

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

**“ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DE PÓS E FILMES
FINOS DE $MgTiO_3$ OBTIDOS PELO MÉTODO DOS PRECURSORES
POLIMÉRICOS”**

Elídia Aparecida Vetter Ferri*

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

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo

*** Bolsista CNPq**

São Carlos - SP

2011

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

F388ep

Ferri, Elídia Aparecida Vetter.

Estudo das propriedades fotoluminescentes de pós e filmes finos de $MgTiO_3$ obtidos pelo método dos precursores poliméricos / Elídia Aparecida Vetter Ferri. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

84 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Química inorgânica. 2. Fotoluminescência. 3. Titanato de magnésio. 4. Filmes finos. 5. Método dos precursores poliméricos. I. Título.

CDD: 546 (20^a)

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

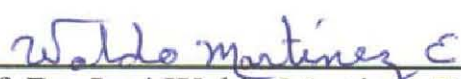
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado da candidata **Elidia Aparecida Vetter Ferri**, realizada em 07 de fevereiro de 2011:*



Prof. Dr. Elson Longo da Silva



Profa. Dra. Ieda Lucia Viana Rosa



Prof. Dr. José Waldo Martínez Espinosa



Prof. Dr. Máximo Siu Li



Prof. Dr. Mario Cilense

Aos meus pais Érico e Maria,

À minha irmã Flávia

Pelo apoio incondicional.

Dedico.

“Não basta ensinar ao homem uma especialidade, porque se tornará assim uma máquina utilizável e não uma personalidade. É necessário que adquira um sentimento, senso prático daquilo que vale a pena ser empreendido, daquilo que é belo, do que é moralmente correto.”

Albert Einstein

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Elson Longo por seu constante bom humor, por partilhar sempre seus conhecimentos, por seu incentivo e por sua humildade fascinante;

Aos prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani por ter disponibilizado o equipamento e ao prof. Dr. José W. M. Espinosa pelas medidas de micro-Raman;

Ao prof. Dr. Maximo Siu Li da USP pelas medidas de fotoluminescência.

Ao prof. Dr. Walmor R. Mastelaro da USP pelas medidas de XANES;

Ao prof. Dr. Ernesto Pereira e ao Roberto de Matos pelas imagens de AFM;

À querida Valéria Longo pela paciência, dedicação e amizade durante os ensinamentos em cálculos teóricos.

Ao Mário Lúcio Moreira pela amizade, por sua ajuda e valiosas discussões e ensinamentos.

A Elaine Cristina Paris pela grande contribuição neste trabalho, apoio e amizade durante estes anos.

Ao Laécio S. Cavalcante pela colaboração e discussões produtivas.

Aos professores das disciplinas que cursei e àqueles que me auxiliaram com uma palavra, um ensinamento ou até mesmo um bom dia bem dado num daqueles dias desanimadores que todos os pós-graduandos certamente têm;

Aos meus amigos de laboratório, os quais eu nem posso citar, sem os quais minha passagem por aqui não teria sido a mesma, nem tão alegre, nem tão proveitosa, nem tão especial. Pelas conversas, pelos desabafos, pelas trocas de conhecimentos e informações;

As minhas queridas amigas e companheiras Gabriela S. do Nascimento Libanori, Tatiana Martelli Mazzo, Leilane Roberta Macário, Rafaela da Silveira André, Yuri B. de Santana e Cristiane Ratmann pela amizade, pelas conversas e momentos agradáveis;

A minha querida amiga Suely... por todo o seu apoio, carinho, palavras e conselhos durante estes anos de amizade! Sou muito grata a tudo o que fez e o que tem feito por mim!

Sou muito grata a Daniela, Priscila, Ismael, Rorivaldo, Adriana, Madalena, Ricardo e ao Rodolfo pelo suporte técnico e administrativo durante todo este tempo de trabalho.

Aos meus pais sempre... pela vida, pelo apoio desde financeiro até pela formação religiosa e base familiar que eu possuo hoje, sem eles eu não seria o que sou, e certamente os méritos dos títulos que tenho são deles, que não tiveram as mesmas oportunidades que eu, mas souberam como ninguém oferecê-las da maneira mais honesta e carinhosa aos filhos com a única coisa que podiam nos dar: O estudo!

À minha irmã Flávia por sempre ceder seus ouvidos às minhas reclamações todas as vezes que precisei e por erguer o meu astral e me apoiar com o maior carinho do mundo;

À Deus, em especial, e grandemente... em cada erro e em cada acerto foi SUA mão poderosa que me guiou, e foi nas dificuldades em que senti mais nítida a SUA força...

A todos os funcionários do departamento de química que colaboraram de maneira direta ou indireta para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida e aos demais órgãos de fomento pelo apoio financeiro.

A todos, muito obrigada por fazer este sonho possível!

Abreviações

ABO₃ – Representação da estequiometria geral dos compostos do tipo perovskitas.

FL – Fotoluminescência.

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

Mg – Magnésio.

Ti – Titânio.

(a, b e c) - parâmetros de rede.

(x, y e z) - posições atômicas.

MPP – Método dos Precursores Poliméricos.

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.

MTO – Titanato de Magnésio.

AC – Ácido cítrico.

EG – Etilenoglicol.

R3 – Grupo espacial para a rede romboedral do titanato de magnésio.

nm – abreviação para dimensões nanométricas 10⁻⁹ do metro.

eV – Abreviação para elétron-volt.

[TiO₅] e [TiO₆] – clusters complexos.

Rpm – Rotações por minuto.

UV-visível – Ultravioleta e visível.

DRX – Difração de raios X.

λ – Comprimento de onda.

Å – “Angstrom”, unidade de medida que corresponde a 10⁻¹⁰ metros.

K_{α1} – Linha de difração correspondente a emissão de raios x da camada K do átomo de cobre.

JCPDS-ICDD – Comitê *Stander* do Encontro da Comunidade de Difração em Pós.

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

MEV-FEG – Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo.

MR – Microscopia de Micro-Raman.

E_g – Energia do *gap* óptico.

K, L₁, L₂, e L₃ – Camadas eletrônicas envolvidas nos processos de absorção próximo a borda dos elementos estudados.

AFM – *Atomic Force Microscopy* (Microscopia de força atômica).

Índice de Tabelas

TABELA 3.1 - Reagentes utilizados na síntese da resina de MTO.....	21
TABELA 5.1 - Parâmetros utilizados e refinados pelo método de <i>Rietveld</i> para amostras de MTO.....	36
TABELA 5.2 - Coeficientes de confiabilidade dos refinamentos para as amostras de MTO.....	37
TABELA 5.3 - Ângulo entre os clusters adjacentes de MgO_6 e TiO_6 obtidos pelo método de refinamento de estrutura de <i>Rietveld</i>	39
TABELA 5.4 - Posição dos modos Raman analisados dos pós de MTO obtidos pelo MPP em comparação com os modos reportados na literatura.....	42
TABELA 5.5 - Posições, áreas e intensidades do pico A1 para as amostras de MTO cristalinas.....	46
TABELA 5.6 - Valores de <i>gap</i> ótico para os pós de MTO tratados termicamente de 400 a 1300°C.....	49
TABELA 5.7 - Parâmetros ajustados dos cinco picos Gaussianos.....	51
TABELA 5.8 - Parâmetros dos ajustes dos picos de FL Gaussianos obtidos para uma linha de excitação de 350,7 nm.....	64

Índice de Figuras

FIGURA 1.1 - Representação esquemática de uma estrutura perovskita cúbica ideal.....	2
FIGURA 1.2 - Estrutura do tipo ilmenita do FeTiO_3	3
FIGURA 1.3 - Reações envolvidas no método dos precursores poliméricos.....	7
FIGURA 1.4 - Exemplo de estruturas: (a) ordenada e (b) desordenada de SiO_2	14
FIGURA 1.5 - Ordem estrutural (a) à curta, (b) média e (c) longa distância nos titanatos.	15
FIGURA 1.6 - Representação da estrutura dos clusters TiO_6 e TiO_5	16
FIGURA 1.7 - Diagrama esquemático das possíveis transições dentre níveis energéticos durante a excitação e decaimento fotoluminescente.....	18
FIGURA 3.1 - Fluxograma da síntese da solução precursora de citrato de titânio.....	22
FIGURA 3.2 - Fluxograma da síntese da solução precursora de MTO.....	23
FIGURA 5.1 - Curvas de TGA-DTA referente ao precursor amorfo de MTO (“puff”) calcinado a 350°C durante 2 horas.....	33
FIGURA 5.2 - (a) Difratoograma de raios X para os pós de MTO obtidos pelo método dos precursores poliméricos tratados termicamente de 400 a 700°C ; (b) de 750 a 1000°C e (c) de 1050 a 1300°C	34
FIGURA 5.3 - Representação esquemática da célula unitária do MTO de estrutura romboedral.....	37
FIGURA 5.4 - Representação da cela unitária do MTO romboedral com o ângulo α descritos na Tabela 4.....	39
FIGURA 5.5 - (a) Espectros de MR para os pós de MTO obtidos pelo método dos precursores poliméricos tratados termicamente de 400 a 700°C ; (b) de 750 a 1000°C e (c) de 800 a 1300°C	41
FIGURA 5.6 - (a) Espectro de XANES dos pós de MTO calcinados em 450 , 500 , 550 e 700°C (b) Espectro de XANES na linha da pré-borda do Ti na faixa de 4965 eV até 4975 eV. O <i>inset</i> ilustra a área do pico da pré-borda em função da temperatura de tratamento térmico.....	43

FIGURA 5.7 - (a) Área calculada pela integração do espectro de XANES para os pós de MTO tratados em 450, 500, 550 e 700°C e (b) Resultado da integração do espectro de XANES em porcentagem de clusters de $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$. Os <i>insets</i> ilustram os clusters octaedrais distorcidos $[\text{TiO}_6]$ - $[\text{TiO}_6]$ para o MTO ordenado e $[\text{TiO}_5.V_o^z]$ - $[\text{TiO}_6]$ para o MTO com ordem-desordem estrutural.....	45
FIGURA 5.8 - (a) Espectro de XANES na faixa de 4960 até 5100 eV dos pós de MTO tratados termicamente em 800, 900, 1100 e 1150. (b) Espectro de XANES na linha da pré-borda do Ti na faixa de 4965 até 4975 eV.....	46
FIGURA 5.9 - Espectros de absorção óptica em função da energia do fóton para o MTO desordenado e ordenado.....	48
FIGURA 5.10 - Espectros de FL dos pós de MTO tratados termicamente em 400, 450, 500 e 550°C. O <i>inset</i> ilustra os clusters complexos de $[\text{TiO}_5]$ - $[\text{TiO}_6]$	50
FIGURA 5.11 - Decomposição por meio do programa <i>PeackFit</i> dos pós tratados termicamente em (a) 450 e (b) 500°C.....	52
FIGURA 5.12 - Espectros de emissão de FL para os pós de MTO tratados termicamente em (a) 600 até 900°C e (b) 950 até 1300°C.....	53
FIGURA 5.13 - Micrografias obtidas por MEV-FEG para os pós de MTO tratados termicamente para verificar as variações nas microestruturas.....	55
FIGURA 5.14 - Difrátogramas de raios X para os filmes finos de MTO obtidos pelo método dos precursores poliméricos em diferentes temperaturas.....	59
FIGURA 5.15 - Espectros de MR para os filmes finos de MTO depositados em substratos de Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si(100), tratados termicamente em diferentes temperaturas.....	61
FIGURA 5.16 Espectros de absorbância para os filmes finos de MTO tratados termicamente de 400 a 700°C.....	62
FIGURA 5.17 - Espectros de FL para os filmes finos de MTO tratados em diferentes temperaturas.....	63
FIGURA 5.18 - Espectros de FL para os filmes finos de MTO tratados em diferentes temperaturas.....	65
FIGURA 5.19 - Imagens de MEV-FEG da superfície dos filmes finos de MTO tratados termicamente em: (a) 400, (b) 450, (c) 500, (d) 550, (e) 600, (f) 650 e (g) 700°C.....	67

FIGURA 5.20 - Imagens de FEG-SEM da seção transversal dos filmes finos de MTO tratados termicamente em: (a) 400, (b) 450, (c) 500, (d) 550, (e) 600, (f) 650 e (g) 700 °C.....	69
FIGURA 5.21 - Micrografias de força atômica em 2D para os filmes finos de MTO tratados termicamente em diferentes temperaturas.....	71
FIGURA 5.22 - Micrografias de força atômica em 3D para os filmes finos de MTO tratados termicamente em diferentes temperaturas.....	72

Resumo

ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DE PÓS E FILMES FINOS DE MgTiO_3 OBTIDOS PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS. Neste trabalho, foi realizada a síntese e caracterização de pós e de filmes finos do material MgTiO_3 (MTO), que se cristaliza em uma estrutura perovskita do tipo ilmenita. O material MTO foi sintetizado pelo método dos precursores poliméricos (MPC), o que possibilitou a obtenção de materiais estruturalmente desordenados e ordenados. Em adição, foi estudada a propriedade fotoluminescente em função da variação da temperatura de tratamento térmico dos pós e filmes finos. Os pós foram tratados termicamente na faixa de temperatura entre 400 a 1300 °C, por 2 h e caracterizados pelas técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia de micro-Raman (MR), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis), análises termogravimétricas (AT), espectros de absorção de raios X na borda K do titânio (XANES), microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) e emissão fotoluminescente (FL). Essas técnicas possibilitaram avaliar a evolução das fases, morfologia, bem como a desordem estrutural das amostras. Os resultados de DRX e TGA indicaram que a formação da fase ordenada e pura de MTO é obtida quando o material é calcinado a 700 °C por 2 h. A propriedade luminescente do MTO foi estudada à temperatura ambiente, utilizando-se o comprimento de onda de excitação de 350,7 nm. O MTO desordenado estruturalmente apresentou emissão de banda larga enquanto que o material ordenado apresentou uma emissão fotoluminescente na região do vermelho e do infravermelho causadas pelas distorções entre os clusters. Através das análises dos espectros de XANES foi verificada a existência de dois modos de coordenação diferentes para o titânio no MTO desordenado estruturalmente: hexacoordenado e pentacoordenado. Uma correlação entre a existência desses dois modos e a FL foi proposta. Filmes finos foram obtidos pelo método “*spin coating*” por deposição da solução polimérica em substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si rotacionados a 7000 rpm, por 30 s e tratamento térmico variando-se de 400 a 700 °C. As propriedades foram investigadas utilizando-se DRX, UV-vis, micro-Raman, microscopia de força atômica (AFM), MEV-FEG, e medidas de FL. Verificou-se que o início da cristalização destes filmes ocorre na temperatura de 550 °C, com o aparecimento do pico (110),

característico do MTO. Por intermédio das análises, foi possível correlacionar as propriedades de FL, avaliando-se a ordem estrutural a longa e curta distâncias, bem como a morfologia destes filmes.

Abstract

STUDY OF THE PHOTOLUMINESCENT PROPERTIES OF MgTiO_3 POWDER AND THIN FILMS OBTAINED BY THE POLIMERIC PRECURSOR METHOD. In this study, MgTiO_3 (MTO) powders and thin films that crystallize in a perovskite ilmenite crystalline structure were obtained and characterized. MTO were synthesized by the polymeric precursor method (PPM), which allows obtaining structurally ordered and disordered structures. In addition, the photoluminescent properties were investigated as a function of the heat treatment temperature. MTO powders were heat treated at several temperatures ranging from 400 to 1300 °C for 2 h and characterized by X-ray diffraction (XRD), Micro Raman (MR) spectroscopy, termogravimetric and termodifferential analysis (TA), X-ray absorption near edge structure spectroscopy (XANES), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), field emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM) and photoluminescence spectroscopy (PL). These techniques allowed observing the evolution of the phases, morphology as well as the structural order and disorder of the MTO samples. XRD and TA results indicated that the MTO ordered and pure phase was obtained at 600 °C. The photoluminescent property of structurally ordered and disordered MTO powders were studied at room temperature, using the excitation wavelength of 350.7 nm. Structurally disordered MTO present broad PL band of emission, while ordered MTO present a photoluminescent emission in red and infrared region of the spectra due to the tilt between complex clusters. XANES spectra showed in the disordered powders the coexistence of sixfold and fivefold titanium coordination. A correlation between the coexistence of these two types of coordination for the titanium atoms and PL was proposed. MTO thin films were obtained by spin coating of the polymeric solution on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates using a rotation speed of 7000 rpm, for 30 s and heat treated at temperatures ranging from 400 to 700 °C. MTO thin films properties were investigated by XRD, UV-vis, MR, atomic force microscopy (AFM) and PL measurements. It was verified that MTO thin films began to crystallize at 550 °C, characterized by the presence of (110) diffraction peak of the MTO structure. The analysis of experimental techniques was possible to correlated PL properties with order-disorder at short and long range and the MTO thin films morphology.

Sumário

Abreviações.....	viii
Índice de Tabelas.....	x
Índice de Figuras.....	xi
Resumo.....	xiv
Abstract.....	xvi
1 - Introdução.....	1
1.1 - Materiais Cerâmicos e a Estrutura Perovskita.....	1
1.2 - Estrutura Ilmenita.....	2
1.3 - Titanato de Magnésio (MgTiO₃).....	3
1.4 - Métodos de Preparação de Pós Cerâmicos.....	4
1.5 - Método dos Precursores Poliméricos (MPP).....	6
1.6 - Filmes Finos e Técnicas de Deposição.....	8
1.7-Considerações Atuais Sobre a Síntese de Titanato de Magnésio.....	10
1.8 - Ordem e Desordem Estrutural.....	16
1.9 - Luminescência.....	16
2 - Objetivos.....	20
3 - Procedimento Experimental.....	21
3.1 - Preparação das Resinas Poliméricas de MTO.....	21
3.2 - Preparação dos Pós Cerâmicos e Etapas de Calcinação.....	23
3.3 - Preparação dos Filmes Finos e Etapas de Calcinação.....	23
4 - Caracterizações.....	25
4.1 - Caracterização dos Pós Cerâmicos.....	25
4.1.1 - Análises Termogravimétricas.....	25
4.1.2 - Difratomia de Raios X e Refinamento pelo Método de Rietveld.....	44
4.1.3 - Espectroscopia de Micro-Raman.....	27
4.1.4 - Espectroscopia de Absorção de Raios X.....	27
4.1.5 - Espectroscopia de Absorção de luz na região do ultravioleta-visível.....	27

4.1.6 - Espectroscopia de Fotoluminescência.....	28
4.1.7 - Decomposição das Curvas de Fotoluminescência.....	29
4.1.8 - Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução.....	29
4.2 - Caracterização dos filmes finos.....	29
4.2.1 - Difractometria de Raios X	29
4.2.2 - Espectroscopia de Micro-Raman.....	30
4.2.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução.....	30
4.2.4 - Espectroscopia de Absorção de luz na região do ultravioleta- visível.....	30
4.2.5 - Espectroscopia de Fotoluminescência.....	31
4.2.6 - Decomposição das Curvas de Fotoluminescência.....	31
4.2.7 - Microscopia de Força Atômica (AFM).....	31
5 - Resultados e Discussão.....	32
5.1 - Pós cerâmicos.....	32
5.1.1 - Análises Termogravimétricas.....	32
5.1.2 - Caracterização das Fases.....	33
5.1.3 - Espectroscopia de Micro-Raman.....	39
5.1.4 - Espectroscopia de Absorção de Raios X.....	42
5.1.5 - Espectroscopia de Absorção de luz na região do ultravioleta- visível.....	47
5.1.6 - Espectroscopia de Fotoluminescência.....	49
5.1.7 - Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução.....	55
5.2 - Filmes Finos.....	59
5.2.1 - Caracterização das Fases.....	59
5.2.2 - Espectroscopia de Micro-Raman.....	60
5.2.3 - Espectroscopia de Absorção de luz na região do ultravioleta- visível.....	61
5.2.4 - Espectroscopia de Fotoluminescência.....	63
5.2.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução.....	66
5.2.6 - Microscopia de Força Atômica.....	70
6 - Conclusão.....	73
7 - Perspectivas futuras.....	74
8 - Referências Bibliográficas.....	75

1 - Introdução

1.1 - Materiais Cerâmicos e a Estrutura Perovskita

Materiais cerâmicos podem ser definidos como todos os sólidos inorgânicos, com exceção dos metais puros, formados por elementos metálicos e não metálicos, ligados entre si por ligações iônicas e/ou covalentes.¹ A família das cerâmicas com estrutura do tipo perovskita inclui muitos titanatos e zirconatos, os quais possuem diversas aplicações científicas e tecnológicas.

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 (CaTiO_3), o qual é relativamente raro na crosta terrestre. Somente em 1926 “*Goldschmidt*” obteve as primeiras “*perovskitas*” sintéticas na Universidade de Oslo.

As estruturas perovskitas são caracterizadas por apresentarem a forma geral de ABO_3 , onde A é o modificador de rede e ocupa as posições do vértice do cubo e é caracterizado por possuir um caráter predominantemente iônico. Os íons formadores de rede, B, ocupam as posições octaédrais no centro da célula unitária e possuem caráter predominantemente covalente. Todos os oxigênios estão localizados nas faces do cubo. Com isso, a estrutura resultante é formada por uma rede de octaedros ligados pelos vértices. A Figura 1.1 ilustra de maneira geral uma estrutura deste tipo.

Os compostos com estrutura cristalina do tipo *perovskita* passaram a ser largamente investigados desde a sua descoberta devido ao seu alto potencial para aplicações tecnológicas² tais como memórias não voláteis (RAM)³, sensores de pressão,⁴ suportes catalíticos,⁵⁻⁶ sensores de gás/chama,⁷ varistores⁸ e materiais fotoluminescentes (FL) a temperaturas criogênicas e/ou ambiente com diferentes graus de ordenamento estrutural.⁹⁻¹¹

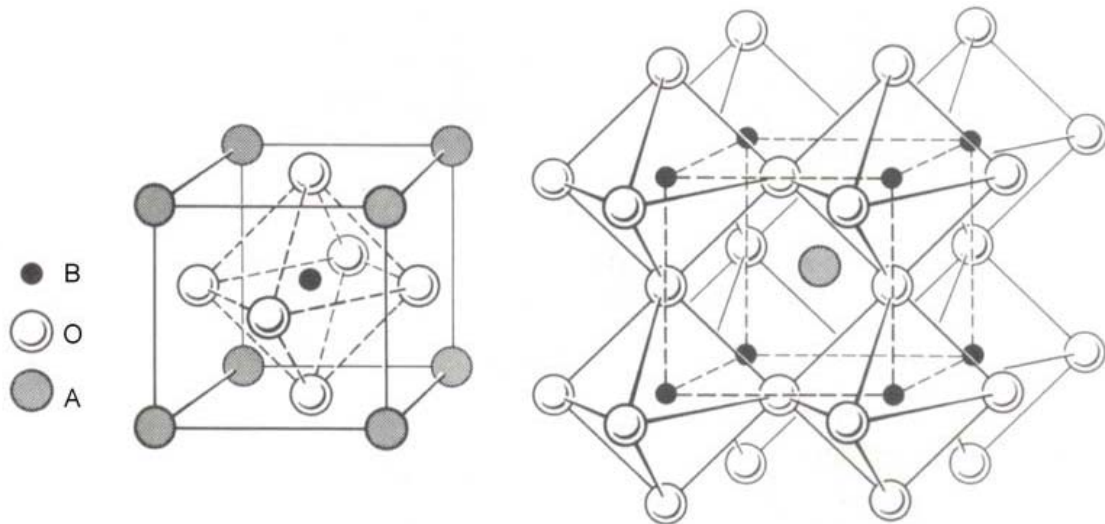


FIGURA 1.1 - Representação esquemática de uma estrutura perovskita cúbica ideal.

Os titanatos de metais alcalinos terrosos pertencem a esta classe de materiais (perovskitas) com fórmula estequiométrica ABO_3 , sendo $A = Ba, Ca,$ ou Sr e $B = Ti$ ou Zr .

Nestes compostos, o cátion metálico titânio (Ti) que ocupa o sítio B , é coordenado por seis átomos oxigênios originando o *cluster* octaédrico BO_6 . O *cluster* octaédrico compartilha seus oxigênios com os sítios cubo-octaedrais AO_{12} que neste caso são ocupados pelos cátions de alcalinos terrosos que estão coordenados a átomos oxigênio.

1.2 - Estrutura Ilmenita

A estrutura ilmenita deriva de estruturas do tipo corundum. O corundum corresponde a sesquióxidos do tipo $\alpha-A_2O_3$, os quais são constituídos basicamente por um arranjo hexagonal compacto de íons oxigênio, com cátions trivalentes A ocupando $2/3$ dos sítios octaédricos. Esta estrutura pertence ao grupo espacial $R3c=D63d$. Quando metade dos cátions do tipo A é substituída por cátions do tipo B , origina-se uma estrutura também hexagonal do tipo ABO_3 e três possíveis arranjos podem ocorrer: A^{2+} e B^{2+} , ou A^{2+} e B^{3+} (em titanatos do tipo ilmenita, como por exemplo o $MgTiO_3$) ou, finalmente, A^{1+} e B^{5+} .¹²

Óxidos mistos do tipo ilmenita, como FeTiO_3 , CoTiO_3 , NiTiO_3 e MgTiO_3 , são caracterizados pela segregação dos cátions A e B ao longo dos planos paralelos ao plano principal do hexágono. Contudo, isto proporciona perda de simetria, implicando em variações na estrutura destes óxidos mistos originado o grupo espacial $R3 = C23i$. Em todos os casos, a célula unitária romboédrica contém seis ânions oxigênio e quatro cátions (duas moléculas A_2O_3 ou ABO_3).

A Figura 1.2 mostra a estrutura do FeTiO_3 , uma estrutura do tipo ilmenita, onde pode ser observado claramente a formação de clusters $[\text{TiO}_6]$ e $[\text{FeO}_6]$.

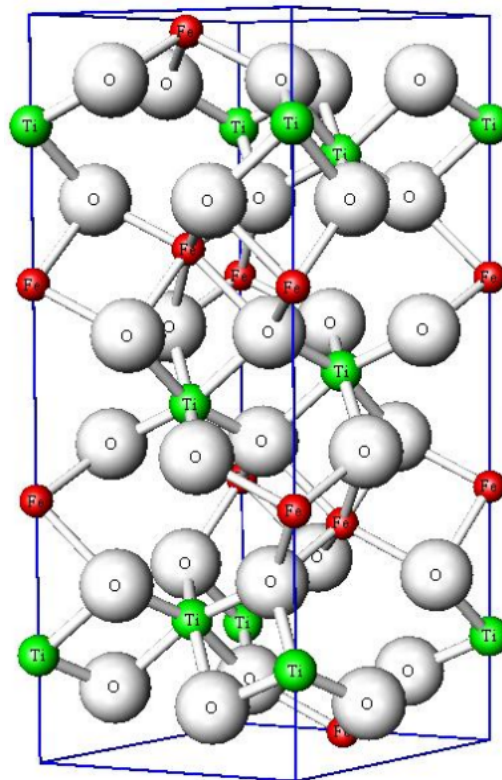


FIGURA 1.2 - Estrutura do tipo ilmenita do FeTiO_3 .

1.3 - Titanato de Magnésio (MgTiO_3)

O titanato de magnésio (MgTiO_3 - MTO) por sua vez é também um composto do tipo perovskita que apresenta uma estrutura romboédrica do tipo ilmenita com grupo espacial $R\bar{3}$.¹³⁻¹⁴ Nos últimos anos, este material tem sido investigado e empregado como cerâmica na forma de pós e de filmes finos em capacitores e

ressonadores devido a sua baixa perda dielétrica e alta estabilidade térmica em altas frequências.¹⁵⁻¹⁷ Além disso, o MTO possui aplicações tecnológicas, tanto na forma de pós como na de filmes finos, em filtros e antenas para comunicação, radar e outros sistemas, operando na frequência de microondas.¹⁸⁻²⁰

A síntese deste material em sua forma pura tem sido objetivo de muitos pesquisadores, os quais têm empregado os mais variados métodos de síntese, tais como: reação em estado sólido,²¹⁻²⁵ decomposição térmica de precursores peróxidos,²⁶ rotas hidrotermais de complexação mecano-química,^{27,28} entre outras²⁸⁻³³. Os problemas que persistem nestes métodos de síntese é a presença das fases $MgTi_2O_5$ e Mg_2TiO_4 e a temperatura de sinterização relativamente alta (maiores que 1400 °C).

Entretanto, alguns métodos apresentam algumas limitações que podem ser minimizados aplicando-se métodos de processos químicos.³⁴⁻⁴⁵ Em particular, o método dos precursores poliméricos tem se tornado um método de síntese versátil devido ao uso de baixas temperaturas de tratamentos térmicos e a redução de fases segregadas, que levam a uma melhor distribuição de cátions na resina polimérica e completa homogeneidade química em escala molecular no sistema.⁴⁶⁻⁴⁸

Uma descrição destes métodos é realizada a seguir.

