaTiO<sub>3</sub> thin films with high-performance on flexible metal templates for ferroelectric applications". *Applied Physics Letters* **94**(25): 3, 2009.
46. Pontes, F.M.; Leite, E.R.; Lee, E.J.H.; Longo, E., Varela, J.A. "Dielectric properties and microstructure of SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> multilayer thin films prepared by a chemical route". *Thin Solid Films* **385**(1-2): 260-265, 2001.
47. Ravel, B.S., E. A. Vedrinskii R. I. and Kraizuman, V. . "Local Structure and the Phase Transitions of BaTiO<sub>3</sub>". *Ferroelectrics* **206-207**(407-430), 1998.

48. Zhang, Z.H.; Qi, X.Y., Duan, X.F. "Direct determination of the polarization direction of domains in BaTiO<sub>3</sub> single crystal". *Applied Physics Letters* **89**(24): 3, 2006.
49. Ravel, B.D. "Ferroelectric phase transition in oxides perovskites studied by XAFS". In Washington, University of Washington, 224; 1995.
50. Reaney, I.M.; Wise, P.; Ubic, R.; Breeze, J.; Alford, N.M.; Iddles, D.; Cannell, D., Price, T. "On the temperature coefficient of resonant frequency in microwave dielectrics". *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties* **81**(2): 501-510, 2001.
51. Zheng, H.; de Gyorgyfalva, G.; Quimby, R.; Bagshaw, H.; Ubic, R.; Reaney, I.M., Yarwood, J. "Raman spectroscopy of B-site order-disorder in CaTiO<sub>3</sub>-based microwave ceramics". *Journal of the European Ceramic Society* **23**(14): 2653-2659, 2003.
52. Webster, T.J.; Ergun, C.; Doremus, R.H., Lanford, W.A. "Increased osteoblast adhesion on titanium-coated hydroxylapatite that forms CaTiO<sub>3</sub>". *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **67A**(3): 975-980, 2003.
53. Mizoguchi, H.; Ueda, K.; Orita, M.; Moon, S.C.; Kajihara, K.; Hirano, M., Hosono, H. "Decomposition of water by a CaTiO<sub>3</sub> photocatalyst under UV light irradiation". *Materials Research Bulletin* **37**(15): 2401-2406, 2002.
54. Howard, C.J., Stokes, H.T. "Group-theoretical analysis of octahedral tilting in perovskites". *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **54**(782-789), 1998.
55. Capizzi, M., Frova, A. "Optical gap of strontium titanate (deviation from Urbach tail behavior)". *Physical Review Letters* **25**(18): 1298-&, 1970.
56. Hasegawa, T.; Shirai, M., Tanaka, K. "Localizing nature of photo-excited states in SrTiO<sub>3</sub>". *Journal of Luminescence* **87-9**(1217-1219), 2000.
57. Baskoutas, S., Terzis, A.F. "Size-dependent band gap of colloidal quantum dots". *Journal of Applied Physics* **99**(1): 4, 2006.
58. Harman, G.G. "Electroluminescence from the surface layer of BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> and associated materials.". *Physical Review* **111**(1): 27-33, 1958.
59. Gong, W.H.; Yun, H.; Ning, Y.B.; Greedan, J.E.; Datars, W.R., Stager, C.V. "Oxygen-deficient SrTiO<sub>3-x</sub>, x = 0.28, 0.17, and 0.08 - crystal-growth, crystal-structure, magnetic, and transport-properties.". *Journal of Solid State Chemistry* **90**(2): 320-330, 1991.
60. Suzuki, H.; Bando, H.; Ootuka, Y.; Inoue, I.H.; Yamamoto, T.; Takahashi, K., Nishihara, Y. "Superconductivity in single-crystalline Sr<sub>1-x</sub>LaxTiO<sub>3</sub>". *Journal of the Physical Society of Japan* **65**(6): 1529-1532, 1996.
61. Feng, T. "Anomalous photoelectronic processes in SrTiO<sub>3</sub>". *Physical Review B* **25**(2): 627-642, 1982.
62. Yu, J.; Sun, J.L.; Chu, J.H., Tang, D.Y. "Light-emission properties in nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub>". *Applied Physics Letters* **77**(18): 2807-2809, 2000.
63. Longo, V.M.; de Figueiredo, A.T.; de Lazaro, S.; Gurgel, M.F.; Costa, M.G.S.; Paiva-Santos, C.O.; Varela, J.A.; Longo, E.; Mastelaro, V.R.; De Vicente, F.S.; Hernandez, A.C., Franco, R.W.A. "Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO<sub>3</sub>: An experimental and theoretical approach". *Journal of Applied Physics* **104**(2): 11, 2008.
64. Yang, B.; Townsend, P.D., Fromknecht, R. "Radioluminescence detection of bulk effects in SrTiO<sub>3</sub> induced by surface ion implantation". *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **217**(1): 60-64, 2004.

65. Evans, I.R.; Howard, J.A.K.; Sreckovic, T., Ristic, M.M. "Variable temperature in situ X-ray diffraction study of mechanically activated synthesis of calcium titanate, CaTiO<sub>3</sub>". *Materials Research Bulletin* **38**(7): 1203-1213, 2003.
66. Gao, F.; Zhao, H.L.; Li, X.; Cheng, Y.F.; Zhou, X., Cui, F. "Preparation and electrical properties of yttrium-doped strontium titanate with B-site deficiency". *Journal of Power Sources* **185**(1): 26-31, 2008.
67. Shao, S.F.; Zhang, J.L.; Zhang, Z.; Zheng, P.; Zhao, M.L.; Li, J.C., Wang, C.L. "High piezoelectric properties and domain configuration in BaTiO<sub>3</sub> ceramics obtained through solid-state reaction route (vol 41, 125408, 2008)". *Journal of Physics D-Applied Physics* **42**(18): 1, 2009.
