

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

**ESTRUTURA E PROPRIEDADE FOTOLUMINESCENTE DO  
TITANATO DE BÁRIO E CÁLCIO OBTIDO PELO MÉTODO  
DE POLIMERIZAÇÃO DE COMPLEXOS (MPC)**

FABIANA VILLELA DA MOTTA\*

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

**Orientador: Prof. Dr. José Arana Varela**

**\* bolsista CAPES**

**São Carlos – SP**

**2008**

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

M921ep

Motta, Fabiana Villela da Motta.

Estrutura e propriedade fotoluminescente do titanato de bário e cálcio obtido pelo método de polimerização de complexos (MPC) / Fabiana Villela da Motta. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

88 f.

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

1. Fotoluminescência. 2. Titanato de bário e cálcio. 3. Método de polimerização de complexos (MPC). I. Título.

CDD: 535.35 (20<sup>a</sup>)

***Bom mesmo é ir a luta com determinação, abraçar  
a vida com paixão, perder  
com classe e vencer com ousadia,  
pois o triunfo pertence a quem se atreve...  
A vida é muita para ser  
insignificante.***

***Charles Chaplin***

***Dedico a minha família por sempre estarem ao meu lado, me apoiando incondicionalmente.***

***Ao meu amado Ricardo pela infinita compreensão e paciência. Ao meu lindo filho Rafael que nasceu durante o doutorado e que apesar das dificuldades nós conseguimos vencer várias fases até aqui.***

***Dedico a minha mãe pelo amor e sua grande luta para me criar. Ao meu pai e a tia Lúcia que me ajudaram e torceram muito para minha conquista com muito carinho***

***Aos meus tios, Fátima, Sandra, e Ademar pelo amor e incentivo.***

## AGRADECIMENTOS

À minha família pelo apoio

Em especial ao Prof. Dr. José Arana Varela pela exemplar orientação ao longo da execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Elson Longo, e ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite pelas relevantes discussões e oportunidade durante estes anos.

Ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro pelos resultados de absorção de raios X presentes neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Paulo S. Pizani e Dr. José W. M. Espinosa pelas medidas de fotoluminescência realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.

Ao Prof. Dr. Antônio C. Hernandes pelas medidas de fotoluminescência realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo - Campus São Carlos.

Ao Prof. Dr. Antonio Gilberto Ferreira pelas medidas de ressonância magnética nuclear  $^{13}\text{C}$  (RMN), realizadas no Departamento de Química da UFSCar.

À Prof. Dra. Ieda Lúcia Viana Rosa pelas oportunidades de desenvolver trabalhos em conjunto.

Ao Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo pela grande amizade e ajuda durante todo trabalho.

À Dra. Ana Paula de Azevedo Marques minha amiga e também, pelos trabalhos desenvolvidos em conjunto.

À Dra. Viviane Cristina Albarici, pela colaboração em fazer os refinamentos de Rietveld e grande amizade.

Aos técnicos: Daniela, Ismael, Madalena e Rorivaldo pela competência na realização dos seus trabalhos.

Aos meus amigos de sala, Giovanni e Grasiela pela amizade e bons momentos que passamos juntos.

Aos amigos do LIEC que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

À CAPES pela bolsa concedida.

A todos, muito obrigada!

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 .....	1
INTRODUÇÃO.....	1
1.1- Estrutura perovisquita .....	1
1.2- Titanato de bário e cálcio ( $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ) .....	3
1.3 - Método de Polimerização de Complexos (MPC) .....	6
1.4 - Estruturas ordenadas e desordenadas .....	8
1.5 - Luminescência .....	11
CAPÍTULO 2 .....	17
OBJETIVOS DO TRABALHO .....	17
CAPÍTULO 3 .....	18
MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
3.1 - Preparação das resinas poliméricas de $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ (BCT) .....	18
3.2 - Preparação dos pós cerâmicos de $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ (BCT).....	21
3.3 - Caracterizações dos pós de BCT.....	21
3.3.1 - Ressonância magnética nuclear $^{13}C$ (RMN).....	21
3.3.2 - Difração de raios X (DRX) .....	22
3.3.3 - O método de Rietveld (MR).....	23
3.3.4 - Espectroscopia na região do Infravermelho .....	24
3.3.5 - Análises Térmicas .....	24
3.3.6 - Espectroscopia Raman .....	25
3.3.7 - Espectroscopia na Região do UV-vis .....	25
3.3.8 - Emissão Fotoluminescente (FL).....	26
3.3.9 - Espectroscopia de absorção de raios X (XAS).....	27
CAPÍTULO 4 .....	28
RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	28
4.1 - Estudo das Rotas 1 e 2.....	28
4.1.1 - Caracterização do $Ba_{0,8}Ca_{0,2}CO_3$ .....	28
4.1.2 - Caracterizações das soluções precursoras.....	29
4.1.3 Caracterização dos pós calcinados (BCT20).....	33
4.1.4 Conclusões parciais.....	40