1.4 - Métodos de Preparação de Pós Cerâmicos

O método convencional de reação no estado sólido, também conhecido como mistura de óxidos, tem como procedimento básico uma mistura estequiométrica dos reagentes de partida e sua posterior homogeneização em um moinho. Este método geralmente fornece materiais com baixa homogeneidade em nível molecular, resultando em produtos finais com fases não desejadas. Como a obtenção da fase desejada depende do processo de difusão dos reagentes de partida, a mistura tem que ser submetida ao tratamento térmico em altas temperaturas.

Outro método utilizado é o de coprecipitação. Este método é baseado na precipitação simultânea de compostos metálicos, sob condições controladas de temperatura e de pH e envolve basicamente a solubilização dos reagentes de

partida, geralmente em solução aquosa, formando íons em solução. Estes íons são então precipitados, objetivando-se que o processo ocorra em quantidades estequiométricas, lavados e tratados termicamente para a obtenção da fase desejada. A desvantagem deste método é que para que a estequiometria seja controlada e assim os produtos sejam formados, os reagentes de partida devem apresentar valores de produto de solubilidade muito próximos.

O método sol-gel visa a obtenção de um gel ou uma resina polimérica, a partir de precursores orgânicos. É um método que requer temperaturas de síntese relativamente baixas e proporciona a obtenção de materiais homogêneos por utilizar um controle da estequiometria em nível molecular.

KAKIHANA⁴⁹ considera três tipos diferentes de processamento utilizando o método sol-gel: sol-gel coloidal, gel polimérico inorgânico a partir de compostos organometálicos e gel envolvendo a formação de uma rede polimérica orgânica.

A rota sol-gel coloidal envolve a dispersão de partículas coloidais com um diâmetro usualmente de 1 a 100 nm em um meio líquido formando um “sol”, sendo que este é posteriormente convertido em um “gel”. A gelificação nesta rota é controlada por interações eletrostáticas entre as partículas coloidais no “sol”.

A obtenção de um gel polimérico inorgânico baseia-se na dissolução de compostos organometálicos em um solvente apropriado, seguido de uma série de reações de hidrólise, condensação e polimerização para obter um gel com uma rede inorgânica contínua. Os géis poliméricos inorgânicos são obtidos basicamente por duas rotas:

- 1) utilizando-se alcóxidos metálicos estabilizados em um meio orgânico livre de água;
- 2) a partir de soluções com metais quelados estabilizados em meio aquoso.

O método sol-gel envolvendo a formação de uma rede polimérica orgânica, pode ser dividido em duas rotas. Na primeira ocorre uma polimerização *in situ*, sendo a rede formada a partir da polimerização de monômeros orgânicos. A distribuição homogênea dos íons metálicos nesta rede é esperada quando realizada com uma combinação desta rota com solução de metais quelados estabilizados em meio aquoso. A segunda rota envolve a preparação de uma solução viscosa em um meio contendo íons metálicos, polímeros e um solvente apropriado. A formação da rede polimérica orgânica é dependente da conversão da solução viscosa em um gel

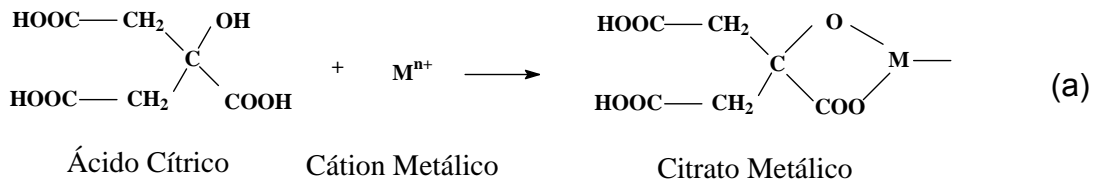
termoplástico, com o aumento da concentração desta solução por aquecimento. Isto tem por objetivo de reduzir a mobilidade dos cátions metálicos, distribuindo-os homogeneamente na cadeia polimérica. A imobilização dos cátions em uma cadeia polimérica rígida possibilita a redução da segregação dos metais, particularmente durante o processo de decomposição do polímero em altas temperaturas.

Uma aproximação desta rota de síntese é o método dos precursores poliméricos que foi proposto por Pechini em sua patente no ano de 1967, método este que fora utilizado na obtenção de várias estruturas perovskitas e titanatos.⁵⁰ Este método é discutido a seguir.

1.5 - Método dos Precursores Poliméricos (MPP)

O método dos precursores poliméricos ou Pechini é baseado na quelatação ou a complexação de cátions metálicos por um ácido carboxílico, como por exemplo o ácido cítrico. O processo de quelatação ocorre quando os sais e o ácido carboxílico estão em fase aquosa. Figura 1.3 (a). A esta solução é posteriormente adicionado um poliálcool, como por exemplo o etilenoglicol e a temperatura desta solução é elevada para uma faixa em torno de 90 a 100°C. Uma reação de poliesterificação ocorre entre o citrato do íon metálico e o etilenoglicol, (Figura 1.3 b). Com isso obtem-se um poliéster com os íons metálicos distribuídos de forma homogênea.

Primeira etapa: Quelatação



Segunda etapa: Poliesterificação

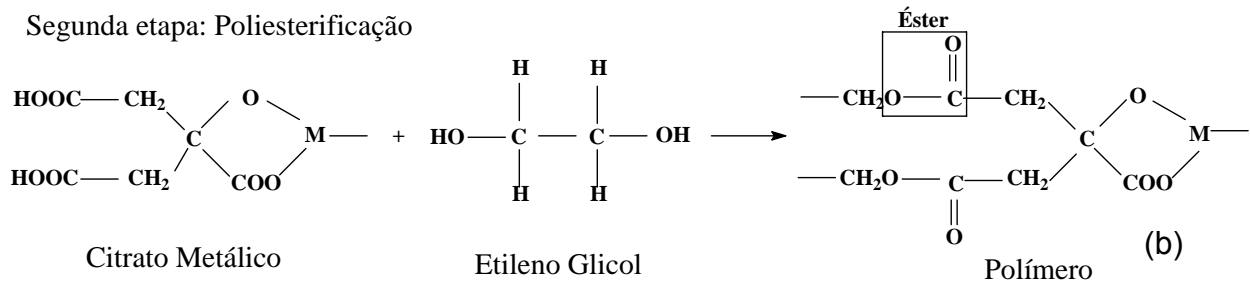


FIGURA 1.3 - Reações envolvidas no método dos precursores poliméricos.

O ácido cítrico e o etilenoglicol constituem o par mais empregado no processo Pechini, justamente por apresentarem certas características específicas, tais como:

- Muitos íons metálicos formam complexos do tipo quelato bastante estáveis com o ácido cítrico;
- Os complexos formados entre os metais e o ácido cítrico formados podem ainda ser estabilizados em etilenoglicol uma vez que este possui dois grupos funcionais de hidroxila alcoólica com fortes afinidades para a complexação dos íons metálicos;
- Sucessivas reações de esterificação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol podem ocorrer para a formação do poliéster, pois uma molécula de ácido cítrico contém três grupos carbonilas (-COOH) e uma molécula de etilenoglicol contém dois grupos hidroxilas (-OH) formando, portanto, um quelato.

Na seqüência do método, a resina polimérica é aquecida em temperaturas relativamente baixas, geralmente entre 300 e 400°C, para promover a pirólise do material e liberar compostos orgânicos e água. Para a obtenção da fase inorgânica estequiométrica submetem-se os materiais em tratamentos térmicos posteriores para a eliminação completa da matéria orgânica residual e a

conseqüente obtenção do óxido metálico desejado, no qual as temperaturas envolvidas nesta etapa podem variar de acordo com os íons metálicos em questão.

O método desenvolvido por Pechini apresenta diversas vantagens, dentre elas podemos citar a homogeneidade química dos multicomponentes em escala molecular, controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas, tamanho uniforme das partículas, simplicidade e versatilidade de processamento, custo relativamente baixo e diminuição do caminho de difusão e do teor de impurezas, comuns em outros métodos de síntese. Todavia, o método possui alguns problemas específicos tais como remoção efetiva de grandes quantidades de material orgânico e uma tendência a formação de aglomerados durante o tratamento térmico da resina.

É muito importante salientar que este método vem sendo largamente empregado com sucesso na preparação de pós ultrafinos, nanométricos e monofásicos de diversos óxidos policatiônicos, mostrando também versatilidade na obtenção de filmes finos cerâmicos de composição homogênea.

1.6 - Filmes Finos e Técnicas de Deposição

Filmes finos podem ser definidos como uma cobertura de um material no estado sólido sobre um determinado substrato, que é previamente escolhido de acordo com a necessidade de aplicação do filme a ser obtido. O termo filmes finos é utilizado para filmes com espessura de até $1\mu\text{m}$, e para espessuras superiores normalmente são referidos como filmes espessos.

O estudo e a obtenção de materiais na forma de filmes finos tem sido de grande interesse científico e tecnológico, pois podem ser aplicados como dispositivos, ou seja, como parte integrante de um sistema que possui uma função definida. Devido à necessidade cada vez maior de miniaturização de sistemas no setor tecnológico, a utilização de filmes finos como dispositivos atualmente é crescente. Com o objetivo de se obter filmes finos estequiométricos na forma cristalina ou filmes epitaxiais de óxidos multicomponentes com propriedades controladas, várias técnicas de deposição e crescimento de filmes finos vem sendo explorados e uma grande variedade de compostos óxidos estão sendo investigados.

Diversas tecnologias estão sendo empregadas atualmente para a preparação de filmes finos e neste sentido a melhoria dos equipamentos aliada ao refinamento das técnicas tem contribuído grandemente para a obtenção de filmes de melhor qualidade.

Para que a obtenção do filme fino seja bem sucedida, a técnica de deposição empregada deve apresentar algumas características importantes, uma vez que o sucesso posterior do filme para aplicações irá depender de suas propriedades. Então, uma técnica de deposição eficiente deverá apresentar:

- Alta taxa de deposição;
- Capacidade de produzir filmes estequiométricos;
- Possuir reprodutibilidade e compatibilidade com a tecnologia de semicondutores;
- Capacidade de recobrir grandes áreas com composição e espessuras uniformes;
- Gerar filmes com microestrutura satisfatória para posterior aplicação.

Em geral, existem dois tipos principais de técnicas de deposição de filmes finos: os métodos físicos e os químicos. As técnicas baseadas em processos físicos requerem vácuo para a obtenção de um fluxo suficiente de átomos ou íons capazes de se depositarem sobre o substrato e apresentam como principais vantagens a realização do processamento a seco, um alto grau de pureza e limpeza, compatibilidade com o processamento de semicondutor e a possibilidade de crescimento epitaxial do filme. No entanto, estes métodos apresentam várias desvantagens, além de requerer equipamentos mais sofisticados. Podemos citar o difícil controle da estequiometria em sistemas multicomponentes, pois a taxa de evaporação de cada componente difere consideravelmente, a necessidade de tratamento térmico posterior em altas temperaturas para que ocorra a cristalização dos filmes e o alto investimento em equipamentos sofisticados e altos custos de manutenção dos mesmos.

Dentre os métodos físicos, pode-se citar o *sputtering* com radio frequência e de feixe de íons, ablação a laser (*laser ablation*), deposição com laser pulsado (PLD – *Pulsed Laser Deposition*), evaporação assistida por feixe de elétrons, resistência e epitaxia por feixe molecular (MBE – *Molecular Beam Epitaxy*).

Já as técnicas que utilizam métodos químicos de deposição apresentam muitas vantagens tais como as elevadas taxas de deposição, facilidade no controle sobre a estequiometria, obtenção de filmes depositados em grandes áreas, curto ciclo de obtenção e baixos investimentos em equipamentos, não sendo necessária utilização de alto vácuo.

Algumas técnicas químicas de deposição por processos químicos são a decomposição de organometálicos (MOD – *Metalorganic Decomposition*), o método sol-gel em suas diversas rotas e a deposição química de vapor (CVD – *Chemical Vapor Deposition*) que pode ser processada de quatro diferentes formas: a deposição química de vapor de organometálicos (MOCVD – *Metalorganic Chemical Vapor Deposition*), deposição química de vapor melhorada por plasma (PECVD – *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), deposição química de vapor em baixa pressão (LPCVD – *Low Pressure Chemical Vapor Deposition*) e deposição química de vapor em pressão atmosférica (APCVD – *Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*).

O material objetivo deste trabalho (MTO) tem sido obtido na forma de filmes finos e a literatura relata os métodos de obtenção e o estudo das propriedades destes.

1.7 - Considerações Atuais Sobre a Síntese de Titanato de Magnésio

Como mencionado anteriormente, os titanatos de magnésio são usualmente sintetizados em temperaturas relativamente altas (1400 °C) e através de reações em estado sólido. Neste contexto, a formação do material livre de fases secundárias e a busca por novos métodos de processamento tem sido um desafio para os pesquisadores nos dias de hoje.

BAEK *et al.*,³² estudaram os efeitos mecanoquímicos na formação de pós de MTO utilizando-se diferentes precursores e as características dielétricas na região do microondas do material. Para isso, utilizou-se soluções de Mg(OH)₂ e TiO₂, estes mesmos precursores na forma de pós, pós de Mg(OH)₂ e TiO₂ com excesso de água, e MgO e TiO₂. O material desejado na forma monofásica foi obtido a 900°C por 2 horas, através dos precursores óxidos (MgO e TiO₂).

DHARMARAJ *et al.*,⁵¹ prepararam e estudaram a morfologia de nanofibras do material MTO obtidas via *eletrospinning*. Os precursores utilizados foram o óxido de magnésio e o isopropóxido de titânio em 2-methoxyetanol e N, N-dimetilformamida. As fibras do material puro sintetizado possuíam entre 200 e 400 nm de diâmetro e foram obtidas por uma alta temperatura de calcinação (923 K) do material precursor orgânico-inorgânico. Resultados apresentados pelos autores sugerem que a morfologia e a cristalização das fibras de titanato de magnésio são dependentes da temperatura de calcinação do material.

MIAO *et al.*,⁴⁴ sintetizaram o titanato de magnésio pelo método sol-gel utilizando-se como precursores nitrato de magnésio e titanato de butila em etanol. O pH foi ajustado com ácido acético, para que ficasse em torno de 3 a 5. Também foi adicionado polietileno glicol (PEG 1000) como modificador de superfície. Foi observado que o tamanho médio dos cristais de MTO era em torno de 10 a 30 nm para a amostra obtida a uma temperatura de calcinação de 600°C. Foi observado também nos difratogramas de raio-X a presença de fases indesejadas, como o $MgTi_2O_5$ e o Mg_2TiO_4 . A uma temperatura de 1200°C, as cerâmicas obtidas com os nano pós tratados a 600°C apresentaram excelentes propriedades dielétricas, tamanho de grãos uniformes e baixa porosidade.

KUANG *et al.*,⁵² estudaram os efeitos da dopagem de Ta na condutividade e na perda dielétrica na região de microondas nas cerâmicas de MTO. Os materiais precursores utilizados na obtenção foram os óxidos MgO , TiO_2 e Ta_2O_3 e foram feitas dois tipos de sistemas de soluções sólidas designadas $MgTi_{1-x}(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_xO_3$, sendo que $0 \leq x < 0,5$ e $MgTi_{1-x}Ta_xO_3$, de modo que $0 \leq x < 0,05$. Pode-se dizer que houve dois tipos de mecanismos de incorporação de Ta nas soluções sólidas, sendo uma isovalente onde $(Mg_{2/3}Ta_{1/3})$ substitui o cátion Ti^{4+} para formar a solução sólida e uma substituição de Ta^{5+} no lugar do Ti^{4+} formando a solução $MgTi_{1-x}Ta_xO_3$.

ZHOU *et al.*,⁵³ obtiveram o $MgTiO_3$ através de síntese por estado sólido, partindo-se dos precursores $(MgCO_3)_4.Mg(OH)_2.5H_2O$ e TiO_2 . O material desejado foi então obtido somente a uma temperatura de calcinação de 850°C, quando a fase indesejada $MgTi_2O_5$ é totalmente eliminada. O material obtido foi então dopado com 5% de $CaTiO_3$ e 6% de $ZnNb_2O_6$. As cerâmicas sinterizadas a 1300°C apresentaram boas propriedades dielétricas microondas.

ZHANG *et al.*,⁵⁴ estudaram os efeitos da adição de $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ (CuBiV) na temperatura de sinterização e nas propriedades dielétricas de microondas nas cerâmicas de MTO. Primeiramente, o material desejado foi obtido a partir de precursores óxidos (MgO e TiO_2). Estudos revelaram que a adição de CuBiV não somente aumenta a densificação da cerâmica de MTO como também diminuiu a temperatura de densificação, de 1400°C para 900°C , devido a formação de fases secundárias durante o processo de sinterização. Houve um aumento na constante dielétrica saturada e o fator máximo de qualidade (Qf) diminuiu. As cerâmicas com adição de 6% em massa de CuBiV sinterizadas a uma temperatura de 900°C durante 2 horas apresentaram excelentes propriedades dielétricas de microondas.

O método de co-precipitação foi utilizado em trabalhos descritos na literatura por PARTHASARATHY *et al.*,^{35,5534} para a obtenção de MTO nanocristalino, com tamanho de grão variando de 20 a 40 nm. Para a preparação das amostras, utilizou-se hidróxido de titânio e nitrato de magnésio e a fase desejada foi obtida calcinando-se a amostra a 900°C durante 2 horas. Estudos revelaram que o material possui estabilidade térmica em temperaturas acima de 727°C .

O único trabalho existente na literatura sobre a fotoluminescência deste material foi realizado por KANG *et al.*,⁵⁶ onde foi obtido o titanato de magnésio nanocristalino com formato tetragonal e estrutura semelhante a flocos monodispersos com tamanho médio entre 30 e 50 nm. Para isso, utilizou-se o método gel de ácido esteárico que consiste basicamente em uma solução formada a partir de estereato de magnésio e titanato tetrabutílico onde os mesmos são solubilizados em ácido esteárico até que se obtenha um gel que é seco e posteriormente tratado em diferentes temperaturas. Resultados mostraram que a fase desejada é obtida em 500°C , durante 2 horas e com o aumento da temperatura de calcinação, as intensidades dos picos tornam-se mais fortes. A fotoluminescência no material é observada quando a amostra é excitada em um comprimento de onda (λ_{exc}) de 265 nm. Bandas de emissão características do material foram observadas em 440, 416 e 461 nm (região do azul).

O MTO também tem sido sintetizado na forma de filmes finos. CARTA *et al.*,⁵⁷ obtiveram filmes finos por deposição química de vapor de organometálicos (MOCVD), utilizando-se de um precursor de magnésio não usual, o bis-(η^5 -metilciclopentadienil)Mg(II). Os filmes foram depositados a 450°C em substratos de

quartzo e silício (001). Os filmes apresentaram-se policristalinos quando as amostras foram calcinadas em temperaturas entre 600 e 800°C.

CHOI *et al.*,⁵⁸ prepararam os filmes finos através da técnica de deposição de solução metalorgânica. Os filmes foram crescidos em substratos de Al_2O_3 , onde obteve-se filmes epitaxiais, para a aplicação do material em dispositivos ópticos e em substrato de silício platinizado para a aplicação em dispositivos microondas.

A mesma técnica de deposição foi utilizada por LEE *et al.*,⁵⁹ na preparação de filmes de MTO dopado com 7% de Ca. Os filmes obtidos apresentaram boa cristalização quando calcinados a 800°C.

CHEN *et al.*,⁶⁰ investigaram a estrutura e as propriedades dielétricas de filmes finos de MTO depositados em substratos de Si(100) obtidos via *rf-magnetron sputtering*. Os filmes apresentaram microestrutura policristalina e orientação preferencial em (110) quando tratados a uma temperatura de 400°C durante 3 horas. Pode-se concluir por intermédio dos resultados obtidos, que os filmes preparados podem ser aplicados em circuitos integrados e microondas.

Estes mesmos autores⁶¹ estudaram os efeitos da mistura ar/ O_2 na atmosfera de calcinação nas propriedades dos filmes de MTO preparados por *rf-magnetron sputtering*. Neste estudo foi demonstrado que as propriedades elétricas bem como a capacitância dos filmes são fatores que dependem fortemente do oxigênio contido no gás *sputtering*. Com o aumento da concentração de oxigênio, a corrente de fuga aumenta e a capacitância diminui. O tamanho de grão do filme também é afetado, aumenta com o aumento da pressão parcial do ar e da temperatura. A constante dielétrica e a densidade da corrente de fuga aumentam com o aumento da temperatura de calcinação. Acredita-se que as propriedades elétricas dos filmes dependem fortemente da cristalinidade e do tamanho de grão.

1.8 - Ordem e Desordem Estrutural

No estado sólido, os materiais podem se apresentar com uma estrutura em que os átomos, íons ou moléculas estão arranjados espacialmente em um padrão repetitivo, ou seja, a ordem estrutural persiste por uma distância maior que algumas poucas ligações. Essa periodicidade caracteriza a ordem estrutural à longa

distância. Os materiais que não apresentam organização estrutural, ou seja, não apresentam periodicidade, são ditos materiais estruturalmente desordenados ou amorfos.⁶² A Figura 1.4 ilustra uma estrutura ordenada (a) e desordenada (b).

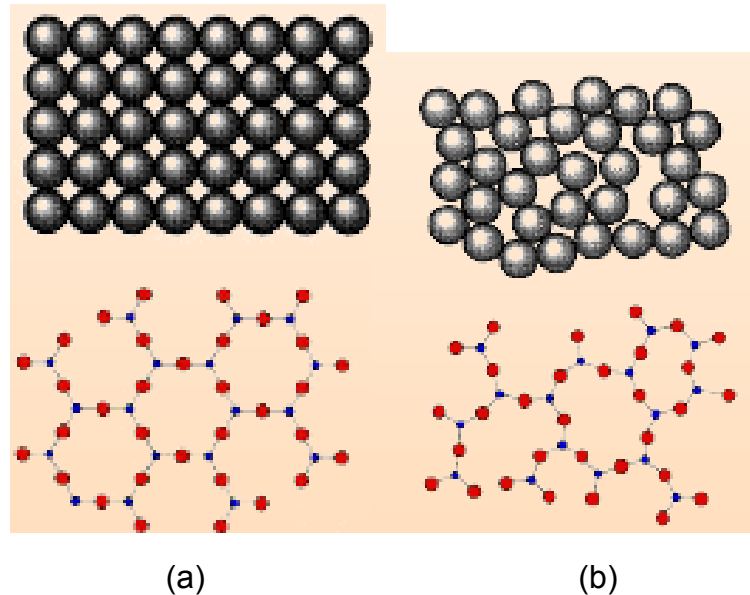


FIGURA 1.4 - Exemplo de estruturas: (a) ordenada e (b) desordenada de SiO_2 .

O material amorfo não apresenta organização estrutural à longa distância, entretanto sua estrutura pode não estar totalmente desordenada, ou seja, apresenta alguma ordem estrutural local, apresentando assim, o mais curto comprimento de escala que varia de 2 a 5 Å. Esta ligação é entre o átomo e seus vizinhos mais próximos, dois a três átomos de distância aproximadamente, comprimento este, a curta distância. Portanto, em termos de organização estrutural, um material pode apresentar diferentes graus de organização entre o completamente desordenado e o completamente ordenado.

Alguns materiais podem apresentar organização em escala maior que a associada com a ordem a curta distância, porém não tão amplo para constituir a ordem à longa distância. Ou, podem possuir ordem à curta e à longa distância sem mostrarem completa ordem estrutural à média distância. O empacotamento atômico em regiões com ordem à média distância pode ser entendido como uma região onde existe um empacotamento com ordem imperfeita possuindo uma retirada randômica de suas posições de equilíbrio periódicas.⁶³ Assim é caracterizada a ordem à média

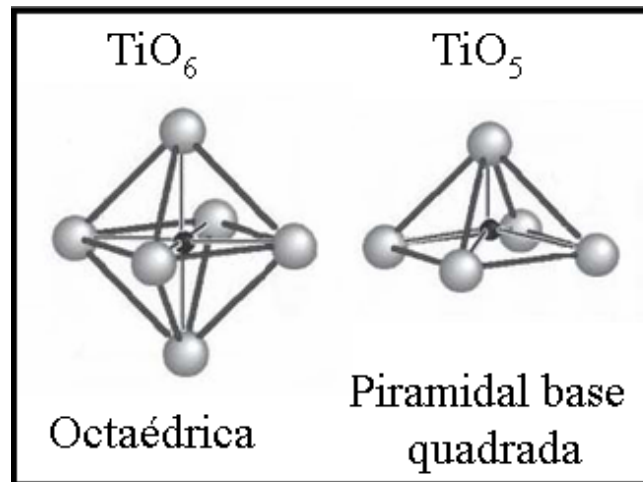


FIGURA 1.6 - Representação da estrutura dos clusters TiO_6 e TiO_5 .

1.9 - Luminescência

A luminescência é a propriedade que alguns compostos possuem de converter certos tipos de energia em emissão de radiação eletromagnética, resultante da excitação dos átomos, moléculas e cristais. A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente ocorre usualmente na região do visível, mas também pode ocorrer na região do ultravioleta e do infravermelho. A luminescência é observada em todas as fases da matéria (gás, líquido e sólido), tanto para compostos orgânicos como inorgânicos.⁶⁷

A luminescência pode ser classificada segundo sua origem,⁶⁸⁻⁶⁹ 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 FL, a fluorescência e a fosforescência. No primeiro caso (fluorescência) a energia responsável pela transição eletrônica não envolve uma mudança no spin eletrônico (estado singlete) e conseqüentemente, apresenta um tempo de vida relativamente curto (10^{-5} a 10^{-8} s), 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)⁷⁰⁻⁷¹ Em ambos os casos ocorrem processos de emissão radiativa que pode ser precedido ou não de uma recombinação não-radiativa.

A Figura 1.7 ilustra de forma esquemática as possíveis transições radiativas e não-radiativas entre estados de energias pertencentes às bandas de condução e valência.⁷² 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 desprendida no processo de decaimento é integralmente transferida à rede cristalina por meio de vibrações fonônicas. 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.⁷³

PIZANI *et al.*,⁷⁴ reportaram pela primeira vez a fotoluminescência em perovskitas do tipo ABO_3 com estrutura desordenada. Foi observada uma intensa luminescência à temperatura ambiente de pós altamente amorfos de $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ e $SrTiO_3$ preparados pelo método dos precursores poliméricos. A luminescência destes materiais cristalinos já é bem determinada, entretanto em baixas temperaturas.^{75,76}

A descoberta da emissão FL em perovskitas com estruturas do tipo ABO_3 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 podem ser observadas emissões FL em materiais do tipo ABO_3 com alto grau de cristalização.⁷⁷⁻⁷⁸ Desta forma, existe certo consenso de que a FL de materiais de estruturas ABO_3 desordenadas à temperatura ambiente é principalmente originada da desordem estrutural intrínseca.⁷⁹ Tal desordem estrutural resulta em uma estrutura eletrônica não-uniforme no *band gap* possibilitando o surgimento de estados intermediários.^{65,77-78}

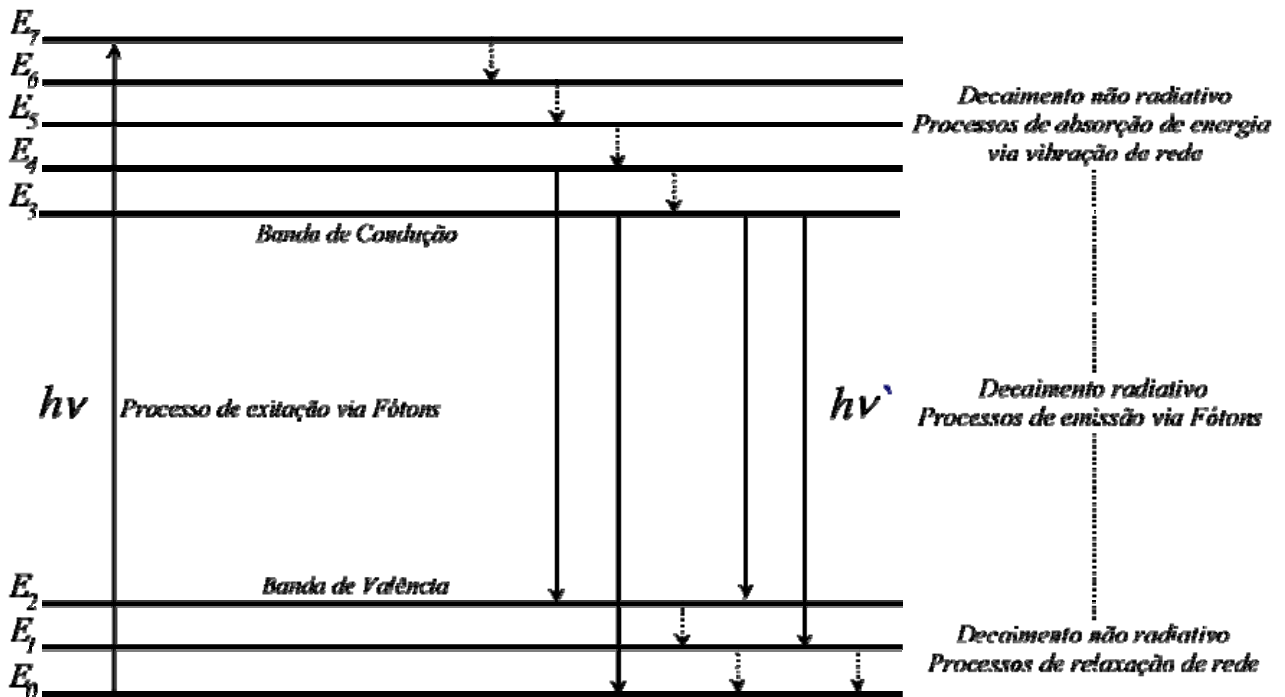


FIGURA 1.7 - Diagrama esquemático das possíveis transições dentre níveis energéticos durante a excitação e decaimento fotoluminescente.