68. Orhan, E.; Varela, J.A.; Zenatti, A.; Gurgel, M.F.C.; Pontes, F.M.; Leite, E.R.; Longo, E.; Pizani, P.S.; Beltran, A., Andres, J. "Room-temperature photoluminescence of BaTiO<sub>3</sub>: Joint experimental and theoretical study". *Physical Review B* **71**(8): 7, 2005.
69. Pontes, F.M.; Pinheiro, C.D.; Longo, E.; Leite, E.R.; de 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>". *Materials Chemistry and Physics* **78**(1): 227-233, 2003.
70. Marozau, I.; Shkabko, A.; Dinescu, G.; Dobeli, M.; Lippert, T.; Logvinovich, D.; Mallepell, M.; Schneider, C.W.; Weidenkaff, A., Wokaun, A. "Pulsed laser deposition and characterization of nitrogen-substituted SrTiO<sub>3</sub> thin films". *Applied Surface Science* **255**(10): 5252-5255, 2009.
71. Nishikawa, H.; Kanai, M., Kawai, T. "Heteroepitaxy of perovskite-type oxides on oxygen-annealed SrTiO<sub>3</sub>(1 0 0) - Important factors for preparation of atomically flat oxide thin films". *Journal of Crystal Growth* **179**(3-4): 467-476, 1997.
72. Croker, D.; Loan, M., Hodnett, B.K. "Kinetics and Mechanisms of the Hydrothermal Crystallization of Calcium Titanate Species". *Crystal Growth & Design* **9**(5): 2207-2213, 2009.
73. Wang, Y.G.; Xu, G.; Yang, L.L.; Ren, Z.H.; Wei, X.; Weng, W.J.; Du, P.Y.; Shen, G., Han, G.R. "Formation of single-crystal SrTiO<sub>3</sub> dendritic nanostructures via a simple hydrothermal method". *Journal of Crystal Growth* **311**(8): 2519-2523, 2009.
74. Lencka, M.M., Riman, R.E. "Thermodynamics of the Hydrothermal Synthesis of Calcium Titanate with Reference to Other Alkaline-Earth Titanates". *Chemistry of Materials* **7**(1): 18-25, 1995.
75. Lencka, M.M., Riman, R.E. "Thermodynamic Modeling of Hydrothermal Synthesis of Ceramic Powders". *Chemistry of Materials* **5**(1): 61-70, 1993.
76. Komarneni, S.; Roy, R., Li, Q.H. "Microwave-Hydrothermal Synthesis of Ceramic Powders". *Materials Research Bulletin* **27**(12): 1393-1405, 1992.
77. Ma, Y.; Vilen, E.; Suib, S.L., Dutta, P.K. "Synthesis of tetragonal BaTiO<sub>3</sub> by microwave heating and conventional heating". *Chemistry of Materials* **9**(12): 3023-3031, 1997.
78. Sun, W.A.; Li, J.Q.; Liu, W., Li, C.H. "Preparation of fine tetragonal barium titanate powder by a microwave-hydrothermal process". *Journal of the American Ceramic Society* **89**(1): 118-123, 2006.
79. Fischer, L.B. "Microwave Dissolution of Geologic Material - Application to Isotope-Dilution Analysis". *Analytical Chemistry* **58**(1): 261-263, 1986.
80. Komarneni, S.; Rajha, R.K., Katsuki, H. "Microwave-hydrothermal processing of titanium dioxide". *Materials Chemistry and Physics* **61**(1): 50-54, 1999.

81. Rao, K.J.; Vaidhyanathan, B.; Ganguli, M., Ramakrishnan, P.A. "Synthesis of inorganic solids using microwaves". *Chemistry of Materials* **11**(4): 882-895, 1999.
82. Godinho, M.; Ribeiro, C.; Longo, E., Leite, E.R. "Influence of microwave heating on the growth of gadolinium-doped cerium oxide nanorods". *Crystal Growth & Design* **8**(2): 384-386, 2008.
83. ["http://images.google.com.br/imgres?imgurl=http://revistaescola.abril.com.br/img/plano-de-aula/ensino-medio/radiacao-1.jpg&imgrefurl=http://revistaescola.abril.com.br/ensino-medio/revele-classe-segredos-provadores-roupa-432160.shtml&usq=\\_\\_o\\_gB4DZ18h\\_wtaluUiVhUdNJsG8=&h=329&w=566&sz=48&hl=pt-BR&start=91&um=1&itbs=1&tbnid=uXayLQ1G-Lr\\_pM:&tbnh=78&tbnw=134&prev=/images%3Fq%3Despectro%2Bde%2Bradio%25C3%25A7%25C3%25A3o%26start%3D80%26um%3D1%26hl%3Dpt-BR%26sa%3DN%26ndsp%3D20%26tbs%3Disch:1"](http://images.google.com.br/imgres?imgurl=http://revistaescola.abril.com.br/img/plano-de-aula/ensino-medio/radiacao-1.jpg&imgrefurl=http://revistaescola.abril.com.br/ensino-medio/revele-classe-segredos-provadores-roupa-432160.shtml&usq=__o_gB4DZ18h_wtaluUiVhUdNJsG8=&h=329&w=566&sz=48&hl=pt-BR&start=91&um=1&itbs=1&tbnid=uXayLQ1G-Lr_pM:&tbnh=78&tbnw=134&prev=/images%3Fq%3Despectro%2Bde%2Bradio%25C3%25A7%25C3%25A3o%26start%3D80%26um%3D1%26hl%3Dpt-BR%26sa%3DN%26ndsp%3D20%26tbs%3Disch:1). In
84. Komarneni, S. "Nanophase materials by hydrothermal, microwave-hydrothermal and microwave-solvothermal methods". *Current Science* **85**(12): 1730-1734, 2003.