4.2 - Caracterização dos pós cerâmicos de $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ .....	41
4.2.1 - Difração de raios X (DRX).....	41
4.2.4 - Espectroscopia Raman .....	51
4.2.5 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	55
4.2.6 – Espectro XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) .....	59
4.2.7 - UV-Visível.....	62
4.2.8 - Fotoluminescência (FL).....	64
CAPÍTULO 5 .....	77
CONCLUSÕES.....	77
CAPÍTULO 6 .....	79
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	79
CAPÍTULO 7 .....	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	80

## LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – Reagentes utilizados nas sínteses do BCT .....	18
TABELA 4.1 - Amostras e composições estudadas dos pós de $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ (BCT). .....	41
TABELA 4.2 - Parâmetros de rede e volume da célula unitária para os pós de BCT48	
TABELA 4.3 - Coeficientes de confiabilidade dos refinamentos para as amostras BCT5 e BCT20 .....	51
TABELA 4.4 - Parâmetros de rede e volume da célula unitária a partir do refinamento Rietveld. ....	51
TABELA 4.5 – Valores obtidos para os modos Raman dos pós de BCT em diferentes temperaturas e composições. ....	53
TABELA 4.6 - Valores obtidos para os modos Raman dos pós de BCT em diferentes composições calcinados a 1200 °C por 2 horas.....	54
TABELA 4.7 – Valores das temperaturas de Curie ( $T_c$ ) e das variações de entalpia ( $\Delta H$ ) referentes às curvas de aquecimento DSC.....	57
TABELA 4.8 - Parâmetros aproximados obtidos com a decomposição das curvas de FL, de acordo com a Figura 4.32. ....	69
TABELA 4.9 - Parâmetros aproximados obtidos com a decomposição das curvas de FL, de acordo com a Figura 4.34 .....	72
TABELA 4.10 - Parâmetros aproximados obtidos com a decomposição das curvas de FL, de acordo com a Figura 4.36 .....	75

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Representação esquemática de uma estrutura perovisquita cúbica ideal.....	2
FIGURA 1.2 - Cella unitária do BaTiO <sub>3</sub> que possui estrutura perovisquita [11]. .....	3
FIGURA 1.3 - Diagrama de fases proposto para o sistema BaTiO <sub>3</sub> -CaTiO <sub>3</sub> [18]. .....	4
FIGURA 1.4 - Representação esquemática da obtenção de materiais via MPC.....	7
FIGURA 1.5 - Exemplo de estruturas: (a)ordenada e (b) desordenada [11]. .....	9
FIGURA 1.6 - Ordem estrutural (a) a curta distância, (b) a média distância e (c) a longa distância nos titanatos [36]. .....	10
FIGURA 1.7 – Representação da estrutura do TiO <sub>6</sub> e TiO <sub>5</sub> . .....	11
FIGURA 1.8 - (a) Processo de excitação, (b) Processo de decaimento radiativo e (c) Processo de decaimento não radiativo [36]. .....	12
FIGURA 1.9 - Espectro ilustrativo de uma emissão fotoluminescente de banda larga. Cada faixa óptica varia ligeiramente de acordo com a rede cristalina. A linha pontilhada indica o espectro de fotoluminêscencia experimentalmente observado [65]. .....	14
FIGURA 1.10 - Representação esquemática do Modelo de Banda Larga, onde BV é banda de valência e BC é a banda de condução [76]. .....	15
FIGURA 3.1 - Fluxograma da síntese da solução precursora de citrato de titânio....	19
FIGURA 3.2 - Fluxograma da síntese das resinas de BCT: Rotas 1 e 2.....	20
FIGURA 4.1 - Difratoograma de raios X do precursor (Ba <sub>0,8</sub> Ca <sub>0,2</sub> CO <sub>3</sub> ) obtido via rota 2. ....	28
FIGURA 4.2 - Espectros de absorção na região do infravermelho do AC livre, CT e dos precursores das rotas 1 (BCT20_1) e 2 (BCT20_2). .....	29
FIGURA 4.3 - Figura esquemática dos carbonos centrais na molécula de AC. ....	30
FIGURA 4.4 - Espectro de <sup>13</sup> C RMN: (a) solução Ti-AC com pH ~ 1.5; (b) solução de BCT20_1 com pH ~ 8,5, em que: C = centros carbônicos do ácido cítrico livre, C' = centros carbônicos no ácido cítrico ligado ao Ti e C'' = centros carbônicos no ácido cítrico ligados ao bário. ....	31
FIGURA 4.5 - Análises térmicas (TG/TGA) do “puff” de BCT20_1.....	34
FIGURA 4.6 - Difratoogramas de raios X dos pós de BCT20_1 calcinados em diferentes temperaturas por 4 h: (a) 400 °C; (b) 450 °C; (c) 500 °C; (d) 550 °C; (e) 575 °C; (f) 600 °C; (g) 700 °C; (h) 900 °C (10-90 °) e (i) 1200°C (44,5-46,5 °). .....	35