A FL à temperatura ambiente tem sido reportada para os titanatos,⁸⁰⁻⁸¹ zirconatos–titanatos,⁸² tungstatos⁸³⁻⁸⁴ e molibdatos.^{47,85} Estes trabalhos, bem como outros reportados pela literatura, relataram que para materiais apresentarem FL à temperatura ambiente, estes devem possuir desordem estrutural, já que quando totalmente ordenados não apresentam emissão luminescente. Também já foi bem determinado que um material totalmente desordenado não apresenta emissão FL. Este deve apresentar alguma ordem estrutural em um sistema desordenado para que o material apresente emissão de FL.⁸⁶⁻⁸⁹

Os espectros de FL a temperatura ambiente apresentam uma forma típica, um processo de multifóton, ou seja, apresenta vários níveis de decaimento radiativo que resulta na formação de uma banda larga de energia. Embora estes materiais sejam desordenados, é bem determinado o fato que a banda de energia nos sólidos é determinada principalmente pelo potencial dentro da unidade reticular e não pela periodicidade à longa distância da estrutura. Assim, a banda larga de emissão FL consiste na soma de diferentes emissões. Tais emissões surgem de

uma recombinação radiativa de par elétron-buraco nos estados intermediários que está associada à presença de imperfeições ou defeitos na rede cristalina.⁹⁰

A necessidade de conhecer melhor tal fenômeno impulsionou vários trabalhos que associaram cálculos mecânicos-quânticos com os resultados experimentais. Interpretações e modelos foram utilizados e desenvolvidos para explicar a origem dessa propriedade nos mais diversos materiais^{86,91-92}. De uma maneira geral, a fotoluminescência está ligada à presença de níveis energéticos entre a banda de valência e a banda de condução. Alguns autores atribuem à existência desses níveis energéticos em titanatos desordenados estruturalmente à existência de diferentes modos de coordenação que, em titanatos, é justificada através de cálculos mecânicos-quânticos que determinaram a existência dos dois tipos de clusters: i) um cluster desordenado $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$ e ii) um cluster ordenado $\text{TiO}_6\text{-TiO}_6$.

Um modelo bastante utilizado para explicar a emissão FL em materiais desordenados, baseado em eventos anteriores ao processo de excitação, é o modelo de Banda Larga, desenvolvido pelo grupo do Prof. Elson Longo *et al.*, fundamentado em resultados experimentais e teóricos.⁸⁹ Esse modelo não se diferencia dos modelos já existentes no processo após a excitação, mas propõe que os níveis intermediários que possibilita a emissão FL à temperatura ambiente já existem no material anteriormente à excitação. Depois da excitação do fóton, a recombinação radiativa de par elétron-buraco nos estados intermediários segue as hipóteses já relatadas pela literatura.⁹³

A propriedade FL do MTO pouco foi reportada pela literatura e neste contexto, a síntese de pós e filmes finos de MTO obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos permite o estudo da propriedade fotoluminescente à temperatura ambiente. Este método permite obter os titanatos estruturalmente desordenados, onde coexistem diferentes tipos de coordenação do titânio, fator este que proporciona a emissão luminescente nos titanatos.

2 – Objetivos

Este trabalho tem como objetivo obter fases puras de MTO, na forma de pós e filmes finos em suas formas ordenadas e desordenadas por intermédio do método dos precursores poliméricos.

Pretende-se analisar o comportamento das propriedades ópticas e fotoluminescentes deste material em função da temperatura de tratamento térmico.

3 - *Procedimento Experimental*

3.1 - *Preparação das Resinas Poliméricas de MTO*

O método empregado para a preparação das amostras foi o método dos precursores poliméricos. Os reagentes precursores utilizados para a obtenção da resina precursora do material desejado estão dispostos na Tabela 3.1.

TABELA 3.1 - Reagentes utilizados na síntese da resina de MTO.

Reagentes	Procedência (pureza %)
Butóxido de Titânio (IV) - $Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$	Aldrich (99%)
Ácido Cítrico - $C_6H_8O_7$	Synth (99,5%)
Acetato de Magnésio - $[(CH_3CO_2)_2Mg]$	Aldrich (98%)
Etilenoglicol - $C_2H_6O_2$	Synth (99,5%)

Inicialmente, o ácido cítrico foi dissolvido em água destilada a uma temperatura de 75°C sob constante agitação. Em seguida, adicionou-se o butóxido de titânio a esta solução aquosa com o ácido cítrico para permitir a reação de hidrólise entre o alcóxido e o ambiente. A relação estequiométrica utilizada foi de 1 mol de titânio para 3 mols de ácido cítrico para garantir a completa quelatação dos cátions pelo ácido. Este sistema foi mantido a uma temperatura de 90°C sob agitação constante até que fosse observada uma solução transparente.

A porcentagem em massa de titânio na solução foi determinada por gravimetria. Para isso, calcinou-se quantidades em massa previamente pesadas da solução em cadinhos de alumina a 950°C. A Figura 3.1 apresenta um fluxograma da síntese da resina precursora de citrato de titânio.

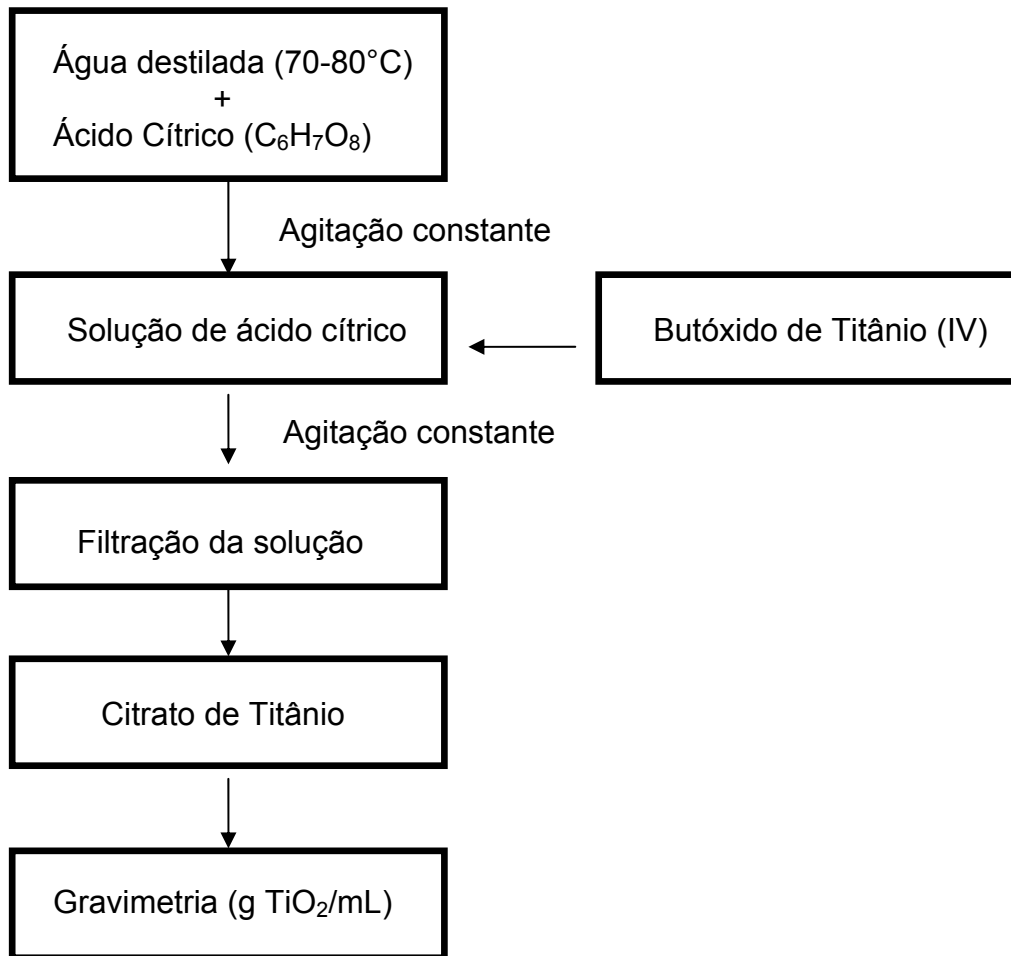


FIGURA 3.1 - Fluxograma da síntese da solução precursora de citrato de titânio.

Na sequência, quantidades estequiométricas de acetato de Mg foram dissolvidas na solução do citrato de titânio. Após a completa homogeneização, adicionou-se o etilenoglicol na proporção 60/40 em massa com o ácido cítrico e a temperatura foi elevada para 110°C de modo a promover a reação de poliesterificação. A Figura 3.2 ilustra o fluxograma da obtenção da resina polimérica precursora de MTO.

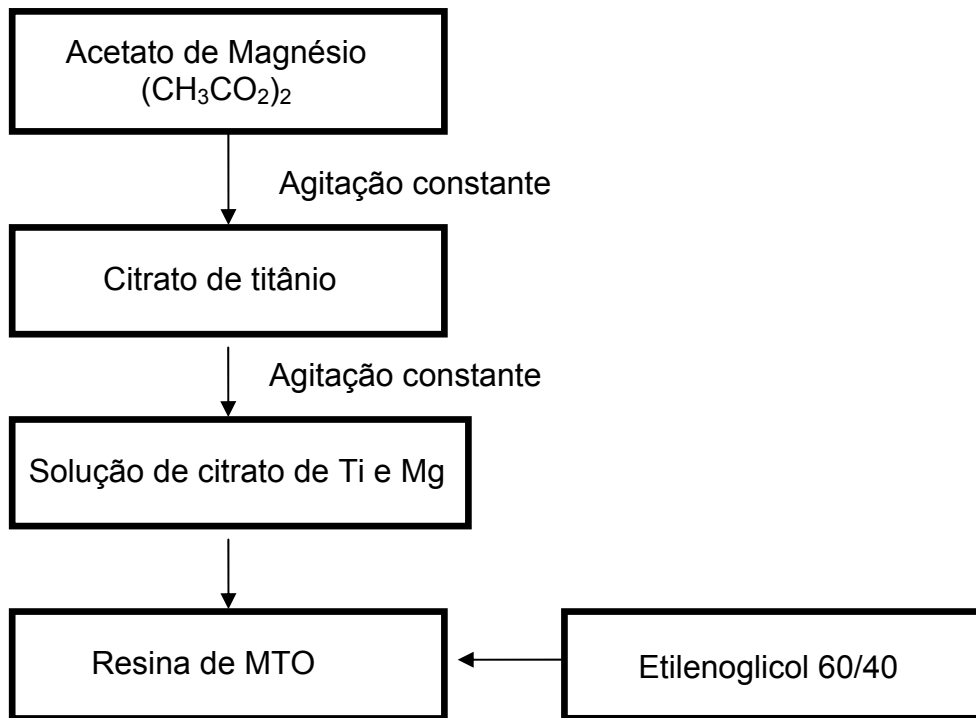


FIGURA 3.2 - Fluxograma da síntese da solução precursora de MTO.

3.2 - Preparação dos Pós Cerâmicos e Etapas de Calcinação

Para a obtenção dos pós cerâmicos de MTO, uma alíquota da resina polimérica formada foi submetida a uma pré-calcinação em forno convencional a 350 °C durante 2 horas, com o objetivo de promover a pirólise da resina polimérica, no qual o polímero pirolisado corresponde a um produto rico em matéria orgânica, denominado “*puff*”. Após a obtenção do “*puff*”, este foi desaglomerado manualmente em almofariz e pistilo. Em seguida, estes pós foram calcinados em diferentes temperaturas (de 450 até 1300°C), durante 2 horas com taxa de aquecimento de 5°C/min e levados para a caracterização.

3.3 - Preparação dos Filmes Finos e Etapas de Calcinação

Os filmes finos de MTO foram preparados utilizando-se as resinas poliméricas sintetizadas conforme descrito anteriormente, cujas viscosidades foram

previamente ajustadas por adição e/ou evaporação de água destilada de modo que ao final fosse obtido uma solução de deposição com viscosidade entre 12-14 cP.

Os filmes foram depositados pela técnica “*spin coating*” sobre substratos de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si previamente limpos com solução piranha. O método “*spin coating*” consiste em recobrimento por rotação, onde algumas gotas da resina são adicionadas ao substrato e uma rotação controlada é aplicada ao sistema durante um tempo pré-determinado de modo a promover um espalhamento homogêneo do líquido sobre toda a superfície do substrato, formando-se assim o filme.

As condições de rotação dos dois estágios utilizados foram: (1) velocidade angular de 1500 rpm durante 5 s; e (2) velocidade angular de 7000 rpm durante 25s. Na seqüência, os filmes foram colocados sobre placa aquecida a aproximadamente 100°C por 10 min para a evaporação do excesso de solvente. Finalmente os filmes obtidos foram tratados termicamente em forno elétrico tipo mufla com taxa de aquecimento de 1°C/min, com o objetivo de promover a eliminação da matéria orgânica. As temperaturas de tratamento térmico utilizadas foram: 400, 450, 500, 550, 600, 650 e 700°C, durante 2 h. Para cada substrato foram depositadas 4 camadas de resina de MTO, sendo que cada camada foi cristalizada antes da adição da camada posterior.

4 - Caracterizações

4.1 - Caracterização dos Pós Cerâmicos

4.1.1 - Análises Termogravimétricas

Os pós amorfos de MTO, “*puff*”, tratados termicamente a 350 °C por 2 horas foram submetidos a análises térmicas de Termogravimetria (TG) e Análise Termodiferencial (DTA). As duas análises mencionadas foram realizadas em um aparelho TA Instruments utilizando fluxo de oxigênio de 50 cm³/min em cadinho de alumina. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, partindo-se da temperatura ambiente até 1200 °C. Estas análises tiveram como objetivo estimar as faixas de temperatura nas quais ocorrem mudanças de fases, eliminação de material orgânico, bem como quantificar as perdas de massa sofridas pela amostra.

4.1.2 - Difractometria de Raios X e Refinamento pelo Método de Rietveld

Para a determinação das fases dos pós de MTO e seus respectivos graus de ordem de estrutura cristalina em longas distâncias, utilizou-se a difração de raios X (DRX) em um difratômetro Rigaku de anodo rotatório modelo DMax/2500PC, usando radiação CuK_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com tensão 40 kV e 150 mA em um intervalo de 20 a 120° no modo 2 θ 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 Rietveld⁹⁴ 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 *et al.*,⁹⁵ e o *background* foi ajustado por uma função polinomial.

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.

$$FM = \sum_{i=1}^N w_i (y_{io} - y_{ic})^2, \quad 4.1.2$$

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^o 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. A partir do difratograma obtido (ou observado) estas estruturas são refinadas de modo que o difratograma calculado se aproxime “o melhor possível” do difratograma observado.⁹⁶ Isto pode ser verificado por meio dos índices de concordância R_{Bragg} , R_{WP} e o R_{exp} , em que:

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

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

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

Em geral, para um bom refinamento os valores de R_{Bragg} , variam de 2 a 3.

Para o uso desse método de refinamento os difratogramas de raios X foram adquiridos numa varredura de 10 a 110°, tempo de exposição de 8,0s, passo angular de 0,020° nas amostras de interesse. Foi utilizada uma função de pseudo-Voigt para fitar os parâmetros estruturais (fator de escala, *background*, forma, largura dos picos, posições atômicas e parâmetros de rede).

4.1.3 - Espectroscopia de Micro-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. As análises das amostras foram realizadas em temperatura ambiente através de um espectrômetro T64000 da marca Jobin-Yvon (França). O espectro foi obtido utilizando-se um comprimento de onda de 514,5 nm e laser de argônio, mantendo-se na potencia máxima de 8 mW.

4.1.4 - Espectroscopia de Absorção de Raios X

A absorção de raios X próxima a borda do elemento a ser analisando permite informações relativas à simetria local do elemento e seu estado de oxidação. Os espectros de absorção na borda K do titânio (Ti-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. 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.

4.1.5 - Espectroscopia de Absorção de luz na região do ultravioleta-visível

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 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. O “*gap*” óptico (E_g) da amostra foi calculado pelo método de WOOD e TAUC.⁹⁷ 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. De acordo com estes autores, a energia de *band gap* óptico está relacionada com a absorbância e energia do fóton pela seguinte equação:

$$h\nu\alpha \propto \left(h\nu - E_g^{opt} \right)^n, \quad (4.1.6)$$

em que α é a absorbância, h é a constante de Planck, ν é a frequência, E_g^{opt} é a energia de *band gap* óptico e n é a constante associada aos diferentes tipos de transições eletrônicas ($n = 1/2, 2, 3/2,$ ou 3 para transição permitida direta, permitida indireta, proibida direta e proibida indireta, respectivamente). De acordo com a literatura,⁹⁸ os titanatos são caracterizados por apresentarem transições diretas permitidas e neste caso então, $n = 2$.

4.1.6 - Espectroscopia de Fotoluminescência

Esta técnica, associada às outras técnicas de caracterização estrutural, permitiu uma avaliação do grau de ordem e desordem das amostras de MTO. O comprimento 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 μm . 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.

4.1.7 - Decomposição das Curvas de Fotoluminescência

O espectro de emissão luminescente pode ser decomposto utilizando-se de uma função Gaussiana com objetivo de quantificar a contribuição de cada cor no espectro eletromagnético. Para o processo de decomposição da banda larga dos espectros de emissão FL foi utilizado o *software PeakFit*⁹⁹ que permite identificar e quantificar os picos. Para cada componente da banda larga de emissão FL original foi determinada a área e a intensidade do pico. A percentagem de contribuição de cada componente da banda larga foi obtida dividindo a área do pico da componente pela área total da banda larga de emissão FL original.

4.1.8 - Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução

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.

4.2 - Caracterização dos filmes finos

4.2.1 - Difratometria de Raios X

Para avaliar o grau de organização estrutural e determinar as fases dos filmes finos de MTO em longas distâncias, utilizou-se a difratometria de raios X (DRX). Foi utilizado um difratômetro Rigaku de anodo rotatório modelo DMax/2500PC, usando radiação CuK_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com tensão 40 kV e 150 mA em um intervalo de 20 a 120° no modo 2 θ 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*).

4.2.2 - Espectroscopia de Micro-Raman

O espectro de micro-Raman dos filmes finos foram realizadas em temperatura ambiente através de um espectrômetro T64000 da marca Jobin-Yvon (França) que possui um monocromador triplo acoplado a um detector CCD. O espectro foi obtido utilizando-se um comprimento de onda de 514,5 nm e laser de argônio, mantendo-se na potencia máxima de 8 mW.

4.2.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução

As características microestruturais dos filmes finos 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.

4.2.4 - Espectroscopia de Absorção de luz na região do ultravioleta-visível

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 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. Assim como nos pós de MTO, o *gap* óptico (E_g) dos filmes finos também foram calculados pelo método de WOOD e TAUC.⁹⁷

4.2.5 - Espectroscopia de Fotoluminescência

Esta técnica permitiu uma avaliação do grau de ordem e desordem dos filmes finos de MTO. O comprimento de onda de excitação foi provido 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 μm . 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.

4.2.6 - Decomposição das Curvas de Fotoluminescência

Para o processo de decomposição dos espectros de emissão FL foi utilizado o *software PeakFit*⁹⁹ que permite identificar e quantificar os picos. Para cada componente da banda larga de emissão FL original foi determinada a área e a intensidade do pico. A percentagem de contribuição de cada componente da banda larga foi obtida dividindo a área do pico da componente pela área total da banda larga de emissão FL original.

4.2.7 - Microscopia de Força Atômica (AFM)

A avaliação da morfologia superficial e da rugosidade para os filmes finos de MTO foram realizados por AFM utilizando-se o microscópio Nanoscope III-A-Digital Instruments.

5 - Resultados e Discussão

5.1 - Pós cerâmicos

5.1.1 - Análises Termogravimétricas

As análises termogravimétricas (TGA-DTA) foram realizadas com o intuito de verificar em quais temperaturas ocorrem a eliminação do material orgânico (AC e EG), quantificar as perdas de massa sofridas pela amostra de MTO e estimar as faixas de temperatura onde ocorrem as mudanças de fases.

A Figura 5.1 ilustra o comportamento térmico do pó precursor calcinado a 350 °C durante 2 horas (*"puff"*) que foi estudado por meio de medidas de TGA-DTA. Analisando-se a figura, pela curva de perda de massa, pode-se verificar que o sistema apresenta 2 estágios de perda de massa: o primeiro estágio entre 100 e 308 °C, que corresponde a uma perda de cerca de 10% devido à decomposição de orgânicos residuais como o AC e o EG; o segundo, entre 308 e 707 °C que corresponde a decomposição de orgânicos não decompostos no primeiro estágio. Ambos estágios indicam uma forte perda de massa devido a decomposição de solvente residual e decomposição de compostos orgânicos presentes no pó precursor. Isto pode ser verificado na curva de DTA, onde aparecem os picos em 508 e 676 °C que são correspondentes à perda de material orgânico.

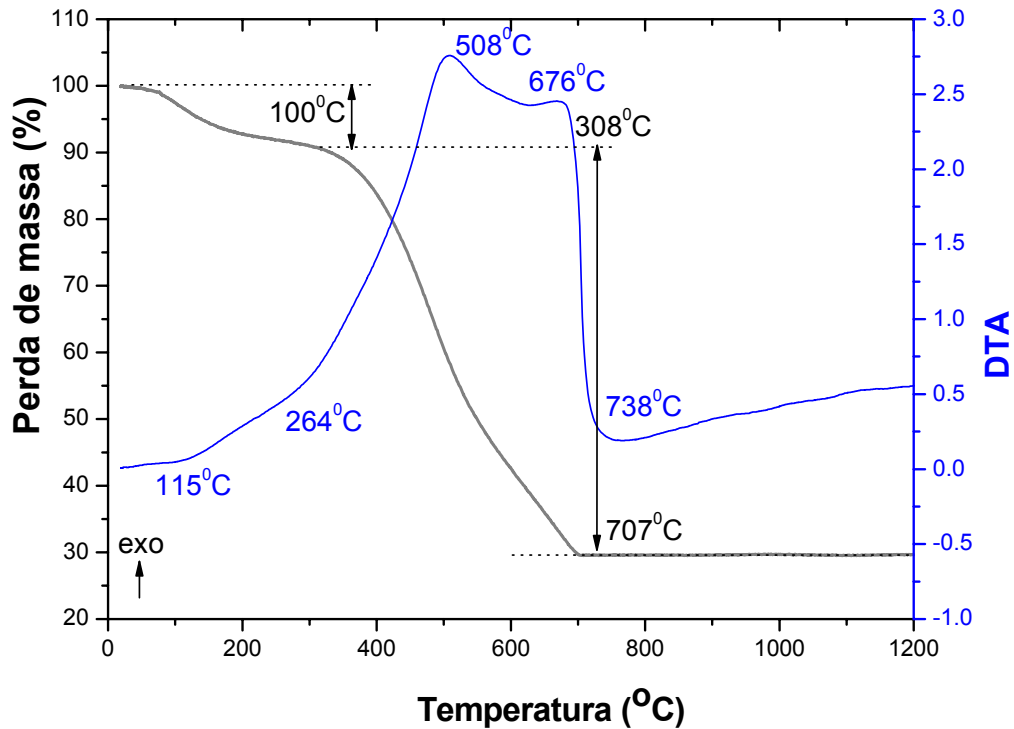


FIGURA 5.1 - Curvas de TGA-DTA referente ao precursor amorfo de MTO (“puff”) calcinado a 350°C durante 2 horas.

A partir de 707°C não foi mais observado perda de massa, o que sugere a formação de um óxido estável, o MTO, apresentando estabilidade térmica em altas temperaturas, o que pode ser confirmado pela curva de DTA, onde um óxido estável pode ser obtido a uma temperatura acima de 700°C.

5.1.2 - Caracterização das Fases

A Figura 5.2 (a) mostra o difratograma de raios X obtido para as amostras de MTO tratados termicamente de 400 a 700°C. Como pode ser observado na figura, a amostra tratada em 400°C é amorfa, ou seja, não apresenta ordem estrutural a longa distância, está completamente desordenada. As amostras tratadas de 450 a 550°C, apresentam ordem-desordem estrutural devido a transformação de fases, ou seja, nestas condições de tratamento térmico ainda não alcançaram completa organização estrutural em longas distâncias.

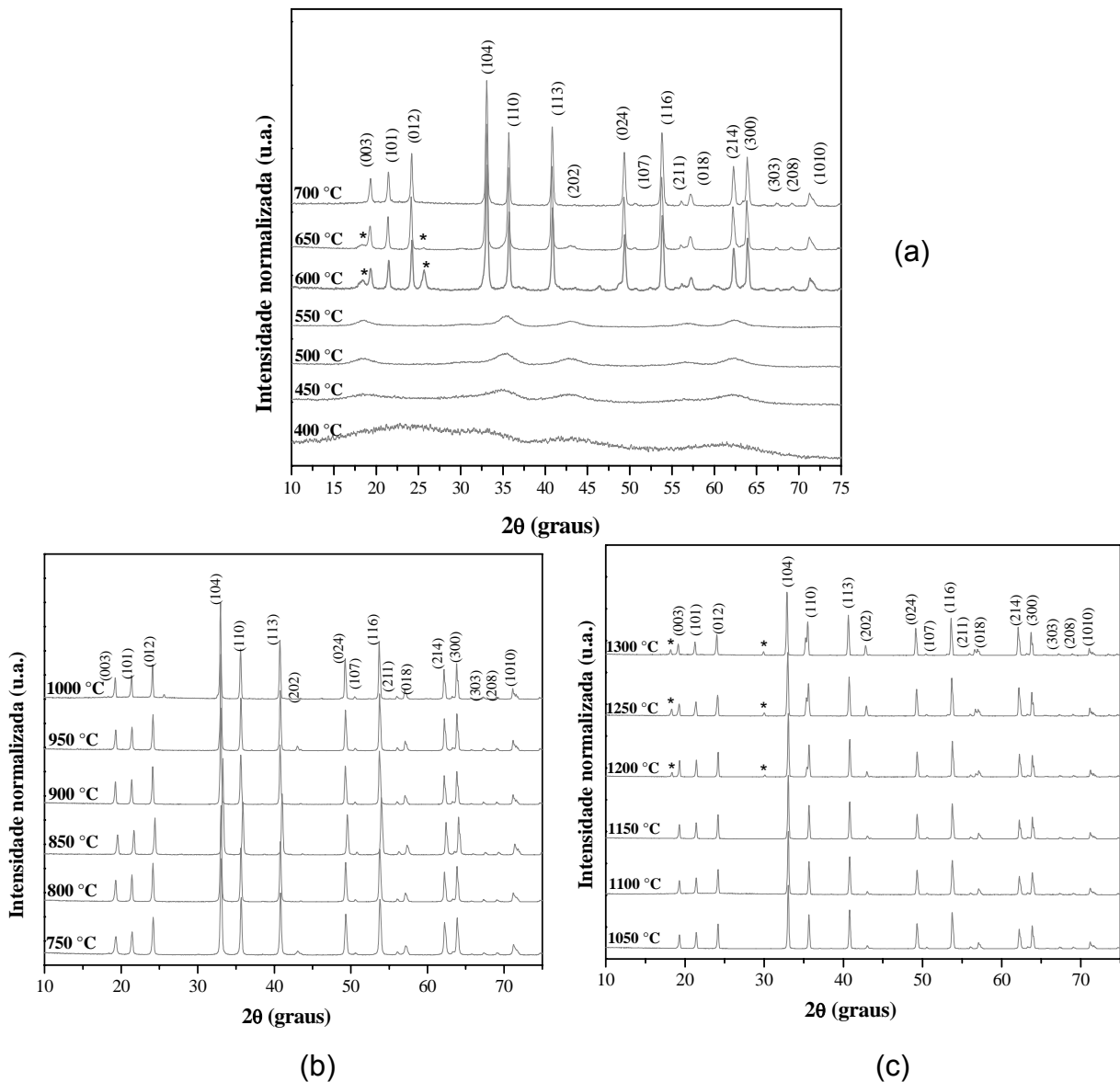


FIGURA 5.2 - (a) Difratoograma de raios X para os pós de MTO obtidos pelo método dos precursores poliméricos tratados termicamente de 400 a 700°C; (b) de 750 a 1000°C e (c) de 1050 a 1300°C.