85. Herrero, M.A.; Kremsner, J.M., Kappe, C.O. "Nonthermal microwave effects revisited: On the importance of internal temperature monitoring and agitation in microwave chemistry". *Journal of Organic Chemistry* **73**(1): 36-47, 2008.
86. Conner, W.C., Tompsett, G.A. "How could and do microwaves influence chemistry at interfaces?". *Journal of Physical Chemistry B* **112**(7): 2110-2118, 2008.
87. Kappe, C.O. "Controlled microwave heating in modern organic synthesis". *Angewandte Chemie-International Edition* **43**(46): 6250-6284, 2004.
88. Dallinger, D., Kappe, C.O. "Microwave-assisted synthesis in water as solvent". *Chemical Reviews* **107**(6): 2563-2591, 2007.
89. Huang, W., Richert, R. "The physics of heating by time-dependent fields: Microwaves and water revisited". *Journal of Physical Chemistry B* **112**(32): 9909-9913, 2008.
90. Liu, S.F.; Abothu, I.R., Komarneni, S. "Barium titanate ceramics prepared from conventional and microwave hydrothermal powders". *Materials Letters* **38**(5): 344-350, 1999.
91. Newalkar, B.L.; Komarneni, S., Katsuki, H. "Microwave-hydrothermal synthesis and characterization of barium titanate powders". *Materials Research Bulletin* **36**(13-14): 2347-2355, 2001.
92. Kholam, Y.B.; Deshpande, A.S.; Patil, A.J.; Potdar, H.S.; Deshpande, S.B., Date, S.K. "Microwave-hydrothermal synthesis of equi-axed and submicron-sized BaTiO<sub>3</sub> powders". *Materials Chemistry and Physics* **71**(3): 304-308, 2001.
93. Sun, W.A., Li, J.Q. "Microwave-hydrothermal synthesis of tetragonal barium titanate". *Materials Letters* **60**(13-14): 1599-1602, 2006.
94. Volanti, D.P.; Keyson, D.; Cavalcante, L.S.; Simoes, A.Z.; Joya, M.R.; Longo, E.; Varela, J.A.; Pizani, P.S., Souza, A.G. "Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave". *Journal of Alloys and Compounds* **459**(1-2): 537-542, 2008.
95. Milanez, K.D. "Measurement of Photoluminescence". New York, Academic Press, 1982.



96. Longo, V.M. "Estudo teórico e experimental da propriedade fotoluminescente das perovskitas SrTiO<sub>3</sub> e SrZrO<sub>3</sub> com ordem e desordem estrutural". São Carlos, UFSCar, 2008.
97. Pinheiro, C.D. "Estudo mecânico-quântico de compostos com propriedades luminescentes". São Carlos, UFSCar, 2003.
98. Sen, A., Pramanik, P. "A chemical synthetic route for the preparation of fine-grained metal tungstate powders (M = Ca, Co, Ni, Cu, Zn)". *Journal of the European Ceramic Society* **21**(6): 745-750, 2001.
99. Skoog, D.A.; Holler, F.J., Crouch, S.R. "Principles of instrumental analysis". Belmont, CA, Thomson, 2007.
100. Qiu, Y.; Jiang, Y.J.; Tong, G.P., Zhang, J.F. "Dynamic process of self-trapped polaron in photoexcited SrTiO<sub>3</sub>". *Physics Letters A* **372**(16): 2920-2924, 2008.
101. Wright, H.K., Edwards, G.V. "Photoluminescence research progress". New York, Nova Science Publications, Inc., 2008.
102. Grabner, L. "Photoluminescence in SrTiO<sub>3</sub>". *Physical Review* **177**(3): 1315-&, 1969.
103. Leonelli, R., Brebner, J.L. "Time-resolved Spectroscopy of the Visible Emission Band in Strontium-Titanate". *Physical Review B* **33**(12): 8649-8656, 1986.
104. Paris, E.C.; Espinosa, J.W.M.; de Lazaro, S.; Lima, R.C.; Joya, M.R.; Pizani, P.S.; Leite, E.R.; Souza, A.G.; Varela, J.A., Longo, E. "Er<sup>3+</sup> as marker for order-disorder determination in the PbTiO<sub>3</sub> system". *Chemical Physics* **335**(1): 7-14, 2007.
105. Schroder, D.K. "Semiconductor Materials and Device Characterization". New York, John Wiley, 1990.
106. Lima, R.C.; Espinosa, J.W.M.; Gurgel, M.F.C.; Paris, E.C.; Leite, E.R.; Joya, M.R.; Pizani, P.S.; Varela, J.A., Longo, E. "Photoluminescence in disordered sm-doped PbTiO<sub>3</sub>: Experimental and theoretical approach". *Journal of Applied Physics* **100**(3): 2006.
107. Blasse, G. "New luminescent materials". *Chemistry of Materials* **1**(3): 294-301, 2002.
108. Yang, X., Irvine, J.T.S. "(La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)(O<sub>0.95</sub>)Mn<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> as the cathode of solid oxide electrolysis cells for high temperature hydrogen production from steam". *Journal of Materials Chemistry* **18**(20): 2349-2354, 2008.
109. Anicete-Santos, M.; Cavalcante, L.S.; Orhan, E.; Paris, E.C.; Simoes, L.G.P.; Joya, M.R.; Rosa, I.L.V.; de Lucena, P.R.; Santos, M.; Santos-Junior, L.S.; Pizani, P.S.; Leite, E.R.; Varela, J.A., Longo, E. "The role of structural order-disorder for visible intense photoluminescence in the BaZr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> thin films". *Chemical Physics* **316**(1-3): 260-266, 2005.