FIGURA 4.7 - Esquema do diagrama de temperatura-tempo-transformação (TTT) e evolução da fase cristalina do BCT20_1, em que A = desordenada; I = $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{CO}_3$ e BCT20 = $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ .	37
FIGURA 4.8 - Espectro Raman obtido para as amostras da rota 1 (BCT20_1) calcinadas nas seguintes temperaturas: (a) 400 °C, (b) 450 °C, (c) 500 °C; (d) 550 °C, 600 °C e (f) 700 °C.	38
FIGURA 4.9 - Espectros na região do infravermelho obtido para as amostras de BCT20_1 em diferentes temperaturas de calcinação por 4 horas.	39
FIGURA 4.10 - DRX dos pós cerâmicos de BCT5 calcinados em diferentes temperaturas durante 2 horas.	42
FIGURA 4.11 - Difrátogramas de raios X dos pós cerâmicos de BCT10 calcinados a em diferentes temperaturas durante 2 horas.	43
FIGURA 4.12- Difrátogramas de raios X dos pós cerâmicos de BCT15 calcinados a diferentes temperaturas durante 2 horas.	43
FIGURA 4.13- Difrátogramas de raios X dos pós cerâmicos de BCT20 calcinados a diferentes temperaturas durante 2 horas.	44
FIGURA 4.14 - DRX dos pós cerâmicos de BCT40 calcinados em diferentes temperaturas durante 2 horas: (a) 400 °C, (b) 450°C, (c) 500 °C, (d) 550 °C, (e) 600 °C e (f) 700 °C.	44
FIGURA 4.15 - DRX dos pós cerâmicos de BCT80 calcinados por 2 horas nas seguintes temperaturas: (a) 450 °C, (b) 500°C, (c) 550 °C, (d) 700 °C.	45
FIGURA 4.16 - Difrátogramas de raios X dos pós de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ calcinados a 1200 °C por 2 horas para as seguintes composições: (a) BT puro; (b) BCT5; (c) BCT10; (d) 0BCT15 e (e) BCT20.	46
FIGURA 4.17 - Detalhes da Figura 4.16: (a) reflexões de Bragg pertencentes aos planos (101)/(110) da região I e (b) região II: planos (002)/(200).	46
FIGURA 4.18 – Tamanho médio de cristalitos e volume de cela unitária versus as composições estudadas para os pós de BCT calcinados a 1200 °C por 2 horas.	49
FIGURA 4.19 - Difrátograma observado e calculado por refinamento de Rietveld do pó de BCT5 calcinado a 1200 °C por 2 horas.	50
FIGURA 4.20- Difrátograma observado e calculado por refinamento de Rietveld do pó de BCT20 calcinado a 1200 °C por 2 horas.	50
FIGURA 4.21- Espectros Raman obtidos para as amostras de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ calcinadas na temperatura de 700 °C por 2 horas em diferentes composições.	52