O início da cristalização da fase de MTO é na temperatura de 600°C, em que se observa o aparecimento dos picos de difração, indicando que acima desta temperatura as amostras estão organizadas a longas distancias. Em 700°C a fase de MTO pura é obtida e todos os picos de difração podem ser indexados como uma estrutura romboedral do tipo ilmenita com grupo espacial $R\bar{3}$, segundo a ficha

ICDD nº 06-0494. As demais amostras apresentam-se ordenadas em longas distâncias, bem cristalinas e monofásicas, até a temperatura de 1200°C, onde pode ser verificado o aparecimento de uma fase secundária, o Mg_2TiO_4 , de estrutura cúbica, conforme a Figura 5.2 (b) e (c).

De acordo com o difratograma de raios X refinado para as amostras que apresentam esta fase, ou seja, em temperaturas de tratamento térmico acima de 1200°C. Os picos para esta fase secundária podem ser indexados como sendo a estrutura cúbica, de acordo com a literatura.^{100,101}

Com intuito de melhor caracterizar a fase romboedral do MTO implementou-se o método de refinamento estrutural de *Rietveld* para os sistemas. O refinamento de estrutura de *Rietveld* permite a determinação estrutural do retículo cristalino do material e fornece informações precisas e confiáveis a respeito dos parâmetros refináveis para a estrutura cristalina do composto como mostra a Tabela 5.1.

Como pode ser verificado na Tabela 5.1, os resultados obtidos de parâmetros de rede (a, b e c) e posições atômicas (x, y e z) para as amostras de MTO tratadas termicamente de 700 a 1300°C apresentam algumas pequenas variações com a temperatura de tratamento térmico, mas de modo geral, os dados refinados revelam que estes estão próximos a aqueles encontrados na literatura para este mesmo material.¹⁰²

TABELA 5.1 - Parâmetros utilizados e refinados pelo método de *Rietveld* para amostras de MTO.

Amostra	Átomo	x	y	z	Parâmetros de rede (Å)		
					a	B	c
700	Mg	0	0	0.3555	5.058	5.058	13.908
	Ti	0	0	0.1446			
	O	0.3167	0.0176	0.2476			
800	Mg	0	0	0.3558	5.056	5.056	13.908
	Ti	0	0	0.1449			
	O	0.3174	0.0164	0.2485			
900	Mg	0	0	0.3559	5.056	5.056	13.909
	Ti	0	0	0.1449			
	O	0.3179	0.0209	0.2471			
1000	Mg	0	0	0.3562	5.063	5.063	13.913
	Ti	0	0	0.1449			
	O	0.3168	0.0190	0.2485			
1100	Mg	0	0	0.3554	5.056	5.056	13.912
	Ti	0	0	0.1446			
	O	0.3158	0.0196	0.2471			
1200	Mg	0	0	0.3558	5.056	5.056	13.907
	Ti	0	0	0.1447			
	O	0.3166	0.0212	0.2471			
1300	Mg	0	0	0.3560	5.058	5.058	13.914
	Ti	0	0	0.1449			
	O	0.3154	0.0170	0.2479			

A Tabela 5.2 apresenta os valores dos coeficientes de confiabilidade para as amostras de MTO refinadas. Como pode ser verificado na tabela, valores encontrados caracterizam ajustes com valores de R_B próximos ou dentro da margem aceitável, de acordo com os valores citados no item 4.1.2.

TABELA 5.2 - Coeficientes de confiabilidade dos refinamentos para as amostras de MTO.

Amostra	Coeficientes		
	R_B (%)	R_P (%)	R_{WP} (%)
700	3,54	6,95	9,28
800	3,87	6,36	8,97
900	3,64	5,11	7,19
1000	1,93	6,03	9,45
1100	2,70	5,27	7,93
1200	1,99	5,89	7,20
1300	4,77	6,67	9,38

A Figura 5.3 ilustra a representação esquemática da célula unitária do MTO utilizando-se o programa JSV (*Java Structure Viewer*).

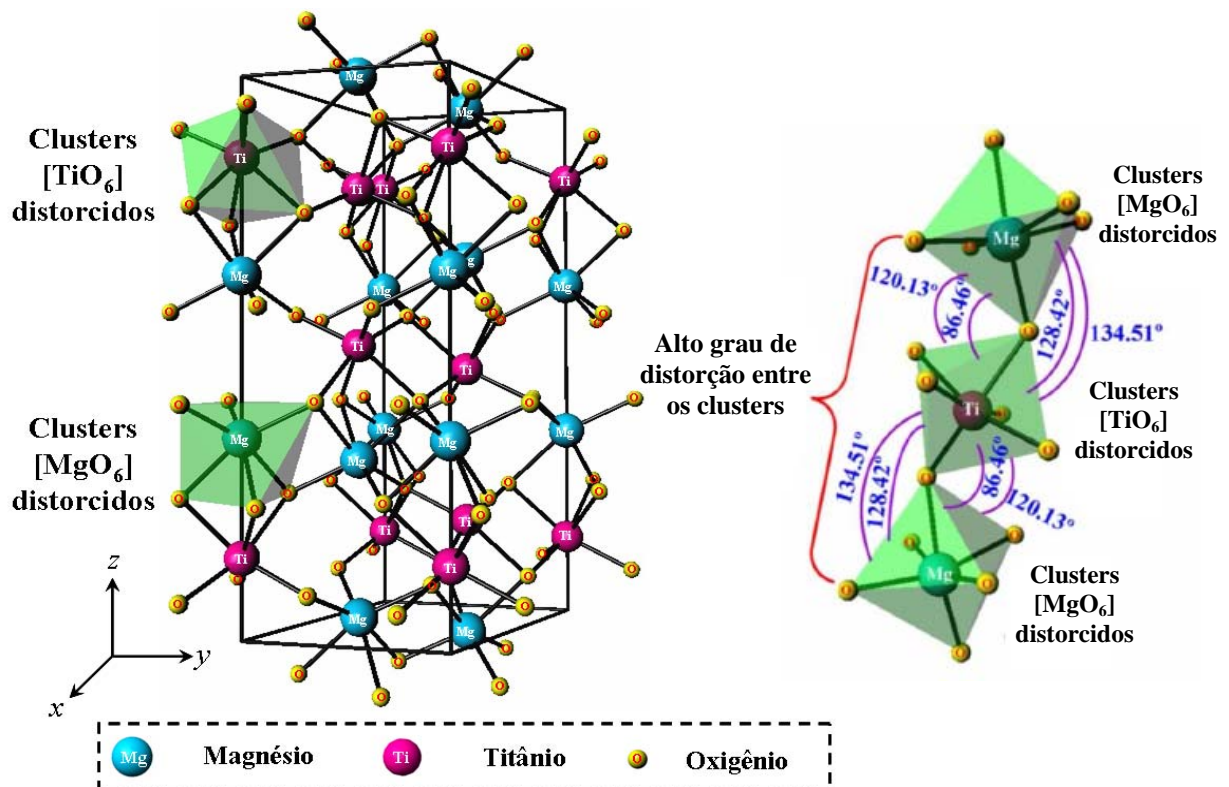


FIGURA 5.3 - Representação esquemática da célula unitária do MTO de estrutura romboedral.

A simulação estrutural foi feita a partir dos dados calculados pelo refinamento de estrutura de *Rietveld* para a amostra tratada termicamente em 700°C. Na célula unitária do MTO, os átomos de Mg e Ti estão coordenados a seis átomos de oxigênios, formando clusters complexos de $[MgO_6]$ e $[TiO_6]$ na estrutura, resultando em um poliedro de configuração octaédrica. Pode-se observar que tanto o Ti como o Mg estão fora de suas posições centrossimétricas no octaedro formado pelos oxigênios e também verifica-se por intermédio dos ângulos diedrais que os clusters complexos de $[MgO_6]$ e $[TiO_6]$ estão altamente distorcidos na célula unitária. Os ângulos entre estes clusters foram estimados qualitativamente pelo programa JSV e através de dados de refinamentos estrutural de *Rietveld*.

Os ângulos α reportados na Tabela 5.3 correspondem aos ângulos entre octaedros adjacentes de TiO_6 e de MgO_6 , ou aos ângulos entre Ti–O–Mg na rede romboedral do MTO, como ilustra a Figura 5.4. Como pode ser observado, estes ângulos sofrem pequenas variações com a temperatura de tratamento térmico. Analogamente, a amostra tratada termicamente em 700°C ilustrada na Figura 5.4, as demais amostras também apresentam um elevado grau de distorção estrutural.

Um comportamento semelhante a este foi reportado por MOREIRA *et al.*,¹⁰³ para o $CaTiO_3$ obtido pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Os ângulos Ti-O-Ti sofrem variações dependendo do tempo de síntese utilizado. As variações nestes ângulos foram comparadas com uma amostra de $CaTiO_3$ referência, sintetizada por outro método, sendo cristalina e não luminescente, onde o ângulo estimado foi de 158°. Observou-se que a diferença entre esta amostra cristalina e as amostras obtidas pelo método hidrotérmico chegou a quase 4°, indicando uma alta distorção entre os clusters adjacentes de $[TiO_6]$.

TABELA 5.3 - Ângulo entre os clusters adjacentes de MgO_6 e TiO_6 obtidos pelo método de refinamento de estrutura de *Rietveld*.

Amostra	Ângulo α (°)
700	134,51
800	134,74
900	135,08
1000	135,11
1100	134,96
1200	135,26
1300	134,61

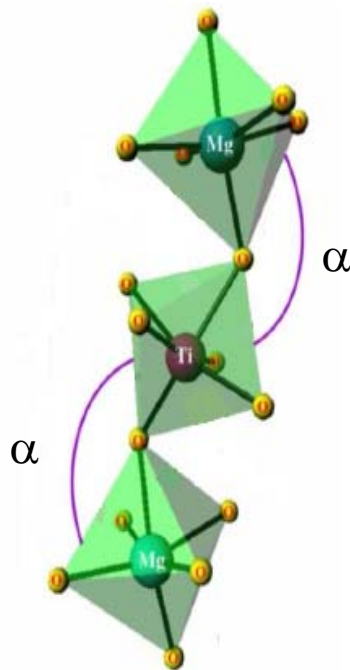


FIGURA 5.4 - Representação da célula unitária do MTO romboedral com o ângulo α descritos na Tabela 4.

5.1.3 - Espectroscopia de Micro-Raman

A espectroscopia de micro-Raman (MR) é uma técnica que foi utilizada neste trabalho com a finalidade de avaliar o grau de organização estrutural dos pós

de MTO a curta distância. A Figura 5.5 (a-c) ilustra o espectro de MR para os pós de MTO tratados termicamente de 400 até 1300°C. Como pode ser observado na figura, não são observados modos de Raman ativos para a amostra de MTO tratada termicamente em 400°C, o que indica que esta amostra é Raman inativa e está completamente desordenada a curta distância.

Não são observados modos Raman ativos e bem definidos para os pós de MTO tratados termicamente na faixa de temperatura de 450 a 550°C, o que indica a presença de ordem e desordem estrutural à curta distância. As flechas na figura 5.5 (a) indicam que está havendo uma sobreposição de picos, o que é um indício que a amostra está se organizando com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Para as amostras tratadas em temperaturas acima de 600°C, todos os 10 modos de Raman ativos ($5A_g + 5B_g$) são observados, o que indica que está ocorrendo uma organização estrutural a curta distância com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Estes modos são teoricamente esperados e observados na literatura para este material,^{24,104-105} caracterizando uma estrutura ordenada a curta distância.

Os modos A_g situados em 229,9 cm^{-1} e 310 cm^{-1} são devido às vibrações dos átomos de Mg e Ti ao longo do eixo z. Os outros modos A_g observados em 400,2 cm^{-1} , 501,2 cm^{-1} e 716,4 cm^{-1} são vibrações dos átomos de O. Particularmente, para os modos em 501,2 cm^{-1} e 716,4 cm^{-1} os 6 átomos de O apresentam vibrações do tipo estiramento, mas cada um com diferentes direções no octaedro. O intenso modo E_g verificado em 285,8 cm^{-1} é relatado como sendo a vibração de estiramento anti-simétrica do octaedro de O. Os modos E_g localizados em 330,9 cm^{-1} e em 356,5 cm^{-1} podem ser descritos como torção do octaedro de O com as vibrações dos átomos de Mg e Ti paralelos ao eixo xy.

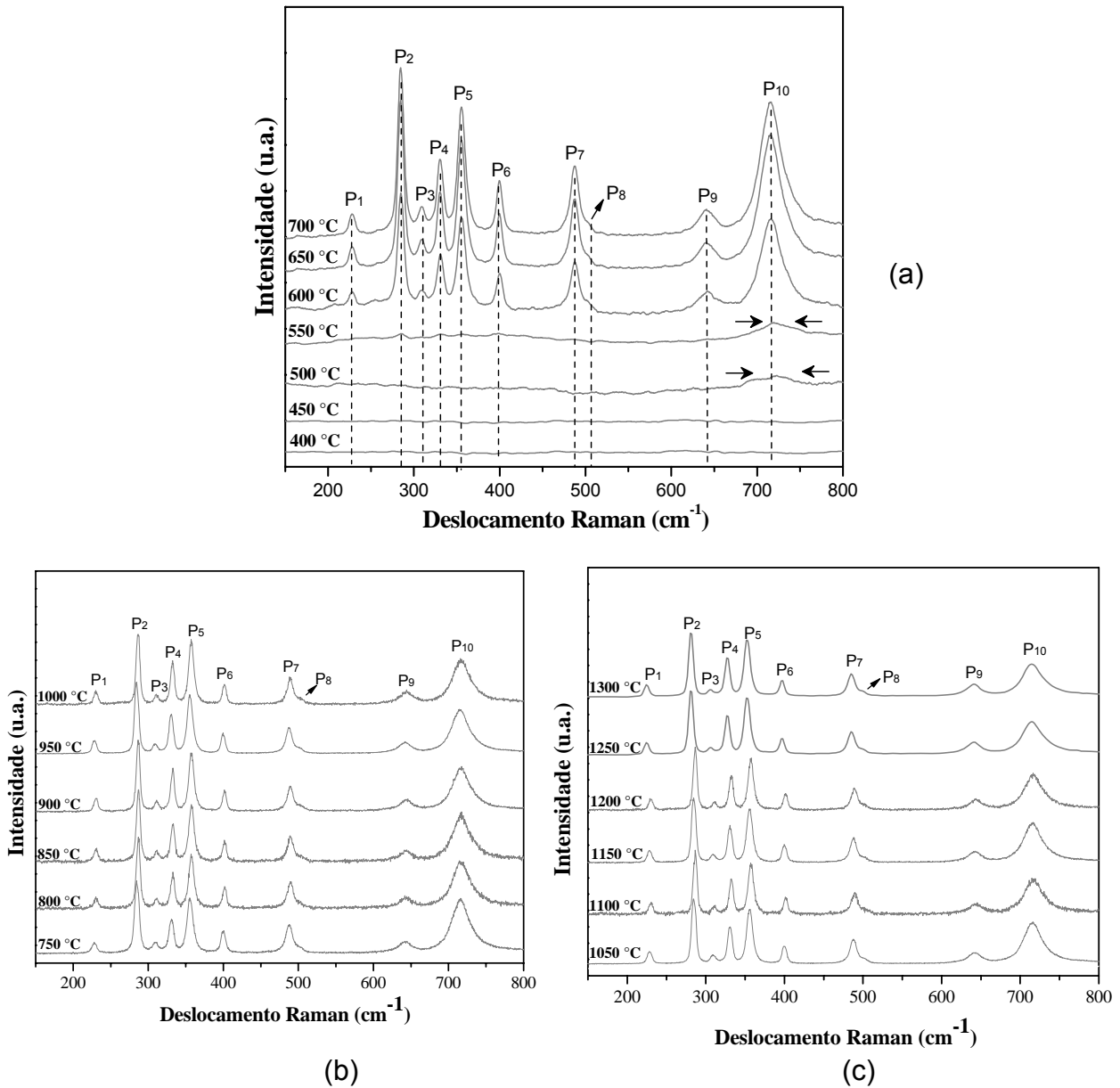


FIGURA 5.5 - (a) Espectros de MR para os pós de MTO obtidos pelo método dos precursores poliméricos tratados termicamente de 400 a 700°C; (b) de 750 a 1000°C e (c) de 800 a 1300°C.

Os modos E_g que aparecem em 488,9 cm⁻¹ e 643,9 cm⁻¹ são devido as vibrações de estiramento anti-simétricas e torção dos oxigênios do octaedro com as vibrações catiônicas paralelas ao plano xy.

A tabela 5.4 relaciona as posições dos dez modos Raman (P1-P10) para a amostra tratada termicamente em 900 °C, como também um comparativo entre os modos Raman encontrados na literatura para o mesmo material. WANG *et*

al.,¹⁰⁵ obtiveram o MTO por reação em estado sólido a uma temperatura de tratamento térmico de 1400°C por 10 h e utilizaram o método *ab initio* para calcular os modos Raman do material obtido.

OKADA *et al.*,¹³ também utilizaram o método de reação em estado sólido para a obtenção do MTO. Para isso, a temperatura de tratamento térmico chegou em 1800°C durante 80 h.

Pode-se observar na Tabela 5.4 que há uma diferença nas posições dos modos Raman e isto pode ser atribuído as diferenças nos métodos de preparação, tamanho médio de cristalito e ao grau de ordenamento estrutural.

TABELA 5.4 - Posição dos modos Raman analisados dos pós de MTO obtidos pelo MPP em comparação com os modos reportados na literatura.

Método	A _g	E _g	A _g	E _g	E _g	A _g	E _g	A _g	E _g	A _g	Ref.
	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆	P ₇	P ₈	P ₉	P ₁₀	
MPP	229	286	310	330	356	400	488	501	643	716	Este trabalho
MES	225	281	306	328	353	398	486	500	641	715	105
MES	224	281	306	327	352	397	485	487	641	714	13

A_n = tipo de simetria; P_n = número do pico (cm⁻¹); MPP = método dos precursores poliméricos; MES = método por estado sólido, Ref. = referência.

5.1.4 - Espectroscopia de Absorção de Raios X

Os espectros de XANES (*X-ray Absorption Near-Edge Structure*) na faixa de 4960 eV até 5100 eV dos pós de MTO nas temperaturas de tratamento térmico 450, 500, 550 e 700°C estão ilustrados na Figura 5.6 (a) e (b). Estes espectros conduzem a uma investigação mais rigorosa da ordem e desordem estrutural a curto alcance do material.

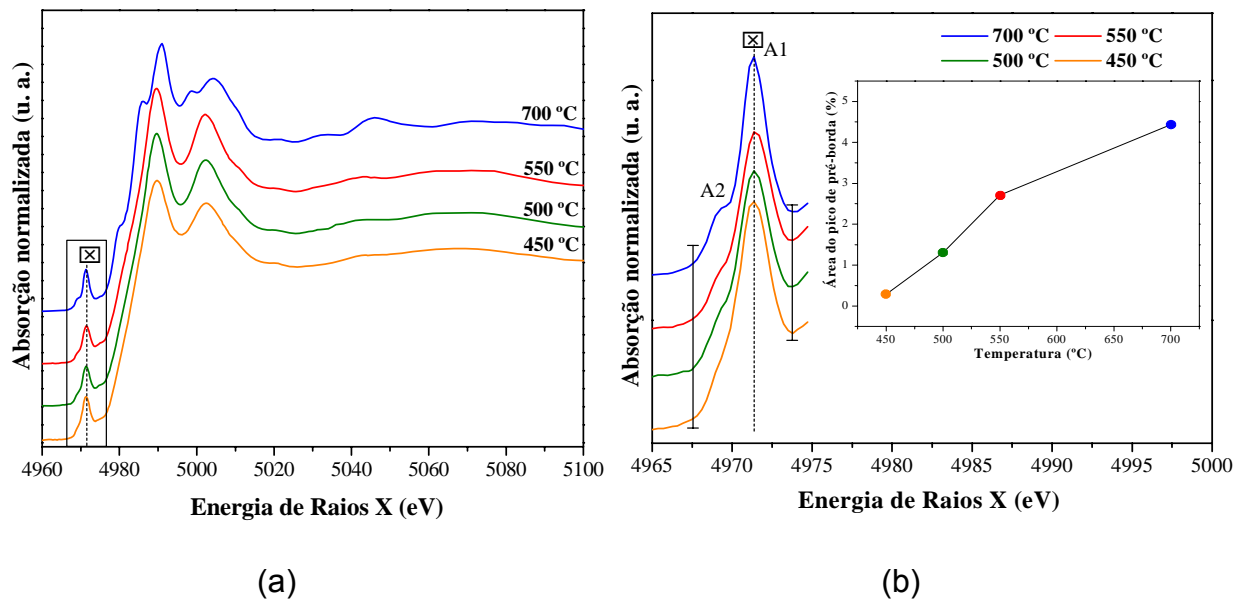


FIGURA 5.6 - (a) Espectro de XANES dos pós de MTO calcinados em 450, 500, 550 e 700°C (b) Espectro de XANES na linha da pré-borda do Ti na faixa de 4965 eV até 4975 eV. O *inset* ilustra a área do pico da pré-borda em função da temperatura de tratamento térmico.

A literatura relata que o pico observado na figura 5.6 (b) (A1) em aproximadamente 4971 eV está associado a transição eletrônica $1s-3d$ no átomo de Ti.¹⁰⁶⁻¹⁰⁷ Esta transição eletrônica proibida é normalmente permitida devido a mistura dos orbitais $2p$ do oxigênio com os orbitais vazios $3d$ do titânio.¹⁰⁸ Como este pico está relacionado com a coordenação do átomo de Ti com os átomos de O no octaedro, um aumento na intensidade deste pico indica que o átomo de Ti está fora do centro de simetria deste octaedro.¹⁰⁹ FARGES *et al.*,¹¹⁰ reportaram que a intensidade e a energia deste pico nos titanatos podem ser classificadas em três grupos distintos, que são dependentes do número de coordenação dos átomos de Ti (4, 5 ou 6) com os átomos de O. Para a amostra calcinada em 700°C pode-se verificar a presença de um pequeno ombro, não observado nas demais amostras (A2). A presença deste ombro está relacionada com a ordem-desordem estrutural.

Então, a área deste pico em 4971 eV foi calculada para cada uma das amostras para determinar a porcentagem de clusters $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$ na estrutura. No *inset* da Figura 5.6 (b) foi verificado que a área dos picos aumenta em função do

aumento da temperatura de tratamento térmico das amostras. Este comportamento sugere um aumento na concentração de clusters $[\text{TiO}_6]$ na estrutura deste material.

A Figura 5.7 (a) apresenta a área dos picos calculada bem como as porcentagens de clusters complexos de $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$ obtidos para cada um dos picos. Como pode ser verificado através dos resultados obtidos pelas análises de DRX e MR, o pó tratado termicamente em 700°C apresenta alto nível de organização estrutural à longa e curta distância e, portanto considera-se que esta amostra tenha a maior porcentagem de clusters de $[\text{TiO}_6]$ na estrutura (100% de $[\text{TiO}_6]$). Esta interpretação foi baseada em estudos teóricos reportados na literatura para os titanatos desordenados estruturalmente.^{98,111}

Como pode ser observado na Figura 5.7 (b), um aumento na temperatura de tratamento térmico é capaz de aumentar o grau de ordenamento estrutural. Conseqüentemente, este comportamento é acompanhado de uma progressiva redução na porcentagem de clusters $[\text{TiO}_5]$ neste titanato devido à transformação $[\text{TiO}_5] - [\text{TiO}_6]$ para clusters de $[\text{TiO}_6]$ no sistema.

Os defeitos locais na estrutura do MTO estão relacionados às vacâncias complexas de oxigênio nos titanatos que podem ocorrer em três diferentes estados: a vacância complexa de $[\text{TiO}_5. V_o^x]$ que apresenta dois elétrons emparelhados $\uparrow\downarrow$, e é neutra em relação à rede, a vacância $[\text{TiO}_5. V_o^\bullet]$ que é monocarregada, ionizada e possui um elétron desemparelhado \uparrow , e por fim a vacância complexa de $[\text{TiO}_5.V_o^{\bullet\bullet}]$ que não apresenta nenhum elétron desemparelhado e é duplamente carregada em relação à rede. Uma alta dipolaridade eletrônica pode ser formada, numa dada região, produzindo uma assimetria eletrônica localizada, constituindo-se de uma região com alta densidade eletrônica (elétrons) e outro com baixa densidade (buracos). Estes defeitos de elétrons-buracos podem ser aprisionados na rede formando os clusters complexos de $[\text{TiO}_5. V_o]$.

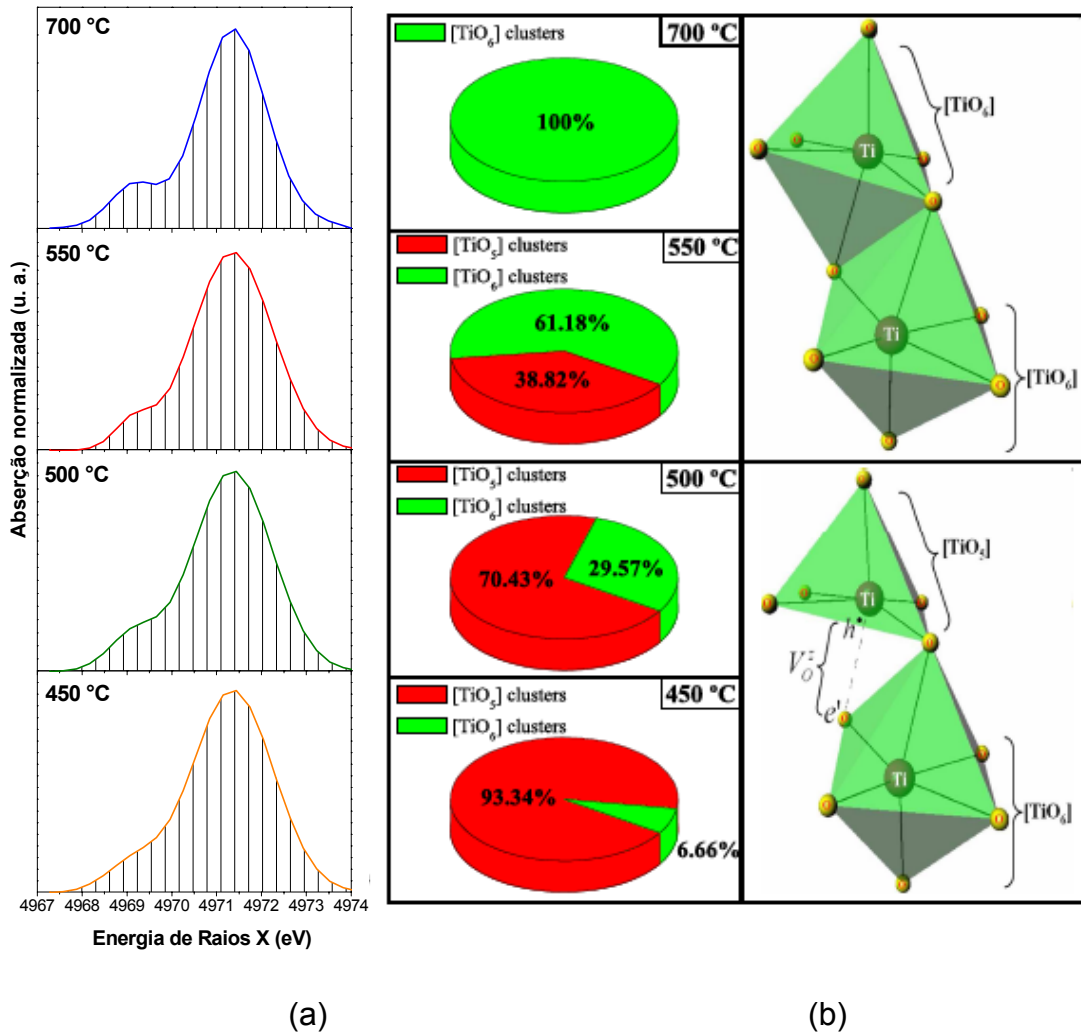


FIGURA 5.7 - (a) Área calculada pela integração do espectro de XANES para os pós de MTO tratados em 450, 500, 550 e 700°C e (b) Resultado da integração do espectro de XANES em porcentagem de clusters de $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$. Os *insets* ilustram os clusters octaédricos distorcidos $[\text{TiO}_6]-[\text{TiO}_6]$ para o MTO ordenado e $[\text{TiO}_5.V_o^z]-[\text{TiO}_6]$ para o MTO com ordem-desordem estrutural.