110. Leite, E.R.; Paris, E.C.; Pontes, F.M.; Paskocimas, C.A.; Longo, E.; Sensato, F.; Pinheiro, C.D.; Varela, J.A.; Pizani, P.S.; Campos, C.E.M., Lanciotti, F. "The origin of photoluminescence in amorphous lead titanate". *Journal of Materials Science* **38**(6): 1175-1178, 2003.
111. Eglitis, R.I.; Kotomin, E.A., Borstel, G. "Quantum chemical modelling of "green" luminescence in ABO(3) perovskites". *European Physical Journal B* **27**(4): 483-486, 2002.
112. Landau, L.D. *Phys. Z. Sowjetunion* **3**(644), 1933.
113. Liang, W.Y. "Excitons". *Physics Education* **5**(4): 226-228, 1970.
114. Vikhnin, V.S.; Eglitis, R.I.; Kapphan, S.E.; Kotomin, E.A., Borstel, G. "A new phase in ferroelectric oxides: The phase of charge transfer vibronic excitons". *Europhysics Letters* **56**(5): 702-708, 2001.

115. Vikhnin, V.S.; Kaplyanskii, A.A.; Kutsenko, A.B.; Liu, G.K.; Beitz, J.V., Kapphan, S.E. "Charge transfer-lattice" clusters induced by charged impurities". *Journal of Luminescence* **94**(775-779), 2001.
116. Vikhnin, V.S., Kapphan, S. "Vibronic charge-transfer excitons: possible nature of the unusual properties of virtual perovskitelike ferroelectrics". *Physics of the Solid State* **40**(5): 834-836, 1998.
117. Meng, J.F.; Rai, B.K.; Katiyar, R.S., Zou, G.T. "Study of visible emission and phase transition in nanocrystalline  $A(1-x)A'xTiO_3$  systems". *Physics Letters A* **229**(4): 254-258, 1997.
118. Zhang, W.F.; Tang, J.W., Ye, J.H. "Photoluminescence and photocatalytic properties of  $SrSnO_3$  perovskite". *Chemical Physics Letters* **418**(1-3): 174-178, 2006.
119. Kan, D.S.; Terashima, T.; Kanda, R.; Masuno, A.; Tanaka, K.; Chu, S.C.; Kan, H.; Ishizumi, A.; Kanemitsu, Y.; Shimakawa, Y., Takano, M. "Blue-light emission at room temperature from  $Ar^+$ -irradiated  $SrTiO_3$ ". *Nature Materials* **4**(11): 816-819, 2005.
120. Leite, E.R.; Pontes, F.M.; Paris, E.C.; Paskocimas, C.A.; Lee, E.J.H.; Longo, E.; Pizani, P.S.; Varela, J.A., Mastelaro, V. "Amorphous lead titanate: a new wide-band gap semiconductor with photoluminescence at room temperature". *Advanced Materials for Optics and Electronics* **10**(6): 235-240, 2000.
121. Pizani, P.S.; Leite, E.R.; Pontes, F.M.; Paris, E.C.; Rangel, J.H.; Lee, E.J.H.; Longo, E.; Delega, P., Varela, J.A. "Photoluminescence of disordered ABO(3) perovskites". *Applied Physics Letters* **77**(6): 824-826, 2000.
122. Leite, E.R.; Santos, L.P.S.; Carreno, N.L.V.; Longo, E.; Paskocimas, C.A.; Varela, J.A.; Lanciotti, F.; Campos, C.E.M., Pizani, P.S. "Photoluminescence of nanostructured  $PbTiO_3$  processed by high-energy mechanical milling". *Applied Physics Letters* **78**(15): 2148-2150, 2001.
123. Orhan, E.; Pontes, F.M.; Santos, M.A.; Leite, E.R.; Beltran, A.; Andres, J.; Boschi, T.M.; Pizani, P.S.; Varela, J.A.; Taft, C.A., Longo, E. "Combined experimental and theoretical study to understand the photoluminescence of  $Sr_{1-x}TiO_{3-x}$ ". *Journal of Physical Chemistry B* **108**(26): 9221-9227, 2004.
124. Liu, L.F.; Ning, T.Y.; Ren, Y.; Sun, Z.H.; Wang, F.F.; Zhou, W.Y.; Xie, S.S.; Song, L.; Luo, S.D.; Liu, D.; Shen, J.; Ma, W., Zhou, Y. "Synthesis, characterization, photoluminescence and ferroelectric properties of  $PbTiO_3$  nanotube arrays". *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials* **149**(1): 41-46, 2008.
125. Anicete-Santos, M.; Silva, M.S.; Orhan, E.; Goes, M.S.; Zaghete, M.A.; Paiva-Santos, C.O.; Pizani, P.S.; Cilense, M.; Varela, J.A., Longo, E. "Contribution of structural order-disorder to the room-temperature photoluminescence of lead zirconate titanate powders". *Journal of Luminescence* **127**(2): 689-695, 2007.
126. 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". *Physical Review B* **56**(4): 1809-1819, 1997.
127. Roothaan, C.C.J. "New developments in molecular orbital theory.". *Reviews of Modern Physics* **23**(2): 69-89, 1951.
128. LEVINE, I.N. "Quantum chemistry". Prentice Hall, 1991.
129. Kohn, W. "Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals". *Reviews of Modern Physics* **71**(5): 1253-1266, 1999.
130. Hohenberg, P., Kohn, W. "Inhomogeneous electron gas.". *Physical Review B* **136**(3B): B864-&, 1964.

131. Lee, C.T.; Yang, W.T., Parr, R.G. "Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density.". *Physical Review B* **37**(2): 785-789, 1988.
132. Becke, A.D. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior.". *Physical Review A* **38**(6): 3098-3100, 1988.