FIGURA 4.22- Espectros Raman obtidos para as amostras de BCT calcinadas a 1200 °C por 2 horas em diferentes composições.....	54
FIGURA 4.23- Espectros Raman obtidos para as amostras: (a) BCT40 e (b) BCT80 calcinadas na temperatura de 1200 °C por 2 horas atribuindo seus modos vibracionais. ....	55
FIGURA 4.24- Análise de DSC nas seguintes composições: (a) BT, (b) BCT5, (c) BCT10, (d) BCT15 e (e) BCT20. ....	56
FIGURA 4.25– (a) Fase tetragonal e cúbica do titanato de bário [99]; de b-f picos (002) e (200) do BT, BCT5, BCT10, BCT15 e BCT20 respectivamente, obtidos por difratometria de raios X. ....	58
FIGURA 4.26- Tetragonalidade do BCT expressada por (B/C) versus a variação de energia de transformação da fase tetragonal para cúbica. ....	59
FIGURA 4.27- Espectros XANES na borda K do átomo de titânio para o BCT5 tratado termicamente: (a) 600 °C, (b) 550 °C , (c) 500 °C e (d) 450 °C.....	60
FIGURA 4.28- Espectros XANES na borda K do átomo de titânio para o BCT20 tratado termicamente: (a) 600 °C, (b) 550 °C , (c) 500 °C e (d) 450 °C.....	61
FIGURA 4.29- Evolução da pré-borda do Ti (A) em função do tratamento térmico dos pós: (a) BCT5 e (b) BCT20.....	62
FIGURA 4.30- Espectros de absorção óptica para: (a e b) BCT5 e (c e d) BCT20 tratados termicamente a 450 e 600 °C. ....	63
FIGURA 4.31- Espectros de fotoluminescência do BCT20 em diferentes temperaturas, excitado a 488,0 nm.....	65
FIGURA 4.32- Decomposição das curvas de emissão FL para o BCT20 tratado termicamente a: (a) 400, (b) 450, (c) 500 e (d) 550 °C. Fit da curva experimental em vermelho.....	68
FIGURA 4.33- Espectros de fotoluminescência das seguintes composições BCT5, BCT10, BCT15, BCT40 e BCT80 em diferentes temperaturas. ....	70
FIGURA 4.34- Decomposição das curvas de emissão fotoluminescente para: (a) BCT5; (b) BCT10; (c) BCT15; (d) BCT40 e (e) BCT80, tratados termicamente a 450 °C e 500 °C. ....	71
FIGURA 4.35- Espectros de FL para: (a) BCT5 e (b) BCT20 tratados termicamente de 400-600 °C, com excitação a 350,7 nm.....	74
FIGURA 4.36- Decomposição das curvas de emissão FL para o BCT5 e BCT20 tratados termicamente a 500 °C. ....	75

## RESUMO

ESTRUTURA E PROPRIEDADE FOTOLUMINESCENTE DO TITANATO DE BÁRIO E CÁLCIO OBTIDO PELO MÉTODO DE POLIMERIZAÇÃO DE COMPLEXOS (MPC). Neste trabalho estudado a síntese e caracterização do  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  (BCT) para  $x = 5; 10; 15; 20; 40$  e  $80$  % mol que se cristaliza numa estrutura perovisquita. O material BCT foi sintetizado pelo MPC, o que possibilitou obter pós estruturalmente desordenados e ordenados. A influência da concentração de cálcio foi analisada para os materiais estruturalmente ordenados e desordenados. Em adição, foi estudada a propriedade fotoluminescente. Os pós foram calcinados na faixa de temperatura entre  $400$  e  $1200$  °C por diferentes tempos. Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectros de absorção de raios X na borda K do Titânio (XANES) e emissão fotoluminescente (FL). Essas técnicas possibilitaram avaliar a evolução das fases, bem como a desordem estrutural das amostras. Os resultados de DRX indicaram que, com até  $20$  % em mol de cálcio, há formação de uma solução sólida com os íons  $Ca^{2+}$  ocupando o sítio do  $Ba^{2+}$  na rede cristalina do  $BaTiO_3$ . Foi observado que a fase ordenada de BCT é obtida quando o material é calcinado à  $600$  °C por  $2$  h. A presença de uma fase intermediária de oxicarbonato de bário foi identificada para os materiais calcinados em temperaturas inferiores à temperatura de cristalização. A propriedade luminescente do BCT foi estudada à temperatura ambiente, utilizando-se dois comprimentos de onda de excitação:  $350,7$  nm e  $488,0$  nm. O BCT desordenado estruturalmente apresentou emissão de banda larga quando excitado nos dois comprimentos de onda investigados. Uma alta intensidade fotoluminescente foi observada para o BCT tratado termicamente à  $500$  °C nas diferentes composições estudadas. Foi verificado que com o aumento da concentração de cálcio, o máximo da curva de emissão fotoluminescente tende a deslocar para comprimentos de onda de maior energia. Através das análises dos espectros de XANES foi verificada a existência de dois modos de coordenação diferentes para o titânio no BCT desordenado estruturalmente: hexacoordenados e pentacoordenado. Uma correlação entre a existência desses dois modos e a FL foi proposta.