As Figuras 5.8 (a) e (b) ilustram os espectros de XANES para as amostras tratadas em mais altas temperaturas, 800, 900, 1100 e 1150°C. Como é esperado, as amostras cristalinas apresentam um pequeno ombro que está relacionado com a ordem-desordem estrutural, identificado como A2 na Figura 5.8 (b).

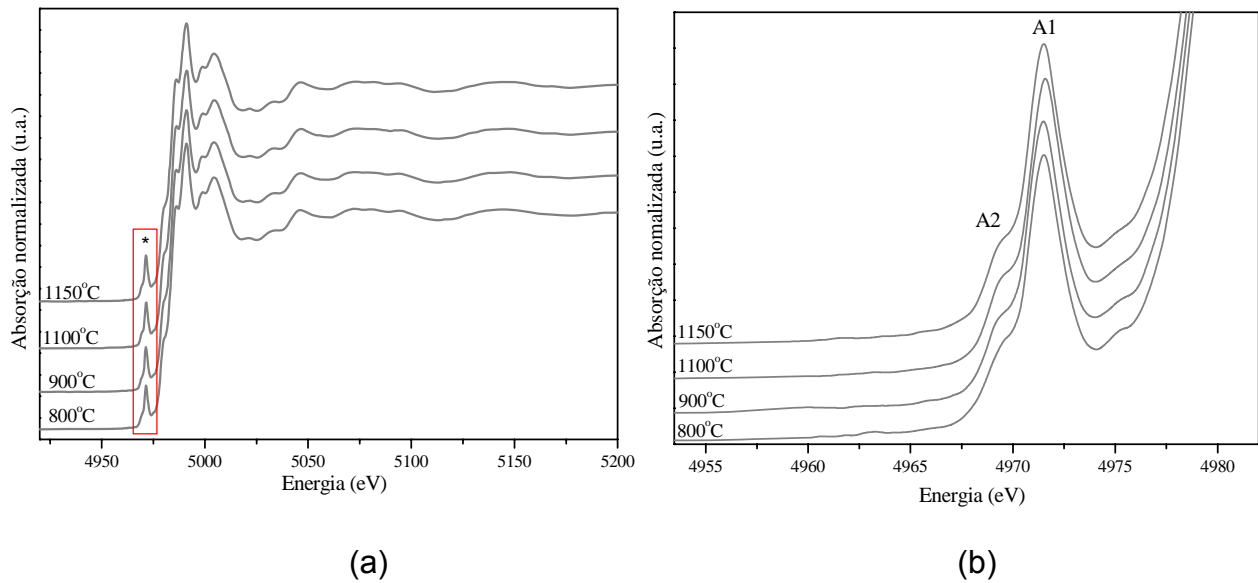


FIGURA 5.8 - (a) Espectro de XANES na faixa de 4960 até 5100 eV dos pós de MTO tratados termicamente em 800, 900, 1100 e 1150. (b) espectro de XANES na linha da pré-borda do Ti na faixa de 4965 até 4975 eV.

A Tabela 5.5 mostra a relação da posição, área e intensidade dos picos da pré-borda (A1 e A2) para os pós de MTO cristalinos.

TABELA 5.5 - Posições, áreas e intensidades do pico A1 para as amostras de MTO cristalinas.

Amostra	Posição do pico (A1)	Área do pico (A1)	Intensidade (A1)
800	4971,53	0,31	0.15
900	4971,50	0,31	0,16
1100	4971,59	0,32	0,16
1150	4971,51	0,32	0.16

Como pode ser observado na tabela acima, ocorre um aumento na intensidade do pico A1 na pré-borda com o aumento da temperatura de tratamento térmico, isto pode indicar que o átomo de titânio não é centrossimétrico dentro do octaedro formado por oxigênios.

5.1.5 - Espectroscopia de Absorção de luz na região do ultravioleta-visível

Com a finalidade de detectar e compreender o efeito das distorções estruturais sobre a distribuição dos estados eletrônicos do MTO, 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 por intermédio de medidas de refletância difusa total.

Os espectros de absorção da Figura 5.9 referem-se ao MTO desordenado tratado termicamente em mais baixa temperatura, 400°C, o qual possui um *band gap* de 2,0 eV, e o ordenado, 1300°C, em que o *band gap* é de 3,4 eV. O pó ordenado apresenta um aspecto de absorção bem definido, em detrimento do desordenado, que apresenta uma absorção contínua que aumenta em função do aumento da energia, sugerindo a presença de estados localizados dentro da região proibida do *gap*. Os valores encontrados para os pós de MTO tratados de 400 a 1300°C encontram-se na Tabela 5.6. Como pode ser observado, há uma oscilação nos valores de *gap* para este material, o que indica que estes valores são controlados pelo grau de ordem e desordem estrutural na rede do MTO. Estes valores estão bem próximos do reportado pela literatura para este mesmo material, 3,7 eV.¹¹²

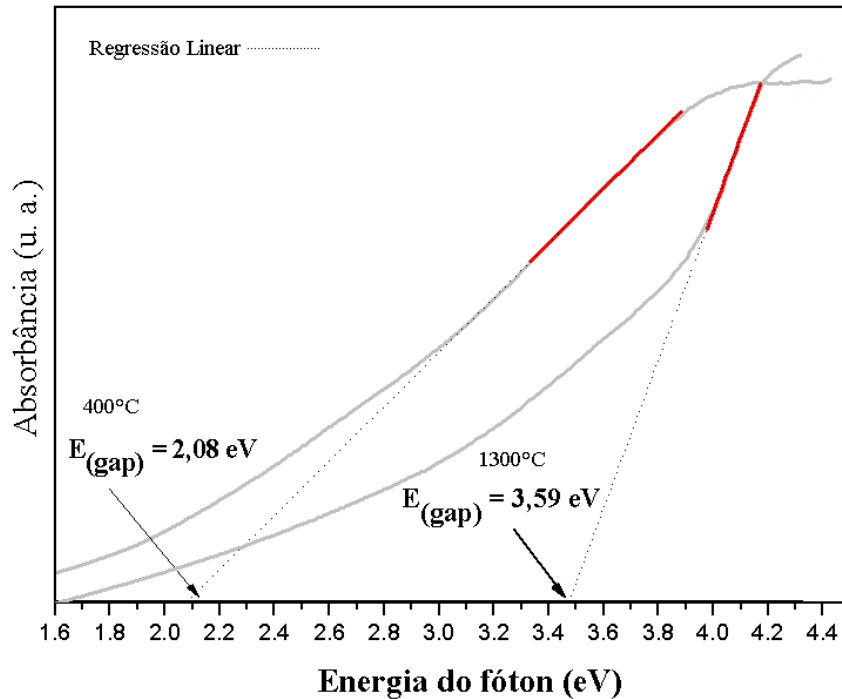


FIGURA 5.9 - Espectros de absorção óptica em função da energia do fóton para o MTO desordenado e ordenado.

A diminuição do *gap* nos pós estruturalmente desordenados pode ser atribuída às vacâncias de oxigênio, defeitos na rede, impurezas ou distorções nas ligações químicas que conduzem à formação de níveis localizados de energia no *gap* dos materiais. A “cauda” de absorção observada nos pós desordenados indica que as vacâncias complexas de oxigênio $[\text{TiO}_5 \cdot V_o^z] / [\text{MgO}_5 \cdot V_o^z]$ criam níveis intermediários na região proibida do *gap*. Com o processo de organização da rede há uma redução dos níveis localizados de energia e dos defeitos ligados à desordem estrutural. Nesse sentido, o UV-vis é uma boa ferramenta de investigação da ordem-desordem dos materiais. No entanto, essa técnica não indica a natureza desses defeitos, nem a sua concentração.

TABELA 5.6 - Valores de *gap* ótico para os pós de MTO tratados termicamente de 400 a 1300°C.

Amostra	<i>Band gap</i> ótico (eV)
400	2,0
450	3,0
500	3,6
550	3,7
600	3,6
650	3,9
700	4,0
750	3,9
800	3,9
850	3,7
900	3,8
950	4,0
1000	3,6
1050	4,0
1100	3,6
1150	4,0
1200	3,5
1250	4,0
1300	3,4

5.1.6 - 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. 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. A Figura 5.10 ilustra os espectros de FL medidos à temperatura ambiente para os pós de MTO submetidos a tratamento térmico a 400, 450, 500 e 550°C. O perfil da banda de emissão é típico de um processo multifôtonico e com vários níveis, isto é, um sistema onde o processo de relaxação ocorre por várias etapas, envolvendo a participação de numerosos estados no *gap* do material. Esse comportamento está relacionado a uma desordem estrutural e confirma a presença de novos estados eletrônicos. O aspecto geral do espectro é uma banda larga cobrindo quase todo o espectro da luz visível de ~460 a 850 nm.

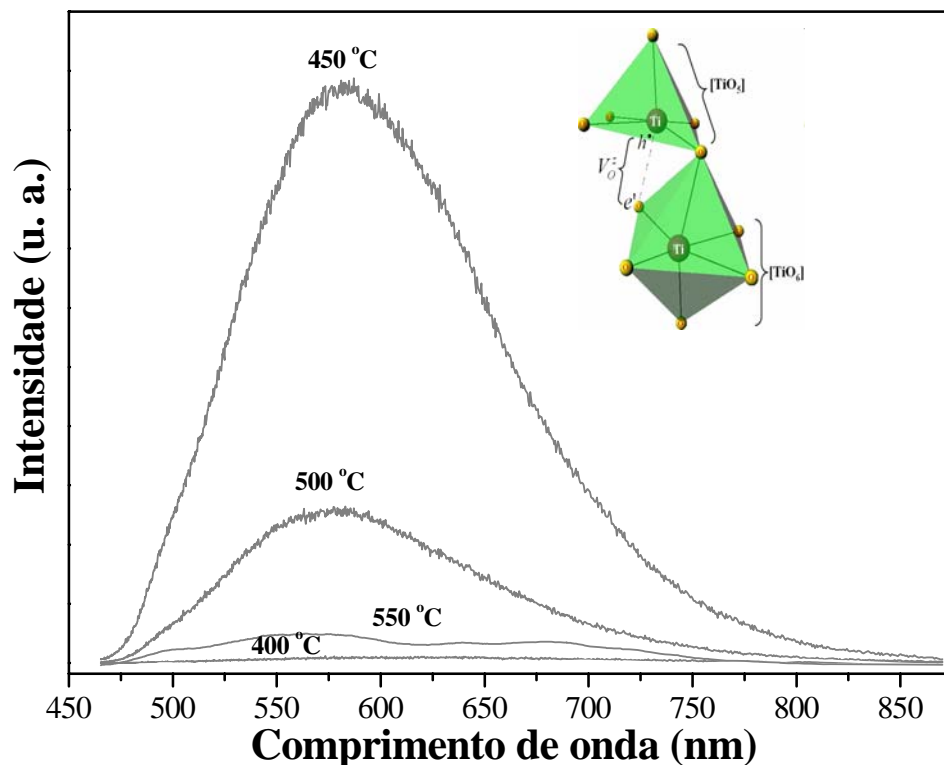


FIGURA 5.10 - Espectros de FL dos pós de MTO tratados termicamente em 400, 450, 500 e 550°C. O *inset* ilustra os clusters complexos de $[TiO_5]$ - $[TiO_6]$.

Como pode ser observado, o pó, estruturalmente desordenado de MTO tratado termicamente a 400°C, não apresenta emissão fotoluminescente. Os pós com ordem-desordem estrutural há uma intensa emissão de FL centrado em 580 nm (emissão verde amarelada) na amostra tratada termicamente em 450°C e uma emissão de FL centrada em 575 nm (emissão verde amarelada) no pó tratado termicamente a 500°C.

Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o processo de cristalização inicia-se e se completa nas temperaturas posteriores, a emissão FL diminui consideravelmente, como pode ser observado na amostra tratada termicamente em 550°C. Desse modo, as análises interessantes que concernem a FL relacionam-se aos pós tratados termicamente a 450 e 500°C, isto é, nos pós desordenados onde há a presença de *clusters* complexos de oxigênio.

Para uma melhor compreensão das diversas componentes de FL, derivadas de uma banda larga, e de sua dependência com a ordem-desordem estrutural do material, analisou-se as curvas de transições múltiplas, através do *software PeackFit*.⁹⁹ Baseando-se na tendência Gaussiana do processo luminescente, as curvas dos espectros de FL dos pós tratados termicamente a 450 e 500°C foram submetidos ao processo de decomposição e estão apresentados na Figura 5.11 (a) e (b). Os resultados estão listados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Parâmetros ajustados dos cinco picos Gaussianos.

T (°C)	Pico A centro (nm)	Area pico A (%)	Pico B centro (nm)	Area pico B (%)	Pico C centro (nm)	Area pico C (%)	Pico D centro (nm)	Area pico D (%)	Pico E centro (nm)	Area pico E (%)
450	512	4,6	554	25,7	603	40,5	662	23,3	733	5,8
500	502	1,6	545	30,4	591	29,2	641	23,7	698	15

As diferentes transições eletrônicas no espectro estão desde a região do verde até a região do infravermelho. As transições correspondentes ao pico A correspondem a região do verde do espectro eletromagnético. O pico B (região do verde-amarelado) atinge seu máximo de contribuição no filme fino tratado termicamente em 500°C, juntamente com o pico C, que nesta amostra corresponde a região do amarelo-alaranjado. O pico C tem seu máximo de contribuição na amostra tratada termicamente em 450°C (região do laranja). Os picos D e E

correspondem às regiões do vermelho e do infravermelho do espectro, respectivamente.

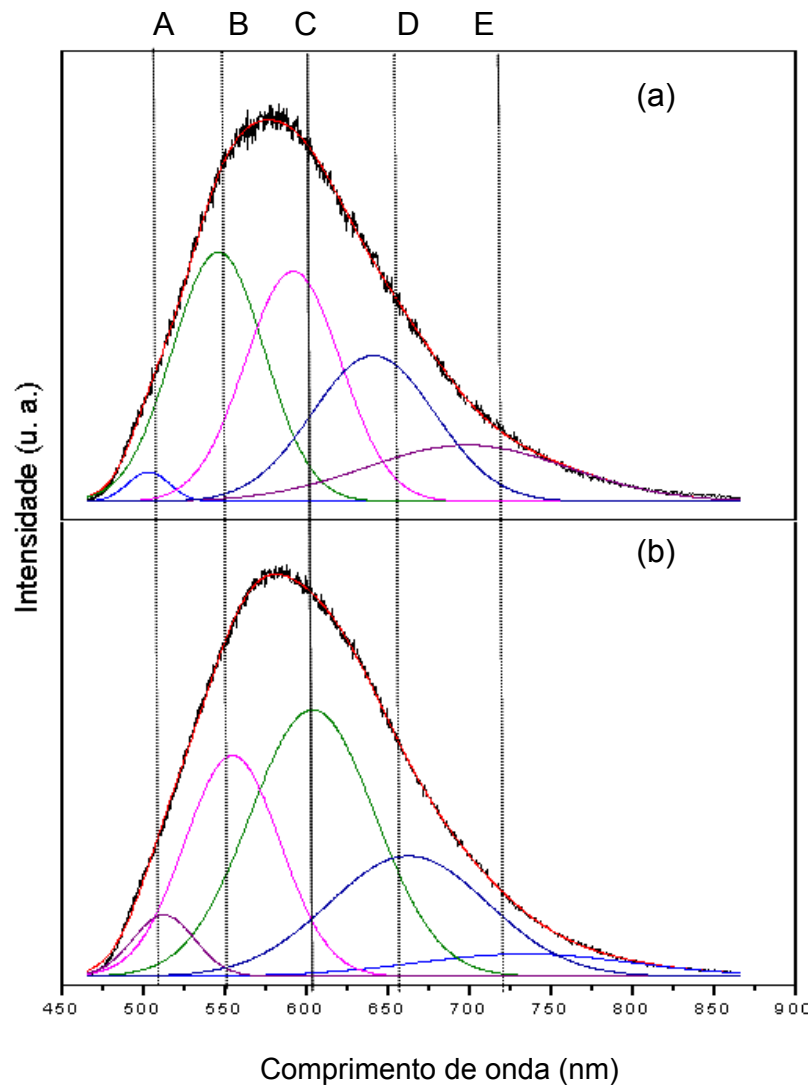
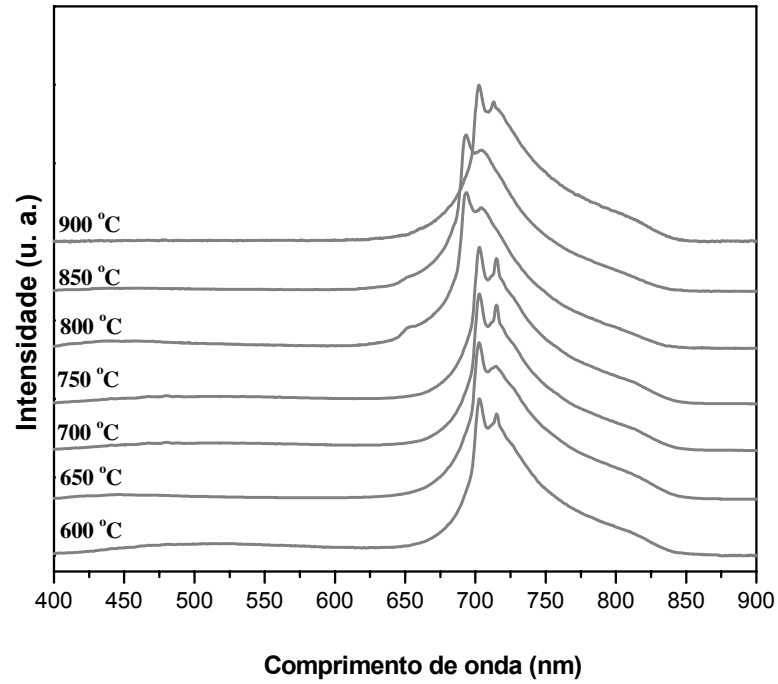
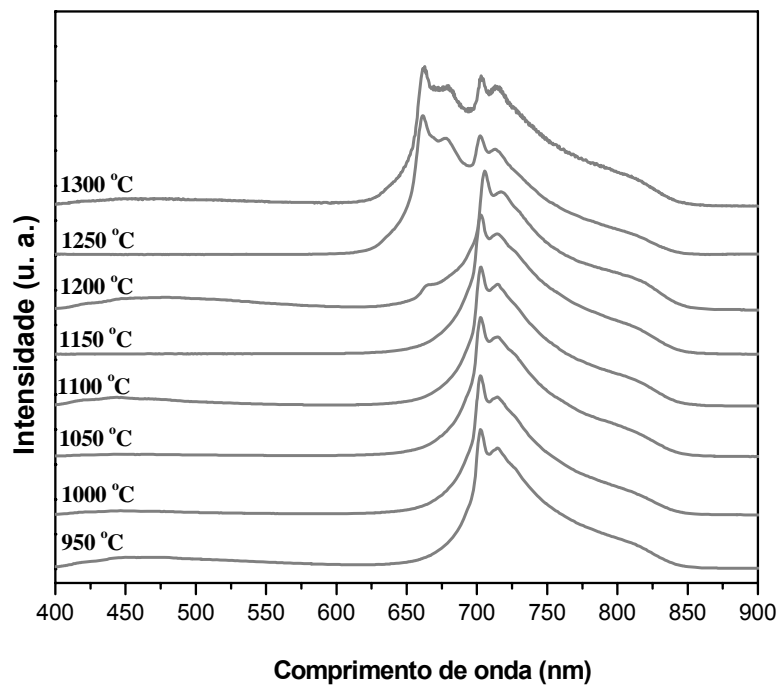


FIGURA 5.11 - Decomposição por meio do programa *PeackFit* dos pós tratados termicamente em (a) 450 e (b) 500°C.

A Figura 5.12 (a) e (b) ilustram os espectros de emissão de FL para os pós de MTO tratados termicamente em 600 a 900°C (a) e 950 a 1300°C.



(a)



(b)

FIGURA 5.12 - Espectros de emissão de FL para os pós de MTO tratados termicamente em (a) 600 até 900°C e (b) 950 até 1300°C.

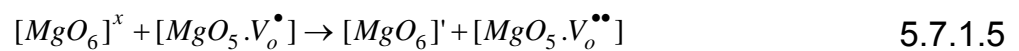
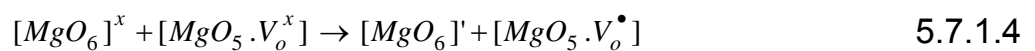
Como pode ser observado na Figura 5.12, os espectros de emissão de FL para os pós são característicos e apresentam uma banda que se inicia na região do vermelho, em aproximadamente 700 nm e se estende à região do infravermelho do espectro. Estas amostras apresentam-se ordenadas estruturalmente em longas e curtas distâncias conforme as análises de DRX e MR, mas estão desordenadas à média distância, apresentando uma emissão intrínseca devido às distorções entre os clusters $[TiO_6]$ e $[MgO_6]$. Estes resultados estão de acordo com as análises do refinamento estrutural de *Rietveld*, que confirmou alto grau de distorção entre os octaedros. Nas temperaturas acima de 1200°C, em que coexistem duas fases, observa-se uma emissão de FL característica devido à mistura destas duas fases, com o surgimento de uma banda que se inicia em aproximadamente 650 nm.

Pode-se afirmar que dois efeitos governam a emissão de FL nos pós de MTO:

1) o efeito extrínseco, devido à formação de vacâncias de oxigênio na estrutura do MTO, que pode ser expressa em termos da notação de Kröger-Vink. Para o formador de rede (Ti) é:



E, para o modificador de rede (Mg):



2) o efeito intrínseco, devido ao alto grau de distorção entre os clusters.



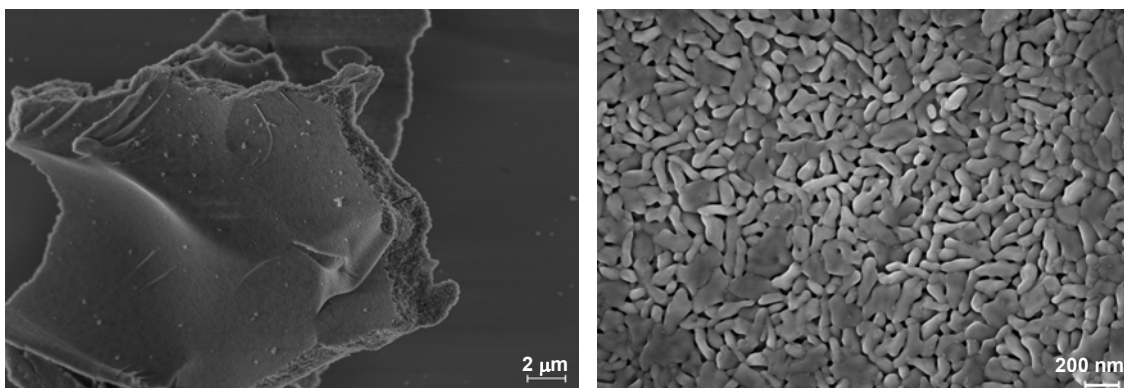
Desta maneira, a distorção entre os clusters complexos com a temperatura de tratamento térmico dos formadores de rede $[\text{TiO}_6]$ como representado na notação 5.7.1.7 ou do modificador de rede (Mg) causam uma polarização ou uma diferença de densidade de cargas na estrutura, responsável pelo fenômeno de emissão de FL do MTO cristalino.

Assim sendo, existem as condições necessárias para que ocorram emissões fotoluminescentes com energias menores que o *band gap* do material.

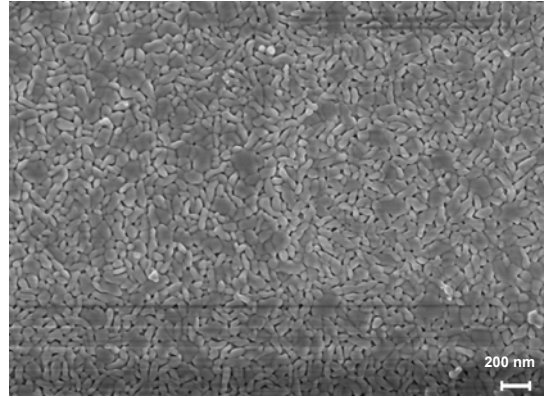
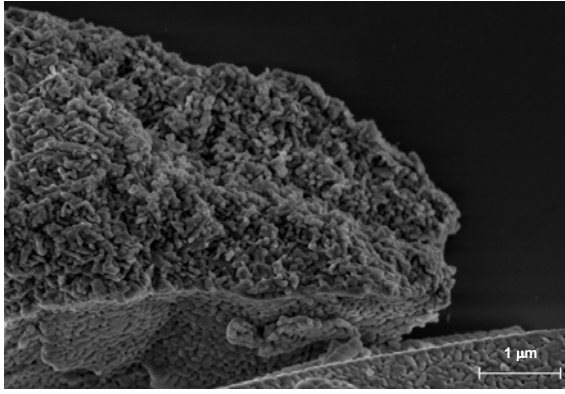
5.1.7. Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução

A MEV-FEG é uma técnica bastante útil no estudo da morfologia das partículas em uma determinada amostra. Assim, essas medidas foram realizadas com o intuito de monitorar o grau de aglomeração, forma e tamanho das partículas, bem como o efeito da temperatura de tratamento térmico para os pós cerâmicos de MTO.

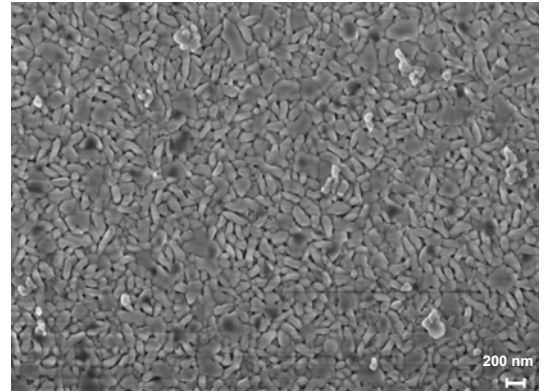
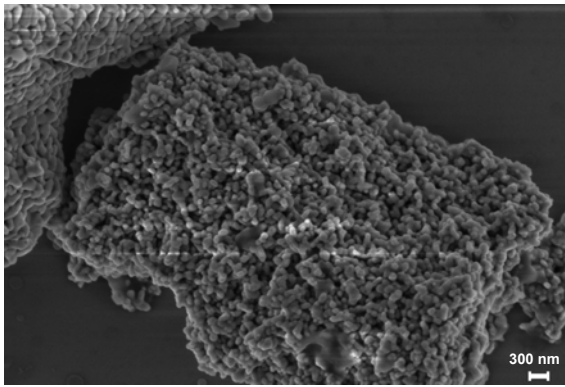
A Figura 5.13 apresenta as micrografias obtidas para os pós de MTO tratados termicamente em diversas temperaturas.