133. Becke, A.D. "Density-functional thermochemistry .3. The role of exact exchange.". *Journal of Chemical Physics* **98**(7): 5648-5652, 1993.
134. Perdew, J.P. "Density-functional approximation for the correlation-energy of the inhomogeneous electron-gas.". *Physical Review B* **33**(12): 8822-8824, 1986.
135. Vosko, S.H.; Wilk, L., Nusair, M. "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin-density calculations - A critical analysis.". *Canadian Journal of Physics* **58**(8): 1200-1211, 1980.
136. Walton, R.I. "Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials". *Chemical Society Reviews* **31**(4): 230-238, 2002.
137. Wilson, G.J.; Matijasevich, A.S.; Mitchell, D.R.G.; Schulz, J.C., Will, G.D. "Modification of TiO<sub>2</sub> for enhanced surface properties: Finite Ostwald ripening by a microwave hydrothermal process". *Langmuir* **22**(5): 2016-2027, 2006.
138. Rietveld, H.M. "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.". *Journal of Applied Crystallography* **2**(65-&), 1969.
139. Finger, L.W.; Cox, D.E., Jephcoat, A.P. "A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence.". *Journal of Applied Crystallography* **27**(892-900), 1994.
140. Moreira, M.L.; Pianaro, S.A.; Andrade, A.V.C., Zara, A.J. "Crystal phase analysis of SnO<sub>2</sub>-based varistor ceramic using the Rietveld method". *Materials Characterization* **57**(3): 193-198, 2006.
141. E. Smith, G.D. "Modern Raman Spectroscopy; A practical Approach". West Sussex, John Wiley & Sons, Ltd., 2005.
142. Asokan, K.; Jan, J.C.; Chiou, J.W.; Pong, W.F.; Tsai, M.H.; Chang, Y.K.; Chen, Y.Y.; Hsieh, H.H.; Lin, H.J.; Yang, Y.W.; Lai, L.J., Lin, I.N. "The electronic structure of Ba<sub>1-x</sub>CaxTiO<sub>3</sub> probed by X-ray absorption spectroscopy". *Journal of Solid State Chemistry* **177**(8): 2639-2643, 2004.
143. Jan, J.C.; Kumar, K.P.K.; Chiou, J.W.; Tsai, H.M.; Shih, H.L.; Hsueh, H.C.; Ray, S.C.; Asokan, K.; Pong, W.F.; Tsai, M.H.; Kuo, S.Y., Hsieh, W.F. "Effect of the Ca content on the electronic structure of Pb<sub>1-x</sub>CaxTiO<sub>3</sub> perovskites". *Applied Physics Letters* **83**(16): 3311-3313, 2003.
144. Wood, D.L., Tauc, J. "Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors". *Physical Review B* **5**(8): 3144-&, 1972.
145. Dovesi, V.R.S.; Roetti, C.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C.M.; Pascale, F.; Civalleri, B.; Doll, K.; Harrison, N.M.; Bush, I.J.; D'Arco, P.H., Liunell, M. "CRSYTAL06 user's manual". In Torino, University of Torino, 2006.
146. Muscat, J.; Wander, A., Harrison, N.M. "On the prediction of band gaps from hybrid functional theory". *Chemical Physics Letters* **342**(3-4): 397-401, 2001.
147. <http://www.crystal.unito.it/Basis;Sets/Ptable.html>. In
148. Kokalj, A. "XCrySDen - a new program for displaying crystalline structures and electron densities". *Journal of Molecular Graphics & Modelling* **17**(3-4): 176-+, 1999.
149. Sun, W.A.; Li, C.H.; Li, J.Q., Liu, W. "Microwave-hydrothermal synthesis of tetragonal BaTiO<sub>3</sub> under various conditions". *Materials Chemistry and Physics* **97**(2-3): 481-487, 2006.

150. Gabriel, C.; Gabriel, S.; Grant, E.H.; Halstead, B.S.J., Mingos, D.M.P. "Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating". *Chemical Society Reviews* **27**(3): 213-223, 1998.
151. Neas, E.D.C., M. J. . "In Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice". Washington, DC, American Chemical Society, 1988.
152. Lee, S.K.; Park, T.J.; Choi, G.J.; Koo, K.K., Kim, S.W. "Effects of KOH/BaTi and Ba/Ti ratios on synthesis of BaTiO<sub>3</sub> powder by coprecipitation/hydrothermal reaction". *Materials Chemistry and Physics* **82**(3): 742-749, 2003.
153. Matsui, K.; Noguchi, T.; Islam, N.M.; Hakuta, Y., Hayashi, H. "Rapid synthesis of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles in supercritical water by continuous hydrothermal flow reaction system". *Journal of Crystal Growth* **310**(10): 2584-2589, 2008.
154. Maxim, F.; Ferreira, P.; Vilarinho, P.M., Reaney, I. "Hydrothermal synthesis and crystal growth studies of BaTiO<sub>3</sub> using Ti nanotube precursors". *Crystal Growth & Design* **8**(9): 3309-3315, 2008.
155. Patil, S.K.; Shah, N.; Blum, F.D., Rahaman, M.N. "Fourier transform infrared analysis of hydroxyl content of hydrothermally processed heteroepitaxial barium titanate films". *Journal of Materials Research* **20**(12): 3312-3319, 2005.
156. Albrecht, R. "The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry". *Angewandte Chemie International Edition in English* **24**(12): 1026-1040, 1985.
157. Komarneni, S.; Li, Q.; Stefansson, K.M., Roy, R. "Microwave-hydrothermal processing for synthesis of electroceramic powders.". *Journal of Materials Research* **8**(12): 3176-3183, 1993.