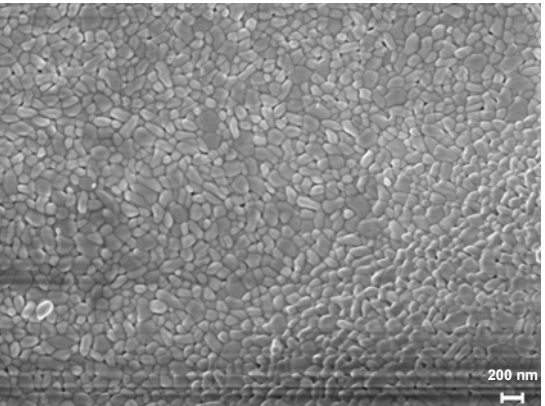
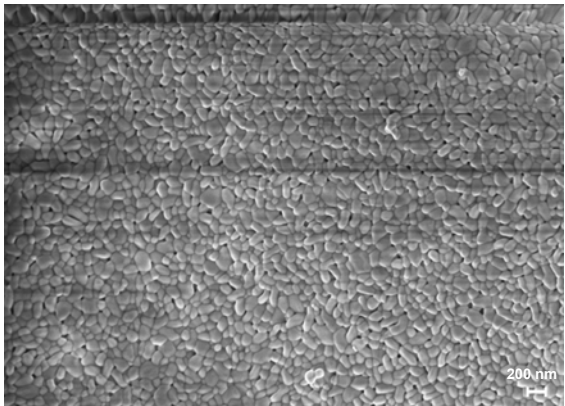
700°C



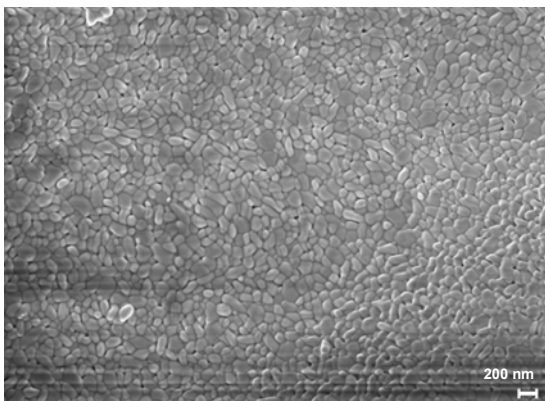
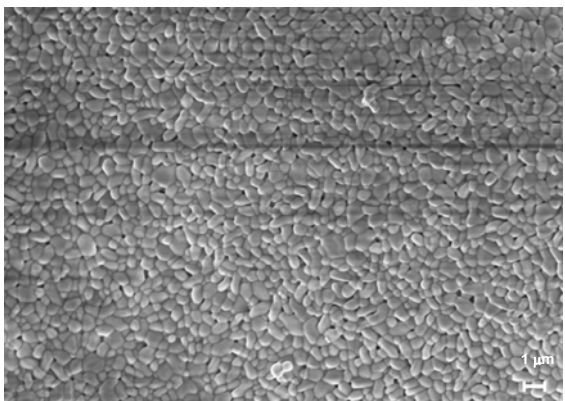
750°C



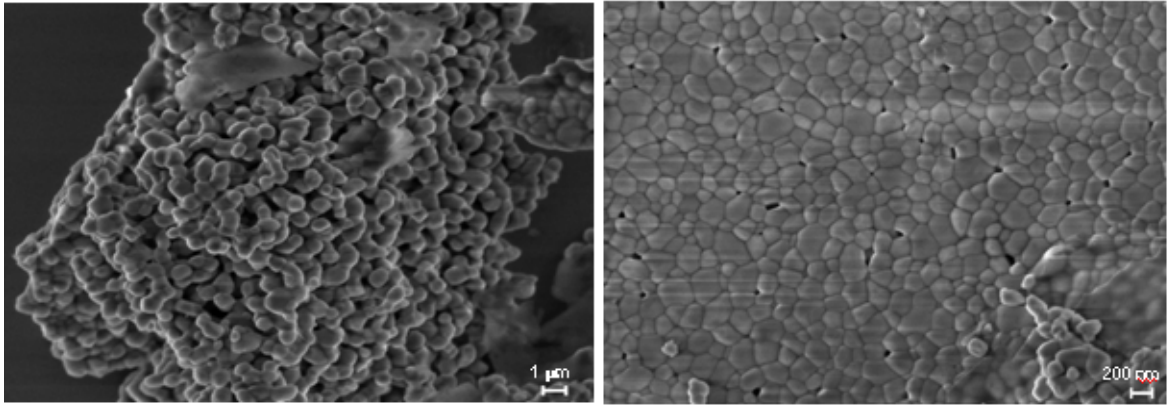
800°C



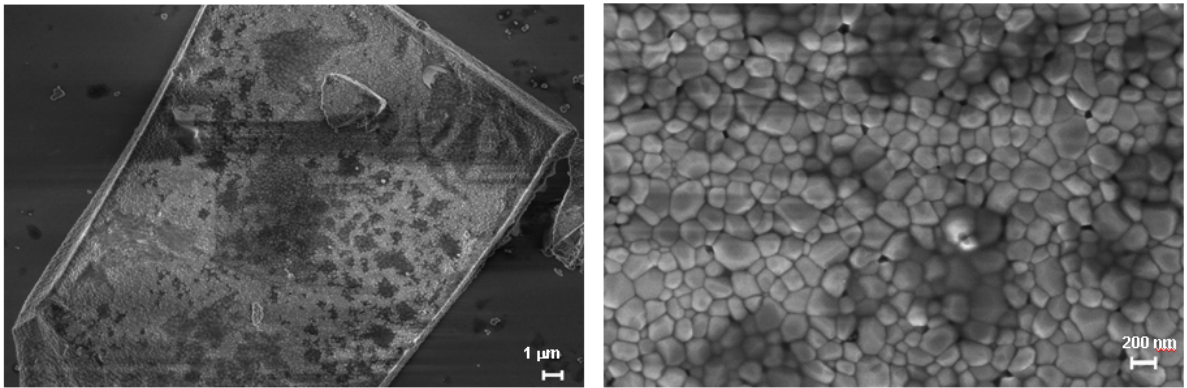
850°C



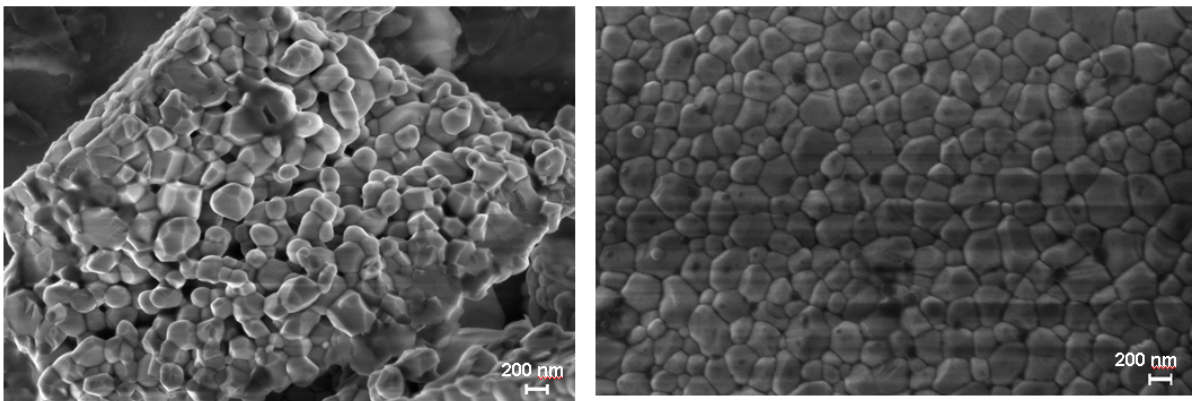
900°C



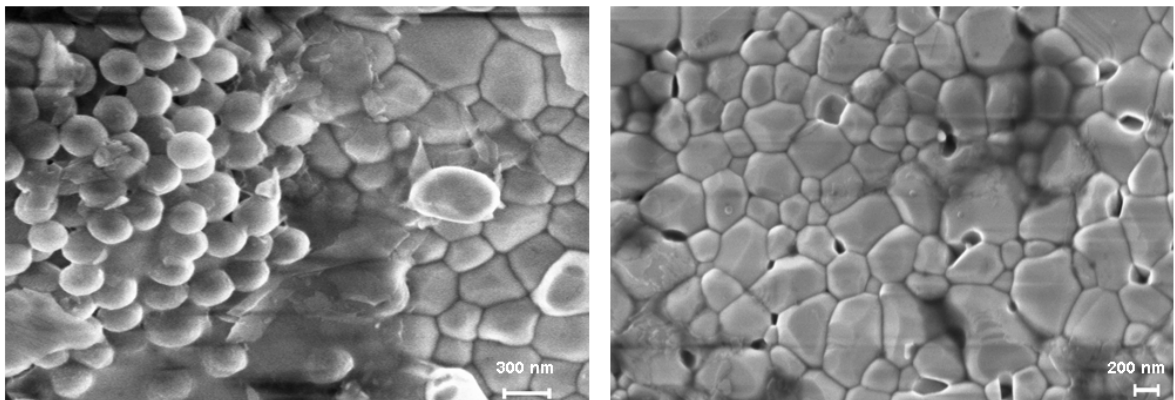
950°C



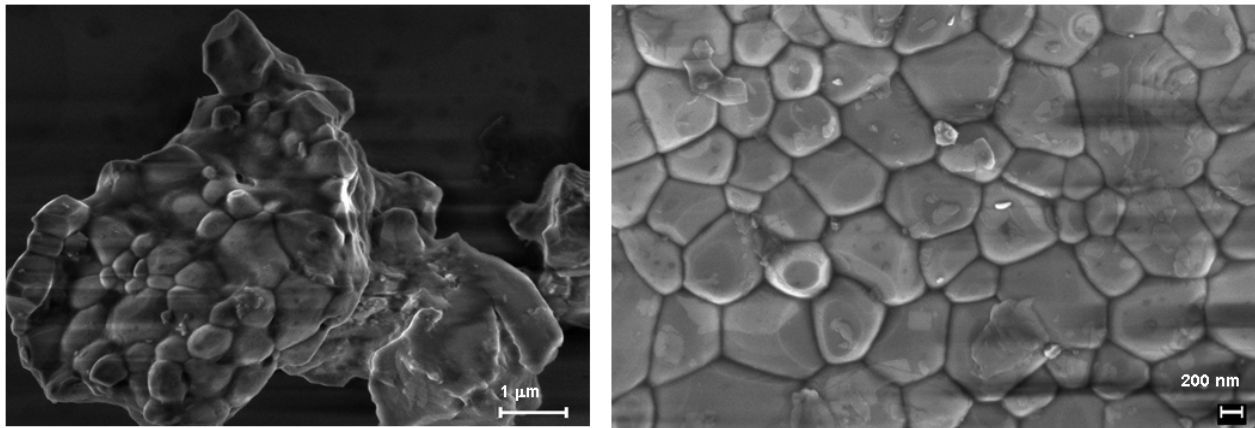
1000°C



1050°C



1100°C



1150°C

FIGURA 5.13 - Micrografias obtidas por MEV-FEG para os pós de MTO tratados termicamente para verificar as variações nas microestruturas.

Uma análise das micrografias revela que as partículas possuem formas bastante irregulares e que apresentam um elevado grau de aglomeração para todas as temperaturas de tratamento térmico utilizadas. Este problema poderá ser controlado possivelmente por intermédio da realização de um processo de moagem após as etapas de tratamento térmico, em que é possível obter um sistema menos aglomerado e com menor tamanho de partícula. É possível também verificar por intermédio destas imagens que o aumento da temperatura de tratamento térmico promove um aumento da coalescência das partículas e, por consequência, um aumento no tamanho.

5.2 - Filmes Finos

5.2.1 - Caracterização das Fases

A Figura 5.14 ilustra o difratograma de raios X dos filmes finos de MTO depositados em substratos de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) e tratados termicamente em 400, 450, 500, 550, 600, 650 e 700 °C, por 2 h. Observa-se que os filmes apresentam-se monofásicos e ausentes de fase secundária, o que sugere uma cristalização direta da fase amorfa para a fase cristalina.

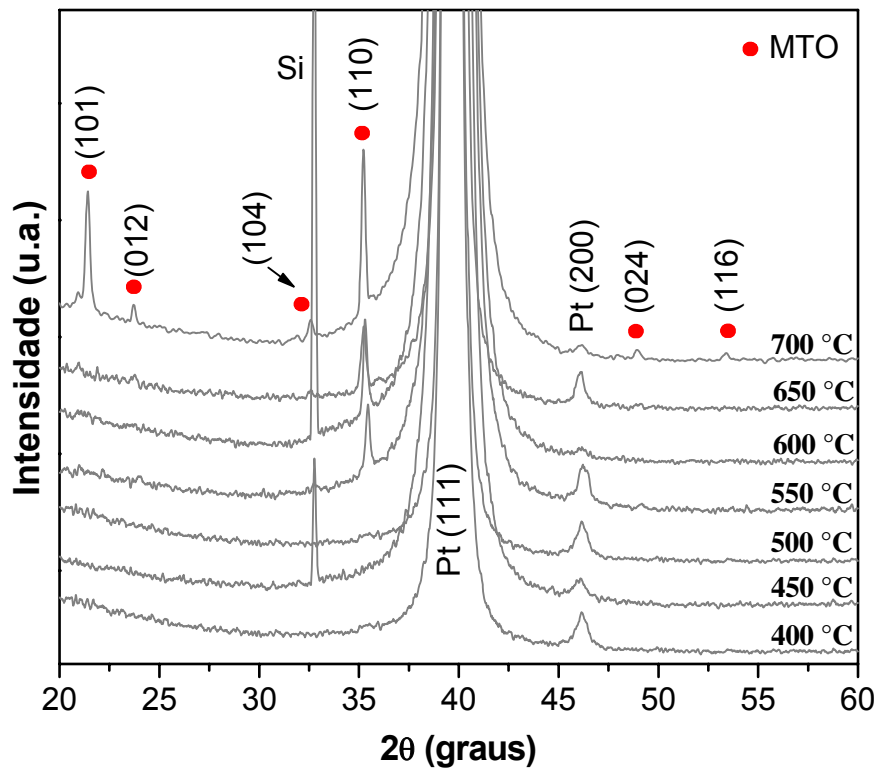


FIGURA 5.14 - Difratogramas de raios X para os filmes finos de MTO obtidos pelo método dos precursores poliméricos em diferentes temperaturas.

Como pode ser verificado na Figura acima, o aumento da temperatura de tratamento térmico resulta em uma maior organização estrutural dos filmes finos de MTO. Os filmes começam a cristalizar na temperatura de 550°C, com o aparecimento do pico de difração (110). Também pode ser observado que os filmes finos tratados termicamente em 550, 600, 650 e 700°C exibem uma orientação

preferencial na direção (110) do substrato. Estes resultados estão de acordo com os obtidos e reportados na literatura por LEE *et al.*,¹¹³ Neste trabalho, filmes finos de MTO são preparados por deposição de solução metalorgânica (MOSD – *Metalorganic Solution Deposition*) em diferentes substratos. Quando os filmes de MTO são depositados no mesmo substrato que o utilizado neste trabalho, Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100), os autores observaram que a fase de MTO começou a se desenvolver na temperatura de 600°C, com o aparecimento do mesmo pico de difração que foi observado neste trabalho, (110).

O filme tratado termicamente em 700°C é o mais cristalino e apresenta os planos de difração (101), (012), (104), (110), (024) e (116). Estes padrões de difração podem ser indexados como MTO de estrutura romboedral, que está de acordo com a ficha cristalográfica ICDD n° 06-0494 e também concorda com os resultados reportados para filmes finos deste mesmo material.^{114,115}

5.2.2 - Espectroscopia de Micro-Raman

A Figura 5.15 ilustra os espectros de MR para os filmes finos de MTO tratados termicamente em 450, 500, 550, 600, 650 e 700°C por 2 h. as amostras tratadas termicamente na faixa de temperatura de 400 a 550°C não apresentam modos Raman ativos, isto é, estão desordenadas em curta distância.

Como pode ser verificado, os filmes finos cristalinos 600, 650 e 700°C apresentam todos os dez modos Raman ativos e teoricamente previstos para este material, caracterizando que estas amostras apresentam ordem estrutural local. Os modos Raman ativos presentes nos filmes finos são os mesmos dos pós, e já foram discutidos anteriormente (seção 5.1.3).

O espectro de MR para a amostra tratada termicamente em 550°C não apresentou nenhum modo Raman ativo, mas esta é a temperatura em que o filme fino começa a cristalizar, conforme as análises de DRX. Isto indica que esta amostra está ordenada em longa distância, porém ainda está desordenada em curta distância.

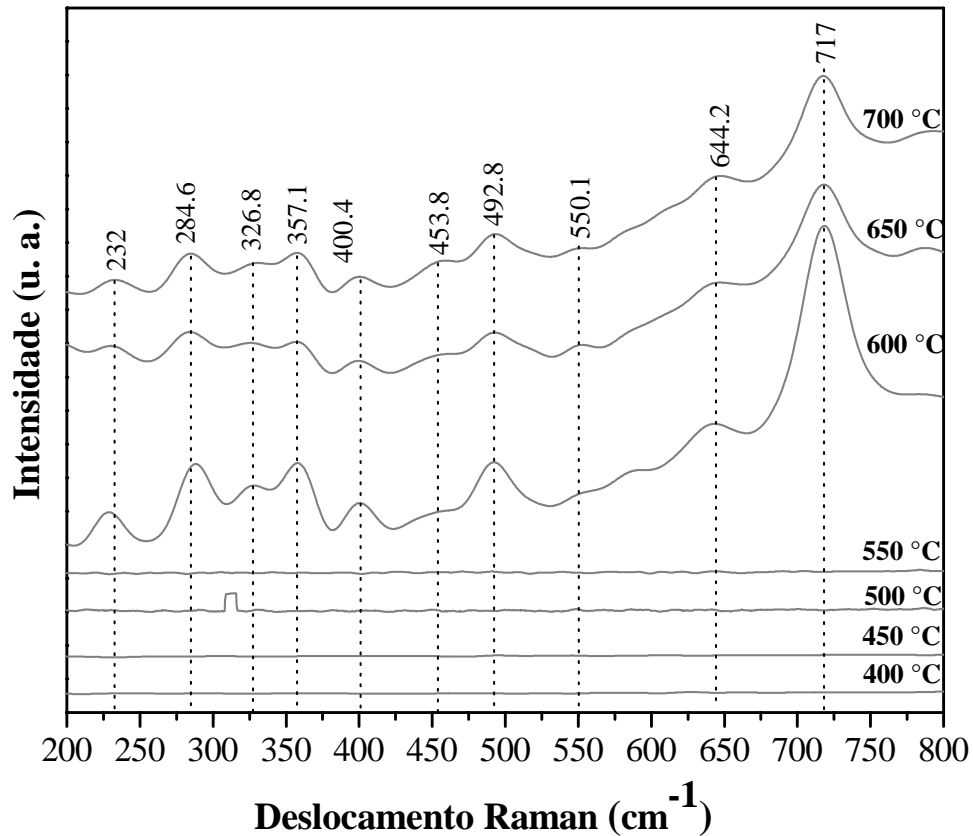


FIGURA 5.15 - Espectros de MR para os filmes finos de MTO depositados em substratos de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) tratados termicamente em diferentes temperaturas.

5.2.3 - Espectroscopia de Absorção de luz na região do ultravioleta-visível

A Figura 5.16 ilustra os espectros de absorção para os filmes finos de MTO tratados termicamente de 400 a 700°C. Os resultados obtidos pelos espectros e pelos cálculos de *band gap* indicam que ocorre um aumento nos valores de *gap* com o aumento da temperatura de tratamento e isto está associado à redução dos níveis intermediários no *gap* óptico deste material devido ao aumento da organização estrutural. Deste modo, uma clara correlação entre ordem e desordem estrutural e temperatura de tratamento térmico pode ser feita, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, estruturas mais cristalinas e ordenadas são formadas.

Estes resultados estão de acordo com os obtidos pelas análises de DRX e MR onde são observados ordem a longas e curtas distancias nos filmes finos tratados termicamente em mais altas temperaturas.

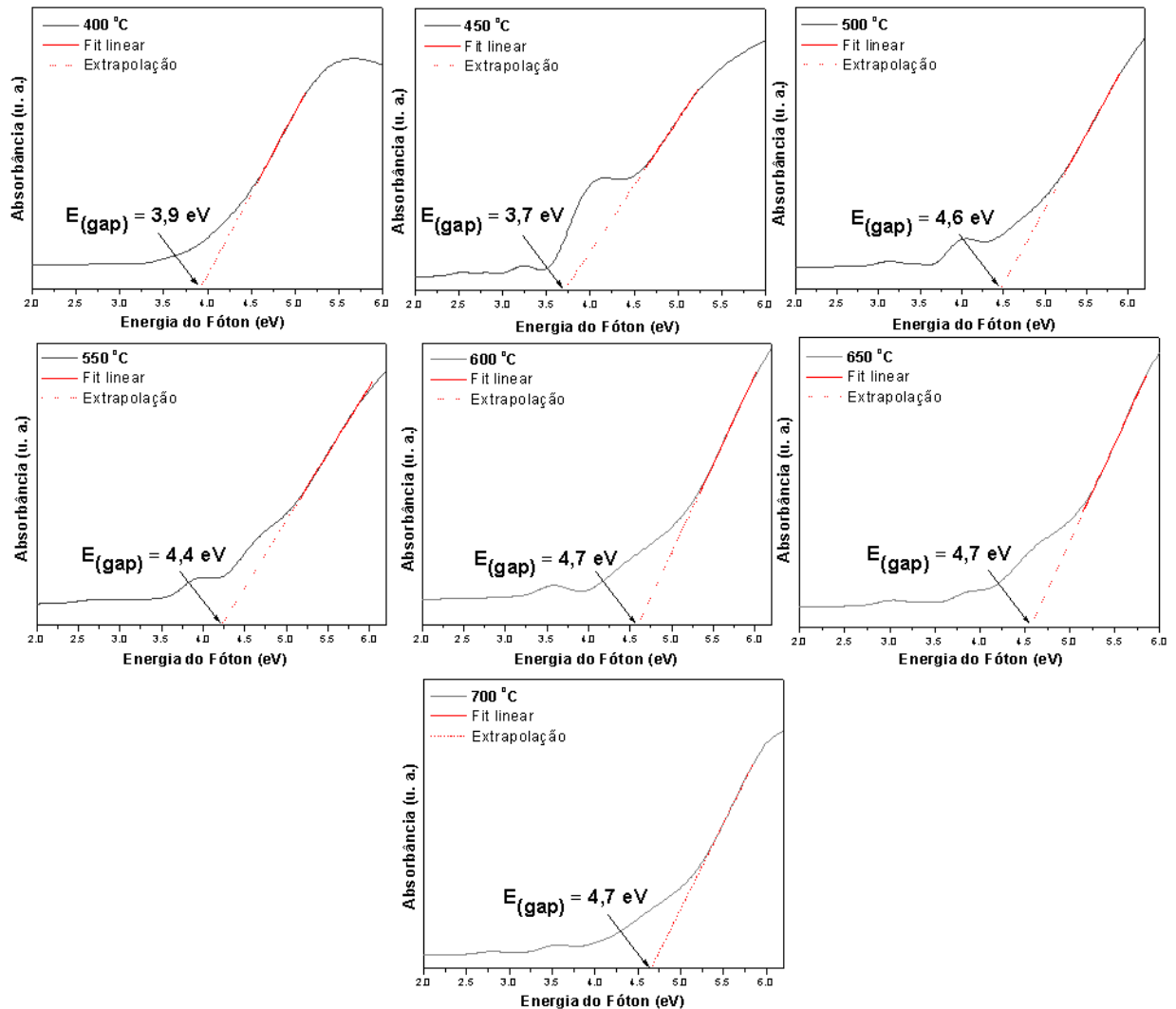


FIGURA 5.16 - Espectros de absorvância para os filmes finos de MTO tratados termicamente de 400 a 700°C.

Os espectros de absorção e os valores de *band gap* são controlados pelo grau de ordem e desordem na estrutura do MTO.

Deste modo, um aumento no *band gap* é atribuído a diminuição de defeitos na estrutura, ocorrendo uma diminuição nos níveis intermediários de energia na região do *band gap* dos filmes finos desordenados de MTO.

5.2.4 - Espectroscopia de Fotoluminescência

Estudos das propriedades fotoluminescentes para os filmes finos de MTO foram realizados pela excitação das amostras no comprimento de onda de 350,7 nm em temperatura ambiente.

A Figura 5.17 ilustra os espectros de FL para os filmes finos de MTO tratados termicamente em diferentes temperaturas. Uma intensa banda larga de emissão na região do visível para os filmes finos com ordem-desordem estrutural, tratados de 400 a 700°C.

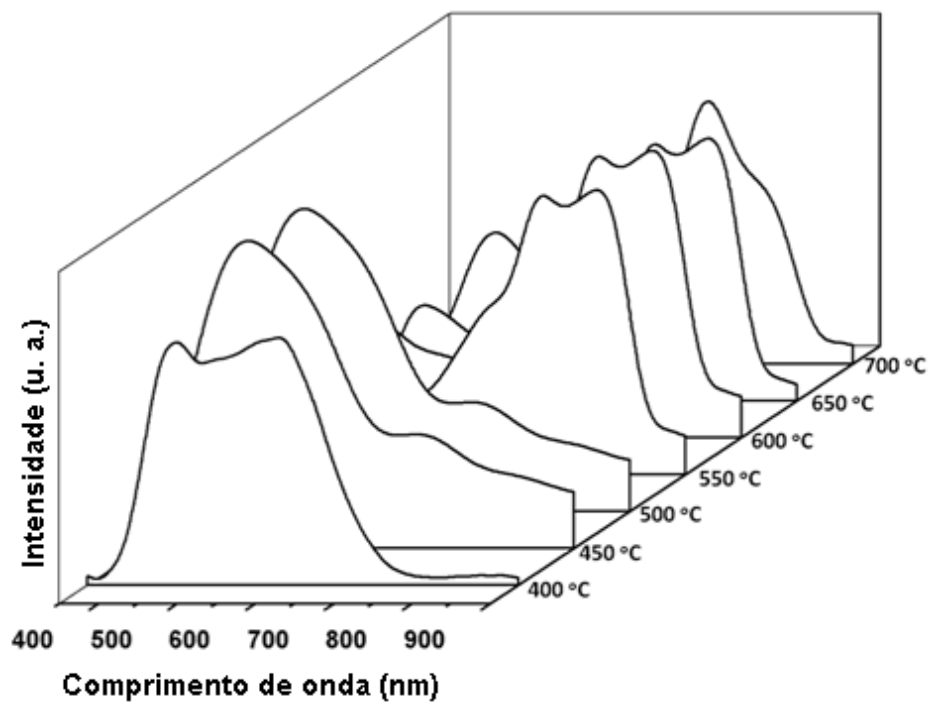


FIGURA 5.17 - Espectros de FL para os filmes finos de MTO tratados em diferentes temperaturas.

Os espectros de emissão fotoluminescentes da Figura 5.17 apresentam um perfil de banda larga (multifotônico) devido às contribuições de vários componentes. Baseado no mecanismo de FL que se aproxima de uma linha Gaussiana, os espectros de emissão dos filmes finos foram decompostos e as áreas abaixo das curvas das respectivas transições, conforme a figura 5.18 e os dados que estão apresentados na Tabela 5.8.

As diferentes transições eletrônicas no espectro estão desde a região do azul até o infravermelho. As transições correspondentes ao pico A correspondem a região do azul do espectro eletromagnético e a maior contribuição é no filme tratado termicamente em 400°C. O pico B (região do verde) atinge seu máximo de contribuição no filme fino tratado termicamente em 500°C, e como foi discutido anteriormente, esta amostra apresenta-se ordenada em longas distâncias conforme análises de DRX.

TABELA 5.8 - Parâmetros dos ajustes dos picos de FL Gaussianos obtidos para uma linha de excitação de 350,7 nm.