158. G. Wulff, Z.K. *Mineral* **34**(449-530), 1901.
159. M. Wortis. "Chemistry and Physics of Solid Surfaces ". Berlin, Springer-Verlag, 1988.
160. Cölfen, H. "Biom mineralization: From Paleontology to Materials Science". Santiago, Editorial Universitaria, Universidad de Chile, 2007.
161. Cölfen, H., Antonietti, M. "Mesocrystals and Nonclassical Crystallization". Chichester, England, Wiley-VCH, 2008.
162. Mullin, J.W. "Crystallization". Oxford, Butterworth-Heinemann, 1997.
163. Banfield, J.F.; Welch, S.A.; Zhang, H.Z.; Ebert, T.T., Penn, R.L. "Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biom mineralization products". *Science* **289**(5480): 751-754, 2000.
164. Penn, R.L., Banfield, J.F. "Imperfect oriented attachment: Dislocation generation in defect-free nanocrystals". *Science* **281**(5379): 969-971, 1998.
165. Alfredsson, M.; Cora, F.; Dobson, D.P.; Davy, J.; Brodholt, J.P.; Parker, S.C., Price, G.D. "Dopant control over the crystal morphology of ceramic materials". *Surface Science* **601**(21): 4793-4800, 2007.
166. Parviz, B.A.; Ryan, D., Whitesides, G.M. "Using self-assembly for the fabrication of nano-scale electronic and photonic devices". *Ieee Transactions on Advanced Packaging* **26**(3): 233-241, 2003.
167. Chester, R.; Jones, F.; Loan, M.; Oliveira, A., Richmond, W.R. "The dissolution behaviour of titanium oxide phases in synthetic Bayer liquors at 90 degrees C". *Hydrometallurgy* **96**(3): 215-222, 2009.
168. Lopez, M.D.B.; Fournalis, G.; Rand, B., Riley, F.L. "Characterization of barium titanate powders: Barium carbonate identification". *Journal of the American Ceramic Society* **82**(7): 1777-1786, 1999.
169. Lu, S.W.; Lee, B.I., Mann, L.A. "Carbonation of barium titanate powders studied by FT-IR technique". *Materials Letters* **43**(3): 102-105, 2000.

170. Karlsson, M.; Matic, A.; Berastegui, P., Borjesson, L. "Vibrational properties of proton conducting double perovskites". *Solid State Ionics* **176**(39-40): 2971-2974, 2005.
171. Grone, A.; Wohlecke, M.; Kapphan, S., Waser, R. "High-resolution IR absorption-spectroscopy of the OH stretch modes in SrTiO<sub>3</sub>-Fe.". *Ferroelectrics* **107**(97-102), 1990.
172. Stefov, V.; Cahil, A.; Soptrajanov, B.; Najdoski, M.; Spirovski, F.; Engelen, B.; Lutz, H.D., Koleva, V. "Infrared and Raman spectra of magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite) and its isomorphous analogues. VII: Spectra of protiated and partially deuterated hexagonal magnesium caesium phosphate hexahydrate". *Journal of Molecular Structure* **924-26**(100-106), 2009.
173. M. Yoshikawa and N. Nagai. "Handbook of Vibrational Spectroscopy". New York, John Wiley & Sons, Inc., 2001.
174. M.S. Dresselhaus, G.D., M.A. Pimenta and P.C. Eklund,. "Analytical Applications of Raman Spectroscopy". Oxford,, Blackwell Science, 1999.
175. Shiratori, Y.; Pithan, C.; Dornseiffer, J., Waser, R. "Raman scattering studies on nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> - Part I - isolated particles and aggregates". *Journal of Raman Spectroscopy* **38**(10): 1288-1299, 2007.
176. Scalabrin, A.; Chaves, A.S.; Shim, D.S., Porto, S.P.S. "TEMPERATURE-DEPENDENCE OF A1 AND E OPTICAL PHONONS IN BaTiO<sub>3</sub>". *Physica Status Solidi B-Basic Research* **79**(2): 731-742, 1977.
177. Scalabrin, A.; Porto, S.P.S.; Vargas, H.; Lima, C.A.S., Miranda, L.C.M. "Temperature-dependence of broad A<sub>1</sub>(TO) phonon Raman linewidth in BaTiO<sub>3</sub>". *Solid State Communications* **24**(4): 291-294, 1977.
178. Pontes, F.M.; Escote, M.T.; Escudeiro, C.C.; Leite, E.R.; Longo, E.; Chiquito, A.J.; Pizani, P.S., Varela, J.A. "Characterization of BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> thin films obtained by a soft chemical spin-coating technique". *Journal of Applied Physics* **96**(8): 4386-4391, 2004.
179. Shiratori, Y.; Pithan, C.; Dornseiffer, J., Waser, R. "Raman scattering studies on nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> - Part II - consolidated polycrystalline ceramics". *Journal of Raman Spectroscopy* **38**(10): 1300-1306, 2007.
180. Joshi, U.A.; Yoon, S.H.; Baik, S.G., Lee, J.S. "Surfactant-free hydrothermal synthesis of highly tetragonal barium titanate nanowires: A structural investigation". *Journal of Physical Chemistry B* **110**(25): 12249-12256, 2006.
181. Busca, G.; Buscaglia, V.; Leoni, M., Nanni, P. "Solid-state and surface spectroscopic characterization of BaTiO<sub>3</sub> fine powders.". *Chemistry of Materials* **6**(7): 955-961, 1994.
182. Hayashi, T.; Oji, N., Maiwa, H. "Film thickness dependence of dielectric-properties of BaTiO<sub>3</sub> thin-films prepared by sol-gel method.". *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **33**(9B): 5277-5280, 1994.