T (°C)	PA centro (nm)	Area PA (%)	PB centro (nm)	Area PB (%)	PC centro (nm)	Area PC (%)	PD centro (nm)	Area PD (%)	PE centro (nm)	Area PE (%)
400	456	29,5	533	19	593	25,0	598	10,3	641	15,9
450	445	18,6	502	26,6	580	9,2	583	32,8	698	12,7
500	450	24,1	516	29,4	557	36,5	715	7,2	792	2,6
550	439	23,6	509	15,2	605	19,7	719	29,1	794	12,4
600	442	16,8	512	16,9	625	26,4	720	27,4	795	12,3
650	427	10,5	501	5,2	665	34,5	727	22,4	796	27,3
700	439	17,1	506	7,1	660	24,6	721	35,2	795	15,2

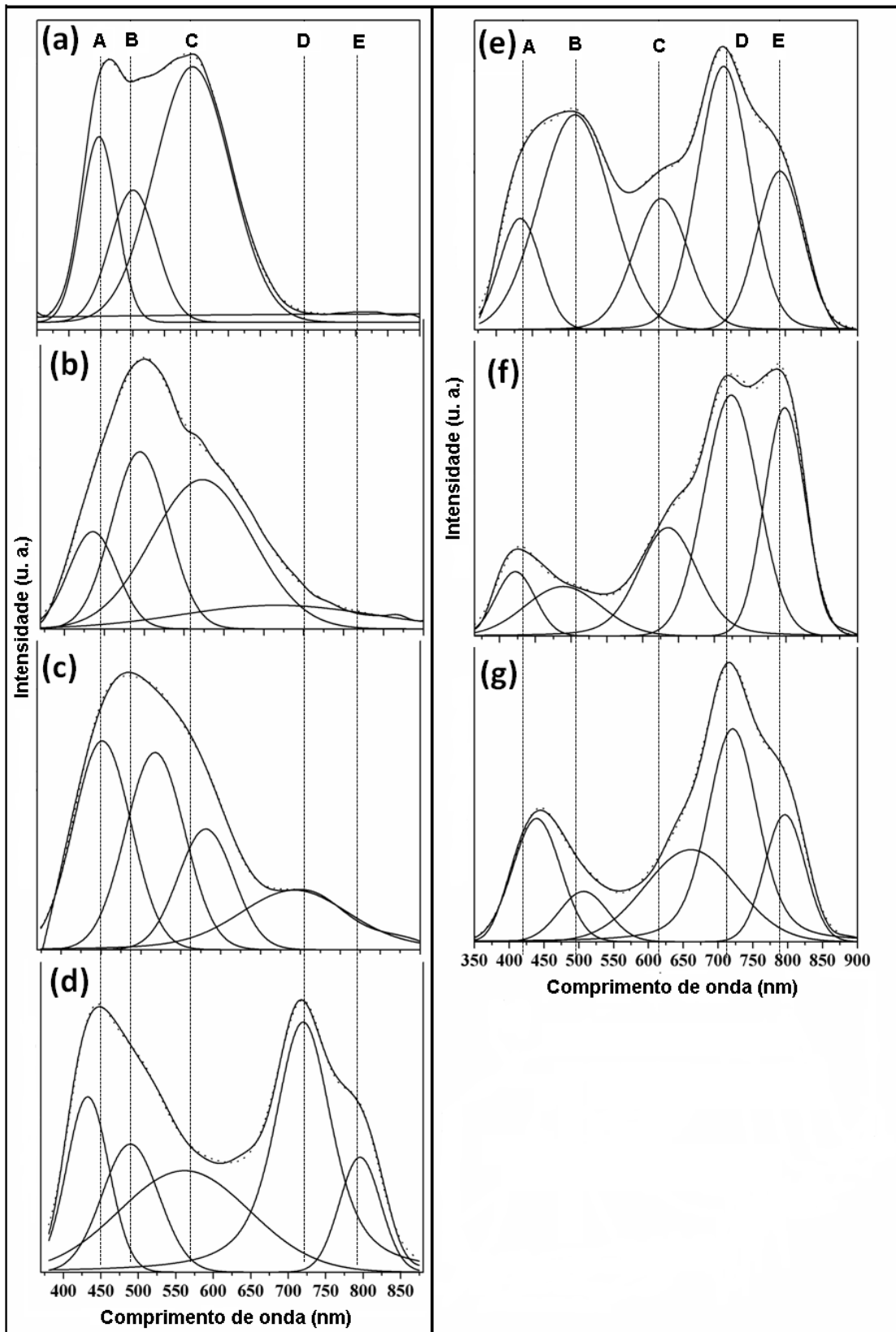


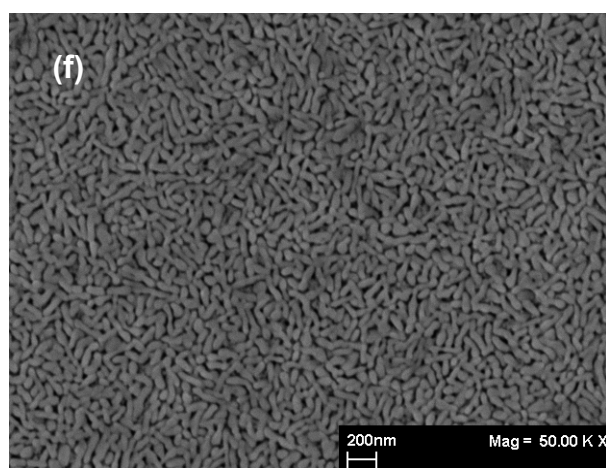
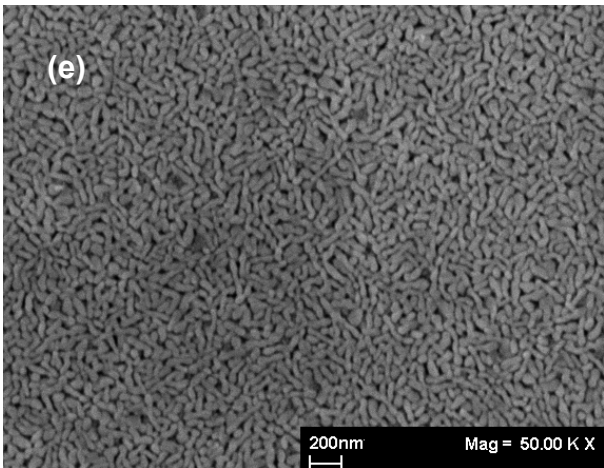
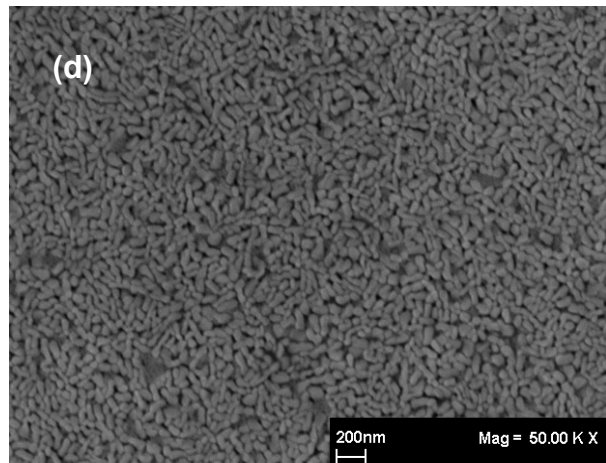
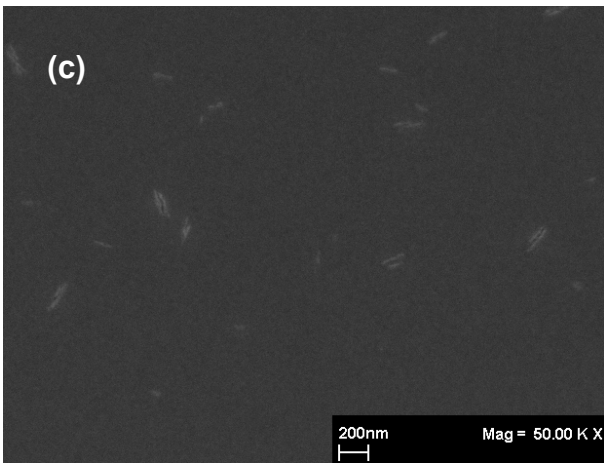
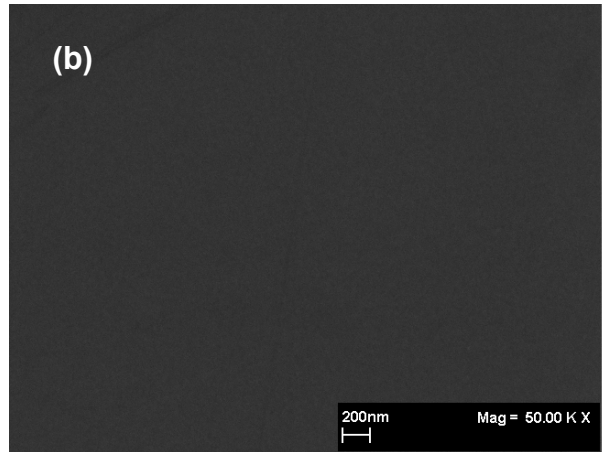
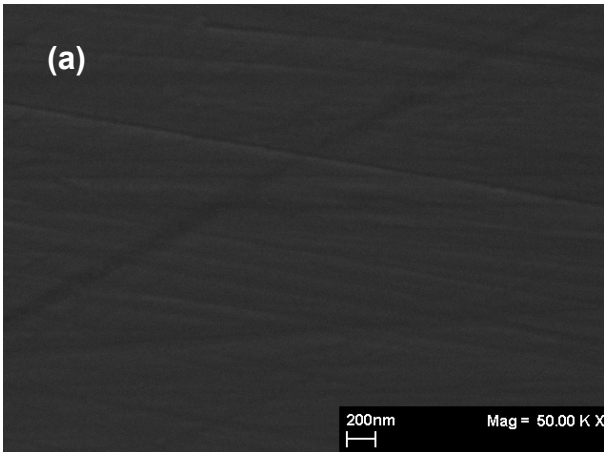
FIGURA 5.18 - Espectros de FL para os filmes finos de MTO tratados em diferentes temperaturas.

Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, os máximos dos picos C, D e E se deslocam para regiões de maiores comprimentos de onda. Assim, para o pico C, o máximo de contribuição é para o filme fino tratado termicamente a 500°C, na região do verde-amarelado. O pico D está compreendido nas regiões do vermelho e do infravermelho, e o seu máximo é no filme tratado em 700°C e para o pico E, o máximo é na amostra tratada termicamente em 650°C, na região do infravermelho. Cada uma destas diferentes emissões está relacionada a um tipo de defeito na estrutura do material.

Assim como para os pós, os filmes finos também possuem sua emissão de FL governada por dois efeitos: os extrínsecos devido à presença de vacâncias de oxigênio na estrutura do material e os intrínsecos devido à variação dos ângulos entre os clusters. Estes efeitos já foram discutidos anteriormente (seção 5.1.6).

5.2.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução

Com a finalidade de avaliar a morfologia e a espessura dos filmes finos, caracterizou-se os mesmos por intermédio das análises de MEV-FEG. A Figura 5.19 (a-g) ilustra as micrografias de superfície obtidas a uma ampliação de 50.000 vezes para os filmes finos de MTO tratados termicamente em diferentes temperaturas.



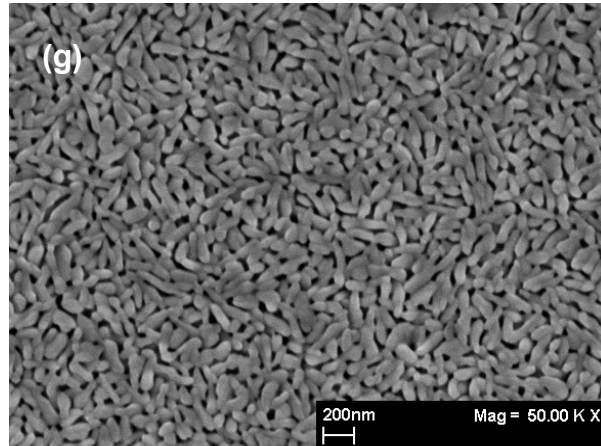


FIGURA 5.19 - Imagens de MEV-FEG da superfície dos filmes finos de MTO tratados termicamente em: (a) 400, (b) 450, (c) 500, (d) 550, (e) 600, (f) 650 e (g) 700°C.

As imagens indicaram que os filmes finos de MTO desordenados apresentaram uma morfologia de superfície homogênea, sem evidência de estruturas granulares. Na temperatura de 550°C é possível observar o aparecimento de estrutura granular, este resultado corrobora com o obtido por DRX no qual se observa o aparecimento do primeiro pico de difração que indica o início da cristalização nesta mesma temperatura. Pode-se observar também as partículas crescem por coalescência, devido à formação de pequenos pescoços que podem ser vistas nas amostras cristalinas (d-g). Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, intensifica-se o crescimento e com isso o tamanho de grão devido ao crescimento por coalescência. A amostra tratada termicamente em 700°C (g) apresenta grãos bem definidos e a presença de poros, o que indica uma alta cristalização deste filme.

Na Figura 5.20 é possível observar as micrografias da seção transversal utilizando-se elétrons retroespalhados dos filmes finos de MTO tratados termicamente a diferentes temperaturas.

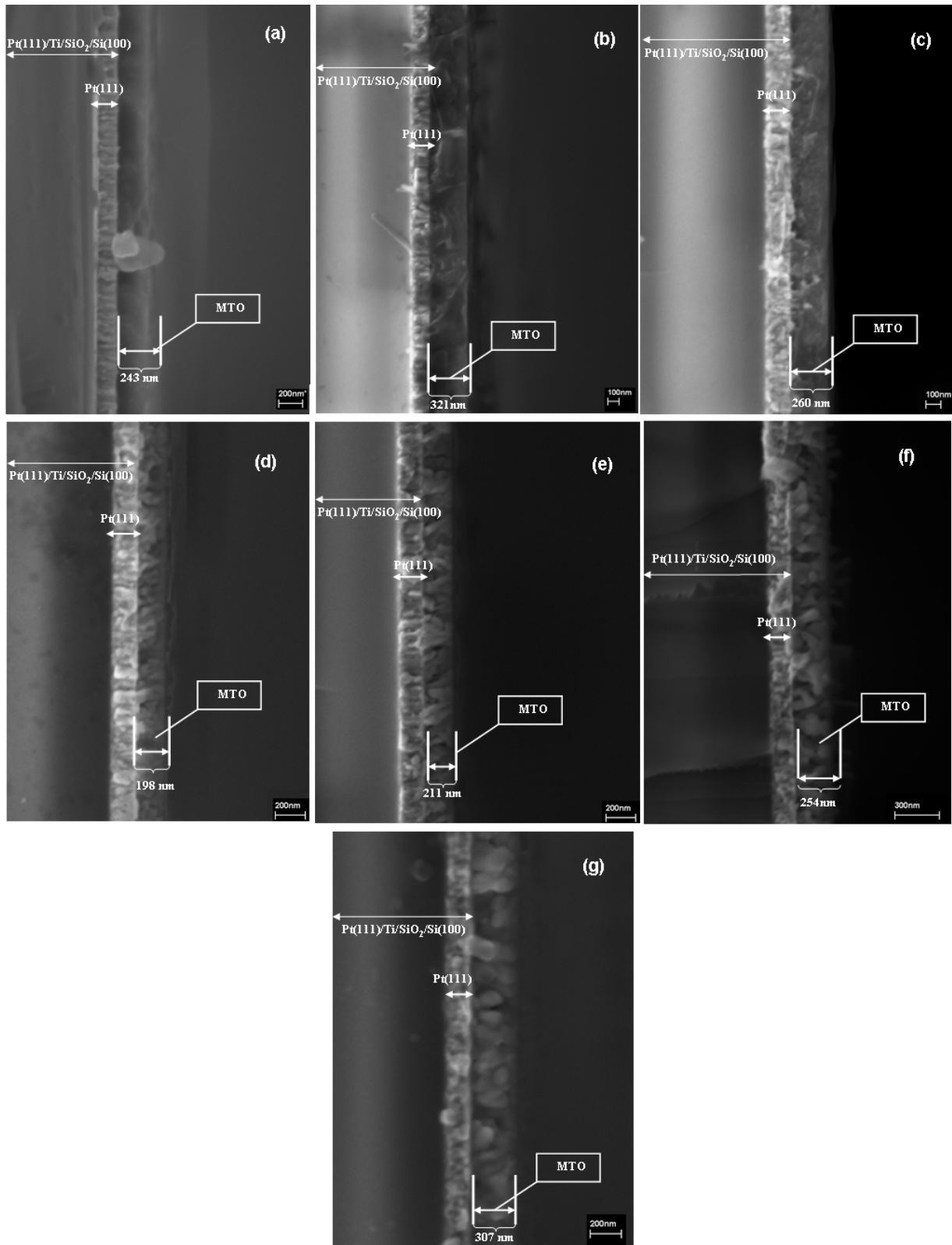


FIGURA 5.20 - Imagens de FEG-SEM da seção transversal dos filmes finos de MTO tratados termicamente em: (a) 400, (b) 450, (c) 500, (d) 550, (e) 600, (f) 650 e (g) 700°C.

Nas micrografias obtidas, observa-se uma camada mais clara pertencente ao substrato e de outra camada que é a do filme fino. Pode-se observar que todos os filmes apresentaram espessuras nanométricas, que são 243, 321, 260, 198, 211, 254 e 307 nm para os filmes finos de MTO tratados termicamente a 400, 450, 500, 550, 600, 650 e 700°C respectivamente. Essas espessuras variam de maneira muito irregular nos filmes e isto se deve possivelmente a diferentes concentrações iônicas provenientes do poliéster obtido após a reação de esterificação, pois houve um controle de viscosidade da solução sendo que para todas foi utilizado um valor próximo a 15 cP, mas não foi realizada uma gravimetria da solução após o ajuste para verificar a concentração de cátions da mesma.

Outro fator importante na variação das espessuras destes filmes é o aumento do tamanho de grão, devido ao crescimento dos mesmos com a temperatura de tratamento térmico e também o aumento na porosidade.

5.2.6 - Microscopia de Força Atômica

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada para o estudo da morfologia superficial dos filmes finos de MTO depositados em substratos de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) e tratados termicamente em 400, 500, e 700°C. Neste sentido, a microestrutura e a morfologia destes filmes são parâmetros críticos a serem controlados, dependendo da aplicação deste material.

Pelas Figuras 5.21 e 5.22 pode-se visualizar a topografia da superfície dos filmes de MTO através de imagens em duas e três dimensões. A rugosidade superficial (R_{ms}) dos filmes também foi calculada pelo *software* do equipamento.

O filme fino de MTO tratado em 400°C está desordenado estruturalmente em longa e em curta distância, conforme as análises de DRX e MR e como pode ser observados pelas micrografias, as partículas possuem um crescimento não homogêneo, e a rugosidade é de 4,23 nm.

Com o aumento da temperatura de tratamento, ocorre o aparecimento de pequenos grãos distribuídos de forma homogênea no filme de MTO, na temperatura de 500°C e a rugosidade 0,65 nm.

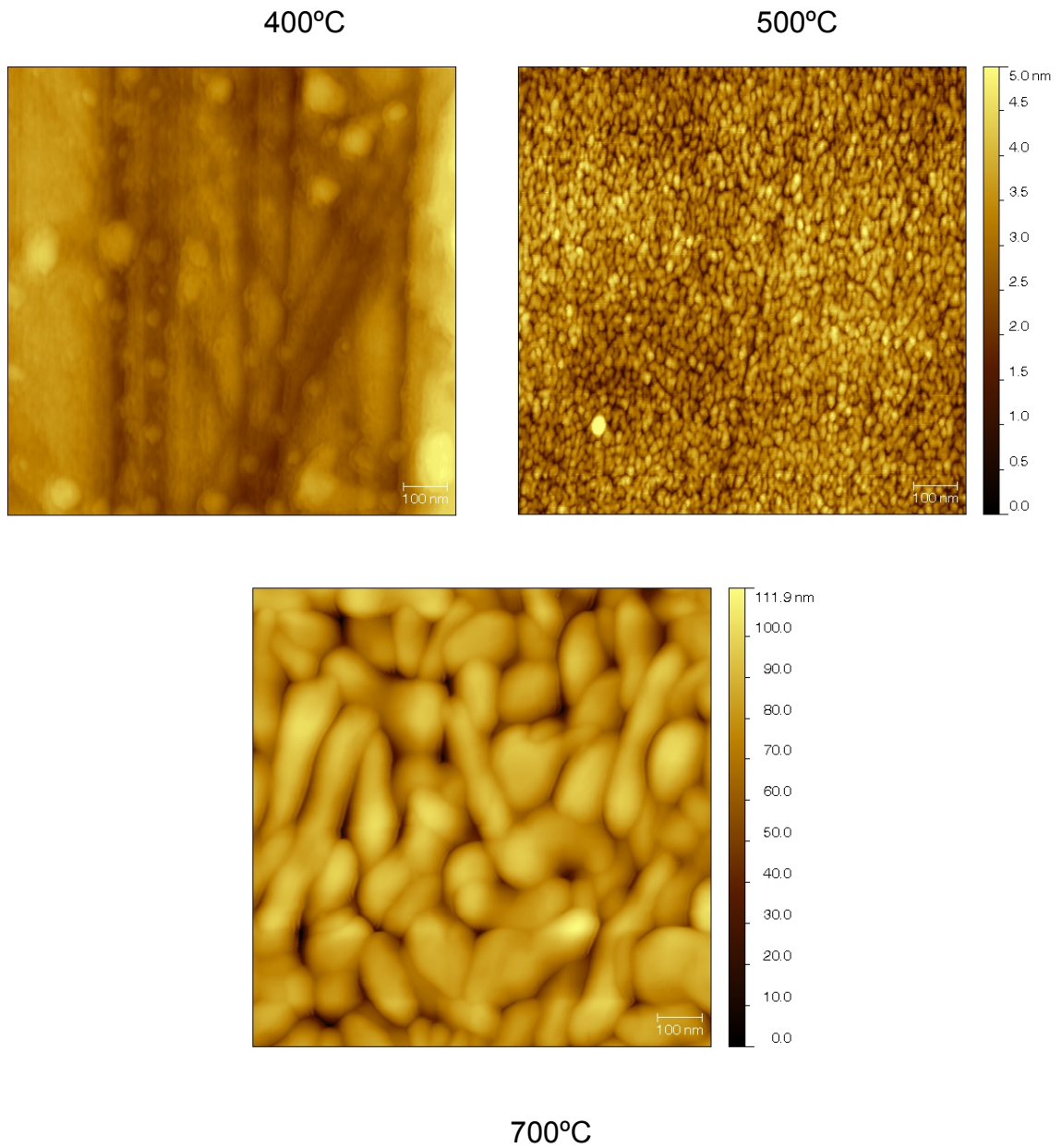


FIGURA 5.21 - Micrografias de força atômica em 2D para os filmes finos de MTO tratados termicamente em diferentes temperaturas.

Na amostra tratada termicamente em 700°C pode-se observar uma superfície com grãos bastante rugosa, com uma rugosidade de 13 nm, grãos bem definidos, homogêneos, livre de trincas com formas e tamanhos bastante semelhantes ao longo do filme.

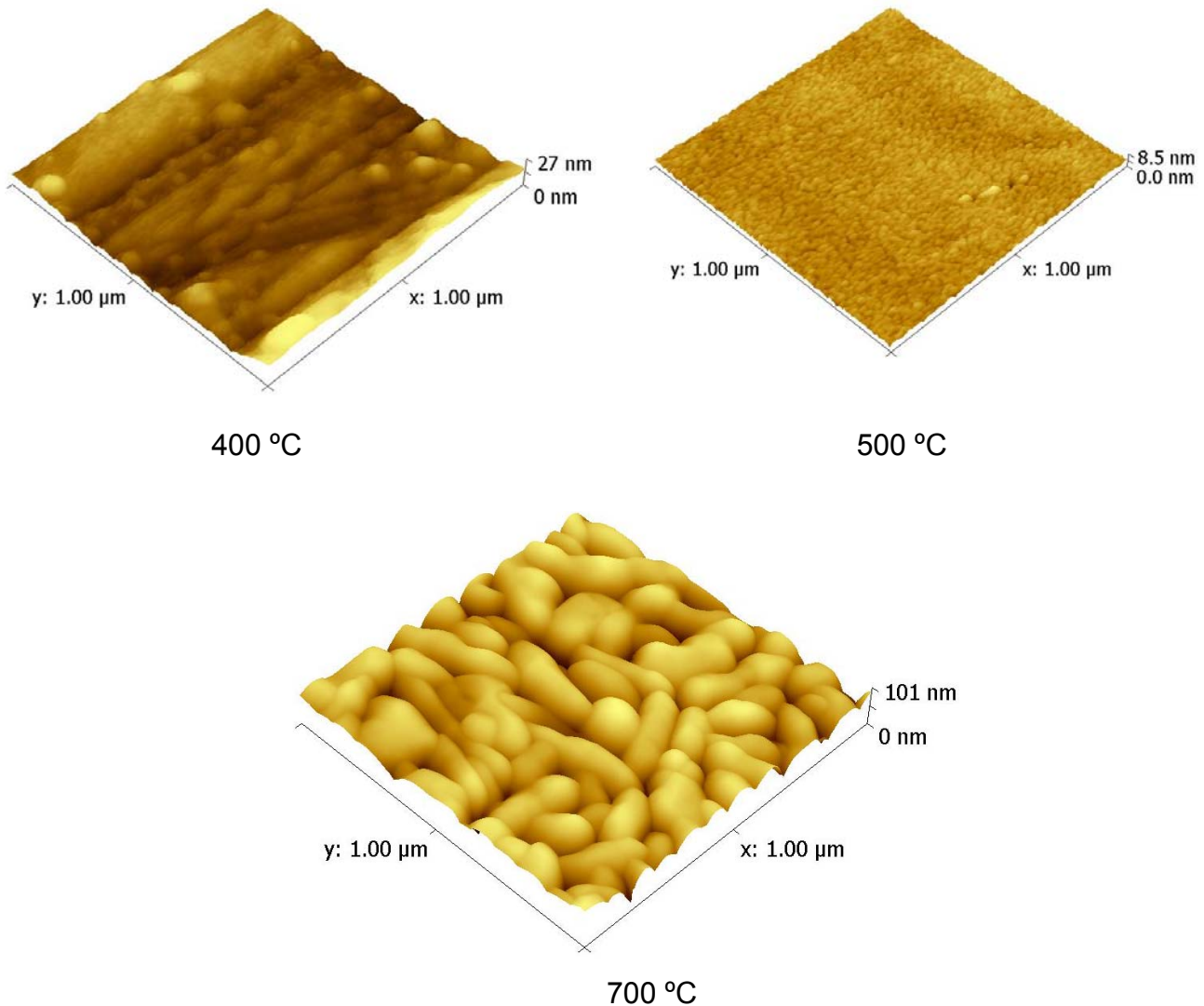


FIGURA 5.22 - Micrografias de força atômica em 3D para os filmes finos de MTO tratados termicamente em diferentes temperaturas.

6. Conclusão

Pós e filmes finos de estruturas ordenadas e desordenadas de MTO foram obtidos com sucesso pelo MPP. Pelas análises de DRX foi verificado que a obtenção da fase ordenada do MTO é obtida na temperatura 600°C, por 2 horas, sendo que a fase pura é obtida por tratamento térmico em 700°C para os pós. No caso dos filmes finos de MTO, o início da cristalização foi na temperatura de 550°C, durante 2 horas.

Estudos de XANES nas amostras de pós de MTO confirmaram que a ordem estrutural está ligada à presença de clusters $\text{TiO}_6\text{-TiO}_6$ e a desordem estrutural a presença de clusters $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$ na estrutura, ou seja, defeitos estruturais relacionados a vacâncias complexas de oxigênio. Foi apresentado que os pós com ordem-desordem estrutural tratados termicamente nas temperaturas de 450 e 500 °C apresentam alta emissão de fotoluminescência extrínseca de banda larga, devido a presença de clusters $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$. Assim, é atribuída a emissão fotoluminescente nos pós de MTO a presença de clusters $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$, e o mesmo fenômeno pode ser atribuído aos filmes finos que apresentam ordem-desordem estrutural.

Os pós e filmes finos de MTO tratados termicamente em mais altas temperaturas apresentaram emissão fotoluminescente intrínseca nas regiões do vermelho e infravermelho do espectro, que foi atribuída a variação dos ângulos diedrais entre os clusters complexos de $[\text{MgO}_6]$ e $[\text{TiO}_6]$.

As medidas de UV-vis para os pós e filmes finos desordenados apresentaram uma curva de absorção óptica exponencial e cauda. As fases ordenadas apresentaram valores de *band gap* maiores que os desordenados. Este comportamento indica a existência de níveis intermediários decorrentes da formação de pares de defeitos elétron-buraco ou impurezas, correspondendo a níveis intermediários que são os responsáveis pela banda larga de emissão fotoluminescente nos pós e nos filmes finos de MTO.

A caracterização dos materiais na forma de pós e de filmes finos pelas técnicas de MEV-FEG e AFM forneceu informações importantes em relação ao arranjo cristalino e morfologia destes materiais.

7. *Perspectivas Futuras*

- Desenvolver cálculos mecânico-quânticos para confirmar a presença dos níveis intermediários dentro do *band gap*, bem como a presença dos clusters TiO_5 e TiO_6 em acordo com os dados já obtidos por XANES;
- Preparar filmes finos de MTO por intermédio da deposição em substrato de $\text{Si}(100)/\text{LaNiO}_3$ por *spin coating*;
- Realizar a caracterização elétrica destes filmes é um novo desafio.