183. Kumar, S.; Messing, G.L., White, W.B. "Metal-organic resin derived barium-titanate . 1. Formation of barium-titanate oxycarbonate intermediate.". *Journal of the American Ceramic Society* **76**(3): 617-624, 1993.
184. Munch, W.; Kreuer, K.D.; Seifertli, G., Majer, J. "A quantum molecular dynamics study of proton diffusion in SrTiO<sub>3</sub> and CaTiO<sub>3</sub>". *Solid State Ionics* **125**(1-4): 39-45, 1999.
185. Pascale, F.; Zicovich-Wilson, C.M.; Gejo, F.L.; Civalleri, B.; Orlando, R., Dovesi, R. "The calculation of the vibrational frequencies of crystalline

- compounds and its implementation in the CRYSTAL code". *Journal of Computational Chemistry* **25**(6): 888-897, 2004.
186. Zicovich-Wilson, C.M.; Pascale, F.; Roetti, C.; Saunders, V.R.; Orlando, R., Dovesi, R. "Calculation of the vibration frequencies of alpha-quartz: The effect of Hamiltonian and basis set". *Journal of Computational Chemistry* **25**(15): 1873-1881, 2004.
187. Sato-Berru, R.Y.; Mejia-Urriarte, E.V.; Frausto-Reyes, C.; Villagran-Muniz, M.; Murrieta, H., Saniger, J.M. "Application of principal component analysis and Raman spectroscopy in the analysis of polycrystalline BaTiO<sub>3</sub> at high pressure". *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **66**(3): 557-560, 2007.
188. Rabuffetti, F.A.; Kim, H.S.; Enterkin, J.A.; Wang, Y.M.; Lanier, C.H.; Marks, L.D.; Poepelmeier, K.R., Stair, P.C. "Synthesis-dependent first-order Raman scattering in SrTiO<sub>3</sub> nanocubes at room temperature". *Chemistry of Materials* **20**(17): 5628-5635, 2008.
189. Gupta, S., Katiyar, R.S. "Temperature-dependent structural characterization of sol-gel deposited strontium titanate (SrTiO<sub>3</sub>) thin films using Raman spectroscopy". *Journal of Raman Spectroscopy* **32**(10): 885-891, 2001.
190. Ranson, P.; Ouillon, R.; Pinan-Lucarre, J.P.; Pruzan, P.; Mishra, S.K.; Ranjan, R., Pandey, D. "The various phases of the system Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> - A Raman scattering study". *Journal of Raman Spectroscopy* **36**(9): 898-911, 2005.
191. Petzelt, J.; Ostapchuk, T.; Gregora, I.; Rychetsky, I.; Hoffmann-Eifert, S.; Pronin, A.V.; Yuzyuk, Y.; Gorshunov, B.P.; Kamba, S.; Bovtun, V.; Pokorný, J.; Savinov, M.; Porokhonsky, V.; Rafaja, D.; Vanek, P.; Almeida, A.; Chaves, M.R.; Volkov, A.A.; Dressel, M., Waser, R. "Dielectric, infrared, and Raman response of undoped SrTiO<sub>3</sub> ceramics: Evidence of polar grain boundaries". *Physical Review B* **64**(18): 10, 2001.
192. Toulouse, J.; Diantonio, P.; Vugmeister, B.E.; Wang, X.M., Knauss, L.A. "Precursor effects and ferroelectric macroregions in KTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> and K<sub>1-y</sub>Li<sub>y</sub>TaO<sub>3</sub>". *Physical Review Letters* **68**(2): 232-235, 1992.
193. Banerjee, S.; Kim, D.I.; Robinson, R.D.; Herman, I.P.; Mao, Y.B., Wong, S.S. "Observation of Fano asymmetry in Raman spectra of SrTiO<sub>3</sub> and Ca<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> perovskite nanocubes". *Applied Physics Letters* **89**(22): 3, 2006.
194. Uwe, H.; Lyons, K.B.; Carter, H.L., Fleury, P.A. "Ferroelectric microregions and Raman-scattering in KTaO<sub>3</sub>". *Physical Review B* **33**(9): 6436-6440, 1986.
195. Lee, C.T.; Zhang, M.S.; Yin, Z., Zhu, W. "Structural and vibrational properties of Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> nanoparticles". *Journal of Materials Science* **40**(5): 1277-1279, 2005.
196. Hirata, T.; Ishioka, K., Kitajima, M. "Vibrational spectroscopy and x-ray diffraction of Perovskite compounds Sr(1-x)M(x)TiO<sub>3</sub> (M=Ca,Mg; 0<=x<=1)". *Journal of Solid State Chemistry* **124**(2): 353-359, 1996.
197. Malibert, C.; Dkhil, B.; Kiat, J.M.; Durand, D.; Berar, J.F., SpasojevicdeBire, A. "Order and disorder in the relaxor ferroelectric perovskite PbSc<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub> (PSN): comparison with simple perovskites BaTiO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub>". *Journal of Physics-Condensed Matter* **9**(35): 7485-7500, 1997.
198. Zheng, H.; Reaney, I.M.; de Gyorgyalva, G.; Uvic, R.; Yarwood, J.; Seabra, M.P., Ferreira, V.M. "Raman spectroscopy of CaTiO<sub>3</sub>-based perovskite solid solutions". *Journal of Materials Research* **19**(2): 488-495, 2004.
199. Duran, P.; Gutierrez, D.; Tartaj, J.; Banares, M.A., Moure, C. "On the formation of an oxycarbonate intermediate phase in the synthesis of BaTiO<sub>3</sub> from (Ba,Ti)-

- polymeric organic precursors". *Journal of the European Ceramic Society* **22**(6): 797-807, 2002.
200. Zelezny, V.; Cockayne, E.; Petzelt, J.; Limonov, M.F.; Usvyat, D.E.; Lemanov, V.V., Volkov, A.A. "Temperature dependence of infrared-active phonons in CaTiO<sub>3</sub>: A combined spectroscopic and first-principles study". *Physical Review B* **66**(22): 2002.
201. Li, Y.; Qin, S., Seifert, F. "Phase transitions in A-site substituted perovskite compounds: The (Ca<sub>1-2x</sub>NaxLax)TiO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.5) solid solution". *Journal of Solid State Chemistry* **180**(3): 824-833, 2007.
202. Marques, V.S.; Cavalcante, L.S.; Sczancoski, J.C.; Volanti, D.P.; Espinosa, J.W.M.; Joya, M.R.; Santos, M.; Pizani, P.S.; Varela, J.A., Longo, E. "Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of CaTiO<sub>3</sub> powders". *Solid State Sciences* **10**(8): 1056-1061, 2008.
203. Balachandran, U., Eror, N.G. "Laser-Induced Raman-Scattering in Calcium Titanate". *Solid State Communications* **44**(6): 815-818, 1982.
204. Sayers, D.E.; Stern, E.A., Lytle, F.W. "New technique for investigating noncrystalline structures - Fourier analysis of extended X-ray - absorption fine structure.". *Physical Review Letters* **27**(18): 1204-&, 1971.
205. Sayers, D.E.; Stern, E.A., Lytle, F.W. "New determination of amorphous germanium structure using X-ray absorption spectroscopy.". *Bulletin of the American Physical Society* **16**(3): 302-&, 1971.
206. Wong, J. "Extended X-ray absorption fine-structure - A modern structural tool in materials science.". *Materials Science and Engineering* **80**(2): 107-128, 1986.
207. NEVES., P.P. "Caracterização estrutural de cerâmicas Ferroeletricas Pb<sub>1-x</sub>LaxTiO<sub>3</sub> e Pb<sub>1-x</sub>BaxZr<sub>0.65</sub>TiO<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> por espectroscopia de absorção de Raios-X e Difração de Raios-X". In Física, vol São Carlos, USP-IFSC, Universidade de São Paulo, 106; 2006.
208. Rumpf, H.; Modrow, H.; Hormes, J.; Glasel, H.J.; Hartmann, E.; Erdem, E.; Bottcher, R., Hallmeier, K.H. "Preparation of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> characterized by in situ X-ray absorption spectroscopy". *Journal of Physical Chemistry B* **105**(17): 3415-3421, 2001.
209. Ribeiro, C.; Vila, C.; Stroppa, D.B.; Mastelaro, V.R.; Bettini, J.; Longo, E., Leite, E.R. "Anisotropic growth of oxide nanocrystals: Insights into the rutile TiO<sub>2</sub> phase". *Journal of Physical Chemistry C* **111**(16): 5871-5875, 2007.
210. Ravel, B.; Bouldin, C.E.; Renevier, H.; Hodeau, J.L., Berar, J.F. "X-ray-absorption edge separation using diffraction anomalous fine structure". *Physical Review B* **60**(2): 778-785, 1999.
211. Vedrinskii, R.V.; Kraizman, V.L.; Novakovich, A.A.; Demekhin, P.V., Urazhdin, S.V. "Pre-edge fine structure of the 3d atom K x-ray absorption spectra and quantitative atomic structure determinations for ferroelectric perovskite structure crystals". *Journal of Physics-Condensed Matter* **10**(42): 9561-9580, 1998.
212. Ravel, B.D. "Ferroelectric Phase Transitions in Oxide Perovskites Studed by XANES". In Physics, vol Dr. Washington, Washington, 207; 1997.
213. Balashev, K.P. "Jan-teller effect in the lower electron-excited state of ligand-field of hexahalide platinum(IV)complexes.". *Koordinatsionnaya Khimiya* **15**(1): 116-121, 1989.
214. Krayzman, V.; Levin, I.; Woicik, J.C.; Yoder, D., Fischer, D.A. "Effects of local atomic order on the pre-edge structure in the TiK x-ray absorption spectra of perovskite CaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>". *Physical Review B* **74**(22): 2006.

215. Michalowicz, A., Noinvelli, V. "In Galled 2.0 Code". Lure, Orsay, 1992.
216. Ohtomo, A.; Muller, D.A.; Grazul, J.L., Hwang, H.Y. "Artificial charge-modulation in atomic-scale perovskite titanate superlattices". *Nature* **419**(6905): 378-380, 2002.
217. Tenne, D.A.; Bruchhausen, A.; Lanzillotti-Kimura, N.D.; Fainstein, A.; Katiyar, R.S.; Cantarero, A.; Soukiassian, A.; Vaithyanathan, V.; Haeni, J.H.; Tian, W.; Schlom, D.G.; Choi, K.J.; Kim, D.M.; Eom, C.B.; Sun, H.P.; Pan, X.Q.; Li, Y.L.; Chen, L.Q.; Jia, Q.X.; Nakhmanson, S.M.; Rabe, K.M., Xi, X.X. "Probing nanoscale ferroelectricity by ultraviolet Raman spectroscopy". *Science* **313**(5793): 1614-1616, 2006.
218. Eisberg, R., Resnick, R. "Física Quântica". Rio de Janeiro, Editora Campus, 2001.
219. Moreira, M.L.; Paris, E.C.; do Nascimento, G.S.; Longo, V.M.; Sambrano, J.R.; Mastelaro, V.R.; Bernardi, M.I.B.; Andres, J.; Varela, J.A., Longo, E. "Structural and optical properties of CaTiO<sub>3</sub> perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight". *Acta Materialia* **57**(17): 5174-5185, 2009.
220. Kitai, A. "Luminescent Materials and Applications". 2008.
221. Gfroerer, T.H. "Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces". Chichester, John Wiley & Sons Ltd., 2000.