8. Referências Bibliográficas

- ¹ SMITH, W. F. *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*. 3a ed. Lisboa, McGraw-Hill, 1998. p. 89.
- ² LINES, M.E.; GLAS, A.M. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford, Clarendon, 1977. p. 125.
- ³ DAWBER, M.; RABE, K.M.; SCOTT, J.F. "Physics of thin-film ferroelectric oxides". *Reviews of Modern Physics* **77**: 1083, 2005.
- ⁴ 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". *Ceram. Int.* **35**: 1947, 2009.
- ⁵ RAKOTOVELO, G.; MOUSSOUNDA, P.S.; HAROUN, M.F.; LEGARE, P.; RAKOTOMAHEVITRA, A.; RAKOTOMALALA, M., PARLEBAS, J.C. "Adsorption of CO, CO₂ and NO molecules on a BaTiO₃ (001) surface". *Surf. Sci.* **603**: 1221, 2009.
- ⁶ VIPARELLI, P.; VILLA, P.; BASILE, F.; TRIFIRO, F.; VACCARI, A.; NANNI, P., VIVIANI, M. "Catalyst based on BaZrO₃ with different elements incorporated in the structure BaZr_(1-x)Rh_xO₃ systems for the production of syn gas by partial oxidation of methane". *Appl. Catal., A* **280**: 225, 2005.
- ⁷ NERI, G.; BONAVITA, A.; MICALI, G.; RIZZO, G.; LICHERI, R.; ORRU, R., CAO, G. "Resistive lambda-sensors based on ball milled Fe-doped SrTiO₃ nanopowders obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS)". *Sens. Actuators, B* **126**: 258, 2007.
- ⁸ CHUNG, S.Y.; KIM, I. D., KANG, S. J. L. "Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate". *Nature* **3**: 774, 2004.
- ⁹ LONGO, V.M.; CAVALCANTE, L.S.; ERLO, R.; MASTELARO, V.R.; DE FIGUEIREDO, A.T.; SAMBRANO, J.R.; 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 SrZrO₃: Joint experimental and theoretical study". *Acta Mater.* **56**: 2191, 2008.
- ¹⁰ MOREIRA, M.L.; ANDRES, J.; VARELA, J.A.; LONGO, E. "Synthesis of Fine Micro-sized BaZrO₃ Powders Based on a Decaoctahedron Shape by the Microwave-Assisted Hydrothermal Method". *Cryst. Growth Des.* **9**: 833, 2009.
- ¹¹ CHO, W.S.; HAMADA, E. "Planar defects and luminescence of BaTiO₃ particles synthesized by a polymerized complex method". *J. Alloy. Compd.* **268**: 78, 1998.
- ¹² BARATON, M. I.; BUSCA, G., PRIETO, M. C.; RICCHIARDI, G.; ESCRIBANO, V. S. "On the vibrational spectra and structure of FeCrO₃ and of the ilmenite-type compounds CoTiO₃ and NiTiO₃". *J. Solid State Chem.* **112**: 9, 1994.

-
- ¹³ OKADA, T.; NARITA, T.; NAGAI, T.; YAMANAKA, T. "Comparative Raman spectroscopic study on ilmenite-type MgSiO_3 (akimotoite), MgGeO_3 , and MgTiO_3 (geikielite) at high temperatures and high pressures". *Amer. Mineral.* **93**: 39, 2008.
- ¹⁴ LINTON, J.A.; FEI, Y.; NAVROTSKY, A. "The MgTiO_3 - FeTiO_3 join at high pressure and temperature". *Amer. Mineral.* **84**: 1595, 1999.
- ¹⁵ WOO, D.C.; LEE, H.Y.; KIM, J.J.; KIM, T.H.; LEE, S. J.; PARK, J.R.; CHOY, T.G. *International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, **8**: 863, 1996.
- ¹⁶ ZHOU, X., YUAN, Y., XIANG, L., HUANG, Y. Synthesis of MgTiO_3 by solid state reaction and characteristics with addition. *J. Mater. Sci.* **42**: 6628, 2007.
- ¹⁷ ZHANG, Q. L.; YANG, H. "Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of MgTiO_3 ceramics". *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **18**: 967, 2007.
- ¹⁸ FERREIRA, V. M.; BAPTISTA, J. L.; PETZELT, J.; KOMANDIN, G. A.; VOITSEKHOVSKII, V.V. "Loss spectra of pure and La-doped MgTiO_3 microwave ceramics". *Mater. Res.* **10**: 2301, 1995.
- ¹⁹ JANTUNEN, H.; RAUTIOAHO, R.; UUSIMKI, A.; LEPPVUORI, S. "Compositions of MgTiO_3 - CaTiO_3 ceramic with two borosilicate glasses for LTCC technology". *J. Eur. Ceram. Soc.* **20**: 2331, 2000.
- ²⁰ BELNOU, F.; BERNARD, J.; HOUIVET, D.; HAUSSONNE, J. M. "Low temperature sintering of MgTiO_3 with bismuth oxide based additions". *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**: 2785, 2005.
- ²¹ ABOTHU, R.; RAO, A.V.P.; KOMARNENI, S. "Nanocomposite and monophasic synthesis routes to magnesium titanate". *Mater. Lett.* **38**: 186, 1999.
- ²² SREEDHAR, K.; PAVASKAR, N. R. "Synthesis of MgTiO_3 and $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ using stoichiometrically excess MgO ". *Mater. Lett.* **53**: 452, 2003.
- ²³ STUBICAR N.; TONEJC, A.; STUBICAR, M. "Microstructural evolution of some MgO-TiO_2 and $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ powder mixtures during high energy ball milling and post-annealing studied by X-ray diffraction". *J. Alloys Compd.* **370**: 296, 2004.
- ²⁴ HIRATA, T.; ISHIOKA, K.; KITAJIMA, M. "Vibrational Spectroscopy and X-Ray Diffraction of Perovskite Compounds $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$ ($M = \text{Ca, Mg}$; $0 \leq x \leq 1$)". *J. Solid State Chem.* **124** (2): 353, 1996.
- ²⁵ BERNARD, J.; HOUIVET, D.; EL FALLAH, J.; HAUSSONNE, J. M. " MgTiO_3 for Cu base metal multilayer ceramic capacitors". *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**: 1877, 2004.
- ²⁶ PARVANNOVA, V.; MANEVA, M. "Thermal decomposition of magnesium peroxotitanate to MgTiO_3 ". *Thermochim. Acta* **279**: 137, 1996.

-
- ²⁷ CHO, W. W.; KAKIMOTO, K. I.; OHSATO, H. "Microwave dielectric properties and low-temperature sintering of MgTiO₃-SrTiO₃ ceramics with B₂O₃ or CuO". *Mater. Sci. Eng. B.* **121**: 48, 2005.
- ²⁸ LIAO, J.; SENNA, M. "Crystallization of titania and magnesium titanate from mechanically activated Mg(OH)₂ and TiO₂ gel mixture". *Mat. Res. Bull.* **30**: 385, 1995.
- ²⁹ BERNARD, J.; BELNOU, F.; HOUIVET, D.; HAUSSONNE J.-M. "Synthesis of pure MgTiO₃ by optimizing mixing/ grinding condition of MgO+TiO₂ powders". *J. Mater. Process. Tech.* **199**: 150, 2008.
- ³⁰ KIM, D. H.; LIM, S. K.; AN, C.; KIM, J. C. "Microwave dielectric properties of xMgTiO₃-(1-x)Na_{1/2}Ln_{1/2}TiO₃ ceramics". *J. Matt. Sci.: Materials in Electronics* **10**: 673, 1999.
- ³¹ SHEIKH, A. B.; IRVINE, J. T. S. "Phase formation and electronic transport properties in the corundum (Ti₂O₃)-ilmenite (MgTiO₃) system". *J. Solid State Chem.* **103**: 30, 1993.
- ³² BAEK, J. G.; ISOBE, T.; SENNA, M. "Mechanochemical effects on the precursor formation and microwave dielectric characteristics of MgTiO₃". *Solid State Ion.* **90**: 269, 1996.
- ³³ HAMADA, K.; ISOBE, T.; SENNA, M. "Comparative studies of the mechanochemical synthesis of MgTiO₃ precursors by milling various mixtures containing oxides and hydroxides". *J. Mater. Sci. Lett.* **15**: 603, 1996.
- ³⁴ PARTHASARATHY, G.; MANORAMA, S.V. "A novel method for synthesizing nano-crystalline MgTiO₃ geikielite". *Bull. Mater. Sci.* **30** (1): 19, 2007.
- ³⁵ PARTHASARATHY, G. "Electrical resistivity of nano-crystalline and natural MgTiO₃-geikielite at high-pressures up to 8 GPa". *Mat. Lett.* **61**: 4329, 2007.
- ³⁶ CHOI, Y. H.; LEE, J. "MgTiO₃ thin films prepared by metalorganic solution deposition and their properties". *Thin Solid Films*, **358**: 43, 2001.
- ³⁷ ZENG, J.; WANG, H.; SONG, S.; ZHANG, Q.; CHENG, J.; SHANG, S.; WANG, M.; WANG, Z.; LIN, C. "Preparation and characterization of MgTiO₃ thin films by atmospheric pressure metalorganic chemical vapor deposition". *J. Cryst. Growth.* **178**: 355, 1997.
- ³⁸ BOKHIMI, X.; BOLDÚ, J. L.; MUÑOZ, E.; NOVARO, O.; LÓPEZ, T.; HERNÁNDEZ, J.; GÓMEZ, R.; GARCÍA-RUIZ, A. "Structure and Composition of the Nanocrystalline Phases in a MgO-TiO₂ System Prepared via Sol-Gel Technique". *Chem. Mater.* **11**: 2716, 1999.
- ³⁹ SURENDRAN, K. P.; WU, A.; VILARINHO, P. M.; FERREIRA, V. M. "Sol-Gel Synthesis of Low-Loss MgTiO₃ Thin Films by a Non-Methoxyethanol Route". *Chem. Mater.* **20**: 4260, 2008.

-
- ⁴⁰ MORENO, J.; DOMINGUEZ, J. M.; MONTOYA, A.; VICENTE, L.; VIVEROS, T. "Synthesis and Characterization of MTiO_3 (M = Mg, Ca, Sr, Ba) Sol-Gel". *J. Mat. Chem.* **5**: 509, 1995.
- ⁴¹ YANOVSKAYA, M. I.; KOTOVA, N. M.; GOLUBKO, N. V.; TUROVA, N. Y. "Reactions of Magnesium and Titanium Alkoxides. Preparation and Characterization of Alkoxy-Derived Magnesium Titanate Powders and Ceramics". *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **11**: 23, 1998.
- ⁴² KOMARNENI, S.; ABOTHU, I.R.; RAO, A.V.P. "Sol-Gel Processing of Some Electroceramic Powders". *J. Sol-Gel Sci Technol.* **15**: 263, 1999.
- ⁴³ LÓPEZ, T.; HERNÁNDEZ, J.; GÓMEZ, R.; BOKHIMI, X.; BOLDÚ, J.L.; MUÑOZ, E.; NOVARO, O.; GARCÍA-RUIZ, A. "Synthesis and Characterization of TiO_2 -MgO Mixed Oxides Prepared by the Sol-Gel Method". *Langmuir*, **15**: 5689, 1999.
- ⁴⁴ MIAO, Y.-M.; ZHANG, Q.-L.; YANG, H.; WANG, H.-P. "Low-temperature synthesis of nano-crystalline magnesium titanate materials by the sol-gel method". *Mat. Sci. Eng., B* **128**: 103, 2006.
- ⁴⁵ PIAGAI, R.; KIM, I.T.; PARK, J. G.; KIM, Y. "Microwave Dielectric Properties of Magnesium Calcium Titanate Ceramics Prepared by Semi-Alkoxide Methods". *J. Korean Phys. Soc.* **32**: 367, 1998.
- ⁴⁶ MARQUES, V. S.; CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; VOLANTI, D. P.; ESPINOSA, J. W. M.; JOYA, M. R.; SANTOS, M. R. M. C.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. "Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of CaTiO_3 powders". *Solid State Sci.* **10**: 1056, 2008.
- ⁴⁷ ROSA, I. L. V.; MARQUES, A. P. A.; TANAKA, M. T. S.; MELO, D. M. A.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. "Synthesis, Characterization and Photophysical Properties of Eu^{3+} Doped in BaMoO_4 ". *J. Fluoresc.* **18**: 239, 2008.
- ⁴⁸ CAVALCANTE, L. S.; MARQUES, V. S.; SCZANCOSKI, J. C.; ESCOTE, M. T.; JOYA, M. R.; VARELA, J. A.; SANTOS, M. R. M. C.; PIZANI, P. S.; LONGO, E. "Synthesis, structural refinement and optical behavior of CaTiO_3 powders: A comparative study of processing in different furnaces". *Chem. Eng. J.* **143**: 299, 2008.
- ⁴⁹ KAKIHANA, M. "Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides". *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **6**: 7, 1996.
- ⁵⁰ PECHINI, M. P. "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor". U. S. A. Patent, N° 3330697, 1967.
- ⁵¹ DHARMARAJ, N.; PARK, H. C.; LEE, B. M.; VISWANATHAMURTHI, P.; KIM, H. Y.; LEE, D. R. "Preparation and morphology of magnesium titanate nanofibres via electrospinning". *Inorganic Chem. Comm.* **7**: 431, 2004.

-
- ⁵² KUANG, X.-J.; XIA, H.-T.; LIAO, F.-H.; WANG, C.-H.; LI, L.; JING, X.-P. "Doping Effects of Ta on Conductivity and Microwave Dielectric Loss of MgTiO₃ Ceramics". *J. American Ceram. Soc.* **90** (1): 3142, 2007.
- ⁵³ ZHOU, X.; YUAN, Y.; XIANG, L.; HUANG, Y. "Synthesis of MgTiO₃ by solid state reaction and characteristics with addition". *J. Mater. Sci.* **42**: 6628, 2007.
- ⁵⁴ ZHANG, Q.-L.; YANG, H. "Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of MgTiO₃ ceramics". *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **18**: 967, 2007.
- ⁵⁵ PARTHASARATHY, G. "High-temperature electrical resistivity and heat capacity studies on nano-crystalline geikielite". *Mat. Lett.* **61**: 3208, 2007.
- ⁵⁶ KANG, H.; WANG, L.; XUE, D.; LI, K.; LIU, C. "Synthesis of tetragonal flake-like magnesium titanate nanocrystallites". *J. Alloy. Compd.* **460**: 160, 2008.
- ⁵⁷ CARTA, G.; GERBASI, R.; ROSSETTO, G.; ZANELLA, P.; NATALI, M.; BOLZAN, M.; SAONCELLA, O. "MOCVD of magnesium titanium oxide thin films using an unusual magnesium precursor". *Surf. Coat. Technol.* **201**: 9117, 2007.
- ⁵⁸ CHOI, Y. H.; LEE, J. "MgTiO₃ thin films prepared by metalorganic solution deposition and their properties". *Thin Solid Films* **385**: 43, 2001.
- ⁵⁹ LEE, B. D.; LEE, H. R.; YOON, K. H.; CHO, Y. S. "Microwave dielectric properties of magnesium calcium titanate thin films". *Ceram. Int.* **31**: 143, 2005.
- ⁶⁰ CHEN, Y.-B.; HUANG, C.-L. "Properties of MgTiO₃ thin films prepared by RF magnetron sputtering for microwave application". *J. Cryst. Growth* **282**: 482, 2005.
- ⁶¹ CHEN, Y.-B.; HUANG, C.-L. "Effects of O₂/Ar mixing and annealing on the properties of MgTiO₃ films prepared by RF magnetron sputtering". *Surf. Coat. Technol.* **201**: 654, 2006.
- ⁶² CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução*. 5ª ed. Rio de Janeiro, LTC Editora, 2000. p. 89.
- ⁶³ CHEN, G. L.; LIU, X. J.; HUI, X. D.; HOU, H. Y.; YAO, K. F.; LIU, C. T.; WADSWORTH, J. "Molecular dynamic simulations and atomic structures of amorphous materials". *Appl. Phys. Lett.* **88**: 203115, 2006.
- ⁶⁴ DE FIGUEIREDO, A. T. *Influência da Ordem-Desordem Estrutural na Fotoluminescência do CaTiO₃*. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química, UFSCar, 2007. Tese de doutorado, 95 p.
- ⁶⁵ LEITE, E.R.; PARIS, E.C.; PONTES, F.M.; PASKOCIMAS, C.A.; LONGO, E.; SENSATO, F.; PINHEIRO, C.D.; VARELA, J.A.; PIZANI, P.S.; CAMPOS, C.E.M.; LANCIOTTI, F. "The origin of photoluminescence in amorphous lead titanate". *J. Mat. Sci.* **38**: 1175, 2003.

-
- ⁶⁶ 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". *J. Lum.* **127** (2): 689, 2007.
- ⁶⁷ MILANEZ, K. D. *Measurement of Photoluminescence*. New York, Academic Press, 1982.
- ⁶⁸ LONGO, V. M. *Estudo teórico e experimental da propriedade fotoluminescente das perovskitas SrTiO₃ e SrZrO₃ com ordem e desordem estrutural*. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais, UFSCar, 2008. Tese de Doutorado, 132 p.
- ⁶⁹ PINHEIRO, C. D. *Estudo mecânico-quântico de compostos com propriedades luminescentes*. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química, UFSCar, 2003. Tese de Doutorado, 124 p.
- ⁷⁰ SEN, A.; PRAMANIK, P. "A chemical synthetic route for the preparation of fine-grained metal tungstate powders (M = Ca, Co, Ni, Cu, Zn)". *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**: 745, 2001.
- ⁷¹ SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J., CROUCH, S.R. *Principles of Instrumental Analysis*. Belmont, CA, Thomson, 2007.
- ⁷² ORHAN, E.; VARELA, J.A.; ZENATTI, A.; GURGEL, M.F.C.; PONTES, F.M.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; PIZANI, P.S.; BELTRAN, A., ANDRES, J. "Room-temperature photoluminescence of BaTiO₃: Joint experimental and theoretical study". *Phys. Rev. B* **71**: (7), 2005.
- ⁷³ KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. New York, John Wiley & Sons, Inc, 1976. 90 p.
- ⁷⁴ 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 ABO₃ perovskites". *Appl. Phys. Lett.* **77**(6): 824, 2000.
- ⁷⁵ BOUMA, B.; BLASSE, G. "Dependence of luminescence of titanates on their crystal structure". *J. Phys. Chem. Solids*, **56**: 261, 1995.
- ⁷⁶ ALARCON, J.; BLASSE, G. "On the factors determining the titanate luminescence in solids". *Phys. Stat. Sol.*, **78**: 627, 1993.
- ⁷⁷ LEITE, E.R.; PONTES, F.M.; PARIS, E.C.; PASKOCIMAS, C.A.; LEE, E.J.H.; LONGO, E.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A.; MASTELARO, V. "Amorphous lead titanate: a new wide-band gap semiconductor with photoluminescence at room temperature". *Adv. Mater. Opt. Electron.* **10** : 235, 2000.

-
- ⁷⁸ 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 PbTiO₃ processed by high-energy mechanical milling". *Appl. Phys. Lett.* **78** : 2148, 2001.
- ⁷⁹ 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 PbTiO₃ nanotube arrays". *Mat. Sci. Eng. B* **149**: 41, 2008.
- ⁸⁰ ORHAN, E.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LEITE, E. R.; BOSCHI, T. M.; BELTRAN, A. & ANDRES, J. "Theoretical and experimental study of the relation between photoluminescence and structural disorder in barium and strontium titanate thin films". *J Eur. Ceram. Soc*, **25**: 2337, 2005.
- ⁸¹ ORHAN, E.; VARELA, J. A.; ZENATTI, A.; GURGEL, M. F. C.; PONTES, F. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; BELTRAN, A., ANDRES, J. "Room temperature photoluminescence of BaTiO₃: Joint experimental and theoretical study". *Phys. Rev. B*, **71**: 085113, 2005.
- ⁸² CAVALCANTE, L.S.; GURGEL, M.F.C.; PARIS, E.C.; SIMÕES A. Z.; JOYA, M. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; LONGO, E. "Combined experimental and theoretical investigations of the photoluminescent behavior of Ba(Ti,Zr)O₃ thin films". *Acta Mater.* **55**: 6416, 2007.
- ⁸³ LIMA, R.C.; SANTOS, A.M.; ORHAN, E.; MAURERA, M.A.M.A; SOUZA, A.G.; PIZANI, P.S.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. "Photoluminescent property of mechanically milled BaWO₄ powder". *J. Lumines.* **126** (2): 741. 2007.
- ⁸⁴ PONTES, F. M.; MAURERA, M. A. M. A.; SOUZA, A. G.; LONGO E.; LEITE, E. R.; MAGNANI, R.; MACHADO, M. A. C.; PIZANI, P. S., VARELA J. A. "Preparation, structural and optical characterization of BaWO₄ and PbWO₄ thin films prepared by a chemical route". *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** (16): 3001, 2003.
- ⁸⁵ MARQUES, A. P. D.; DE MELO, D. M. A.; PASKOCIMAS, C. A.; PIZANI, P. S.; JOYA, M. R.; LEITE, E. R., LONGO, E. "Photoluminescent BaMoO₄ nanopowders prepared by complex polymerization method (CPM)". *J. Solid State Chem.* **179**: 671, 2006.
- ⁸⁶ DE LAZARO, S.; MILANEZ, J.; DE FIGUEIREDO, A. T.; LONGO, V. M.; MASTELARO, V. R.; DE VICENTE, F. S.; HERNANDES, A. C.; VARELA, J. A., LONGO, E. "Relation between photoluminescence emission and local order-disorder in the CaTiO₃ lattice modifier". *Appl. Phys, Lett.* **90**: 111904, 2007.
- ⁸⁷ DE FIGUEIREDO, A. T.; LONGO, V. M.; DE LAZARO, S.; MASTELARO, V. R.; DE VICENTE, F. S.; HERNANDES, A. C.; SIU L., MAXIMO; VARELA, J. A.; LONGO, E. "Blue-green and red photoluminescence in CaTiO₃:Sm". *J. Lumines.* **126**: 403, 2007.

-
- ⁸⁸ DE FIGUEIREDO, A. T.; DE LAZARO, S.; LONGO, E.; PARIS, E. C.; VARELA, J. A.; JOYA, M. R., PIZANI, P. S. "Correlation among order-disorder, electronic levels, and photoluminescence in amorphous CT : Sm". *Chem. Mat.* **18**: 2904, 2006.
- ⁸⁹ LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S.; DE FIGUEIREDO, A. T.; SANTOS, L. P. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; SAMBRANO, J. R.; PASKOCIMAS, C. A.; DE VICENTE, F. S., HERNANDES, A. C. "Highly intense violet-blue light emission at room temperature in structurally disordered SrZrO₃ powders". *Appl. Phys. Lett.* **90** (9): 091906, 2007.
- ⁹⁰ PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; DE LAZARO, S. R.; MAGNANI, R.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M., LANCIOTTI, F. "Theoretical and experimental study on the photoluminescence in BaTiO₃ amorphous thin films prepared by the chemical route". *J. Lumines.* **104**: 175, 2003.
- ⁹¹ LONGO, E.; ORHAN, E.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, F.; BELTRAN, A., ANDRES, J. "Density functional theory calculation of the electronic structure of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃: Photoluminescent properties and structural disorder". *Phys. Rev. B*, **69** (12): 125115, 2004.
- ⁹² ANICETE-SANTOS, M.; CAVALCANTE, L.S.; ORHAN, E.; PARIS, E.C.; SIMOES, L.G.P.; JOYA, M.R.; ROSA, I.L.V.; DE LUCENA, P. R.; SANTOS, M.; SANTOS-JUNIOR, L. S.; PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. "The role of structural order-disorder for visible intense photoluminescence in the BaZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ thin films". *Chem. Phys.* **316**: 260, 2005.
- ⁹³ LEONELLI, R.; BREBNER, J. L. "Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium-titanate". *Phys Rev B*, **33**: 8649, 1986.
- ⁹⁴ RIETVELD, H. M. "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures". *J. Appl. Crystallography* **2**: 65, 1969.
- ⁹⁵ FINGER, L.W.; COX, D.E.; JEPHCOAT, A.P. "A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence." *J. Appl. Crystallogr.* **27**: 892, 1994.
- ⁹⁶ PAIVA-SANTOS, C. O. *Aplicações do método de Rietveld-2000*. Programa de Pós Graduação em Química - UNESP, 2000. Tese de livre docência. 134 p.
- ⁹⁷ WOOD, D. L.; TAUC, J. "Weak absorption tails in amorphous semiconductors". *Phys. Rev. B*, **5** (8): 3144, 1972.
- ⁹⁸ LONGO, V. M.; DE FIGUEIREDO, A. T.; DE LÁZARO, S.; GURGEL, M. F.; COSTA, M. G. S.; PAIVA-SANTOS, C. O.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; MASTELARO, V. R.; DE VICENTE, F. S.; HERNANDES, A. C.; FRANCO, R. W. A. "Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO₃: An experimental and theoretical approach". *J. Appl. Phys.* **104**: 023515, 2008.
- ⁹⁹ PEAKFIT, SeaSolve Software Inc 4.12.

-
- ¹⁰⁰ WECHSLER, B. A.; VON DREELE, R. B. "Structure refinements of Mg_2TiO_4 , $MgTiO_3$ and $MgTi_2O_5$ by time-off-light neutron powder diffraction Locality: synthetic Sample: T = 773 K." *Acta Crystallogr. B*, **45**: 542, 1989.
- ¹⁰¹ DOWNS, R.T.; HALL-WALLACE, M. "The American Mineralogist Crystal Structure Database." *American Mineral.* **88**: 247, 2003.
- ¹⁰² KIM, E. S.; JEON, C. J.; KIM, S. J.; KIM, S. J. "Effects of Crystal Structure on Microwave Dielectric Properties of Ceramics". *J. Korean Ceram. Soc.* **45**: 251, 2008.
- ¹⁰³ MOREIRA, M. L.; PARIS, E. C.; NASCIMENTO, G. S.; LONGO, V. M.; SAMBRANO, J. R.; MASTELARO, V. R.; BERNARDI, M.I.B.; ANDRÉS, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E. "Structural and optical properties of $CaTiO_3$ perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight". *Acta Mater.* **57**(17): 5174, 2009.
- ¹⁰⁴ REYNARD, B.; GUYOT, F. "High-Temperature Properties of Geikielite ($MgTiO_3$ -Ilmenite) from High-Temperature High-Pressure Raman Spectroscopy - Some Implications for $MgSiO_3$ -Ilmenite". *Phys. Chem. Minerals.* **21**: 441, 1994.
- ¹⁰⁵ WANG, C.-H.; JING, X.-P.; FENG, W.; LU, J. "Assignment of Raman-active vibrational modes of $MgTiO_3$ ". *J. Appl. Phys.* **104**: 034112, 2008.
- ¹⁰⁶ RAVEL, B.; BOULDIN, C.E.; RENEVIER, H.; HODEAU, J. L.; BERAR, J.F. "X-ray-absorption edge separation using diffraction anomalous fine structure". *Phys. Rev. B* **60**: 778, 1999.
- ¹⁰⁷ DE LÁZARO, S.; MILANEZ, J.; DE FIGUEIREDO, A.T.; LONGO, V. M.; MASTELARO, V.R.; DE VICENTE, F.S.; HERNANDES, A.C.; VARELA, J. A.; LONGO, E. "Relation between photoluminescence emission and local order-disorder in the $CaTiO_3$ lattice modifier". *Appl. Phys. Lett.* **90** (11): 111904, 2007.
- ¹⁰⁸ VEDRINSKII, R.V.; KRAIZMAN, V.L.; NOVAKOVICH, A. A.; DEMEKHIN, P.V.; URAZHIN, S.V. "Pre-edge fine structure of the 3d atom K x-ray absorption spectra and quantitative atomic structure determinations for ferroelectric perovskite structure crystals". *J. Phys.: Condens. Matter.* **10**: 9561, 1998.
- ¹⁰⁹ FRENKEL, A. I.; FELDMAN, Y.; LYAHOVITSKAYA, V.; WACHTEL, E.; LUBOMIRSKY, I. "Microscopic origin of polarity in quasicrystalline $BaTiO_3$ ". *Phys. Rev. B.* **71**: 024116, 2005.
- ¹¹⁰ FARGES, F.; BROWN, G. E. JR.; REHR, J. J. "Ti K-edge XANES studies of Ti coordination and disorder in oxide compounds: Comparison between theory and experiment". *Phys. Rev. B.* **56**: 1809, 1997.
- ¹¹¹ 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 $BaTiO_3$: joint experimental and theoretical study". *Phys. Rev. B.* **71** (8): 085113, 2005.

-
- ¹¹² HAART, L. G. J.; VRIES, A. J.; BLASSE, G. "Photochemical properties of MgTiO₃ and other titanates with the ilmenite structure". *Mat. Res. Bull.* **19**: 817, 1984.
- ¹¹³ CHOI, Y. H.; LEE, J. "MgTiO₃ thin films prepared by metalorganic solution deposition and their properties". *Thin Solid Films* **385**: 43, 2001.
- ¹¹⁴ AMI, K.; ISOBE, T.; SENNA, M. "Physical and chemical interactions in multi-component composite particles prepared by mechanical stressing". *Powder Technol.* **100**: 46, 1998.
- ¹¹⁵ DEVANATHAN, R.; MITCHELL, J. N.; SICKAFUS, K. E.; WEBER, W. J.; NASTASI, M. "Radiation response of FeTiO₃, MgTiO₃, and α -Al₂O₃". *Mater. Sci. Eng. A* **253**: 131, 1998.