## ABSTRACT

STRUCTURE AND PHOTOLUMINESCENT PROPERTY OF BARIUM CALCIUM TITANATE OBTAINED BY THE COMPLEX POLYMERIZATION METHOD (CPM). The synthesis and characterization of  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  (BCT) for  $x = 5; 10; 15; 20; 40$  e  $80$  % mol that crystallizes in a perovisquita structure were studied in this work. The BCT material was synthesized by CPM which allows obtaining structurally ordered and disordered powders. The effect of the calcium concentration was analyzed for the structurally ordered and disordered materials. The powders were crystallized at several temperatures ranging from  $400$  to  $1200$  °C for different times. The obtained materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) and photoluminescent emission (PL). These techniques allowed to observe the evolution of the phases as well as the structural disorder of the samples. XRD results indicated that up to  $20$  % mol of calcium, there is formation of a solid solution with  $Ca^{2+}$  ion occupying the  $Ba^{2+}$  site in the of the  $BaTiO_3$  crystalline network. It was verified that the BCT ordered phase was obtained after calcining at  $600$  °C by  $2$  h. The presence of an intermediate oxycarbonate barium phase in temperatures below of the tetragonal BCT crystallization. The luminescent property of structurally ordered and disordered BCT powders were studied at room temperature, using two excitation wavelengths:  $350,7$  nm and  $488,0$  nm. Structurally disordered BCT present broad PL band when excited by both of wavelengths. The powders annealed at  $500$  °C displays the most significant PL intensity. It was verified that with the increase of the calcium concentration, the maximum of the photoluminescent emission curve tends to laser wavelength energy. XANES spectra showed in the disordered powders the coexistence of sixfold and fivefold titanium coordination. A correlation between the coexistence of this two types of coordination for the titanium atoms and PL was proposed.

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

#### 1.1- Estrutura perovisquita

Nas últimas décadas vem ocorrendo um enorme avanço na tecnologia para miniaturização de equipamentos eletrônicos. Existe uma busca por novos materiais, com altos valores de constante dielétrica, para que desta forma seja possível o desenvolvimento de equipamentos com tamanhos reduzidos e com alta densidade de armazenamento de dados. Dentre os materiais com alta constante dielétrica, deve-se dar destaque especial para óxidos mistos com estrutura do tipo perovisquita [1].

A estrutura perovisquita apresenta a forma de  $ABO_3$ , onde A é um cátion de raio grande e número de coordenação é 12 e ocupa os lugares vazios entre os octaedros de oxigênio. B é um cátion de raio iônico pequeno com o número de coordenação igual a seis e este se situa no centro do octaedro de oxigênio. Nos óxidos, as cargas dos átomos A e B somadas devem totalizar +6, uma vez que a carga de O é -2. Apesar da rigidez na soma total das cargas dos átomos A e B, essa soma pode ser obtida de várias maneiras nos óxidos simples, por exemplo,  $A^{2+}B^{4+}O_3$  e  $A^{3+}B^{3+}O_3$ , ou ainda óxidos mistos tais como  $A(B_{0,5}B'_{0,5})O_3$ . A Figura 1.1 apresenta uma representação esquemática de uma estrutura perovisquita. A família das perovisquitas inclui os titanatos ( $BaTiO_3$ ,  $CaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$  e  $PbTiO_3$ ), os zirconatos ( $BaZrO_3$ ,  $CaZrO_3$ ,  $PbZrO_3$ ,  $SrZrO_3$ ), entre outros [1,2]. Sistemas à base de titanato de bário ( $BaTiO_3$  - BT) modificados tem sido reportados em diversos estudos. Dentre estes, podemos citar o titanato de bário e estrôncio (BST) [3-5], titanato de zircônio e bário (BZT) [6,7], dentre muitos outros, os quais apresentam potencial para aplicações como capacitores, memórias não voláteis, sensores piroelétricos, entre outras.

Outra propriedade de alguns desses materiais é a ferroeletricidade, que consiste na polarização da estrutura dos mesmos que ocorre com a aplicação de um campo elétrico externo, sendo que não ocorre despolarização total com a

retirada do campo, permanecendo uma polarização remanescente, que por sua vez é mensurável [1,8].

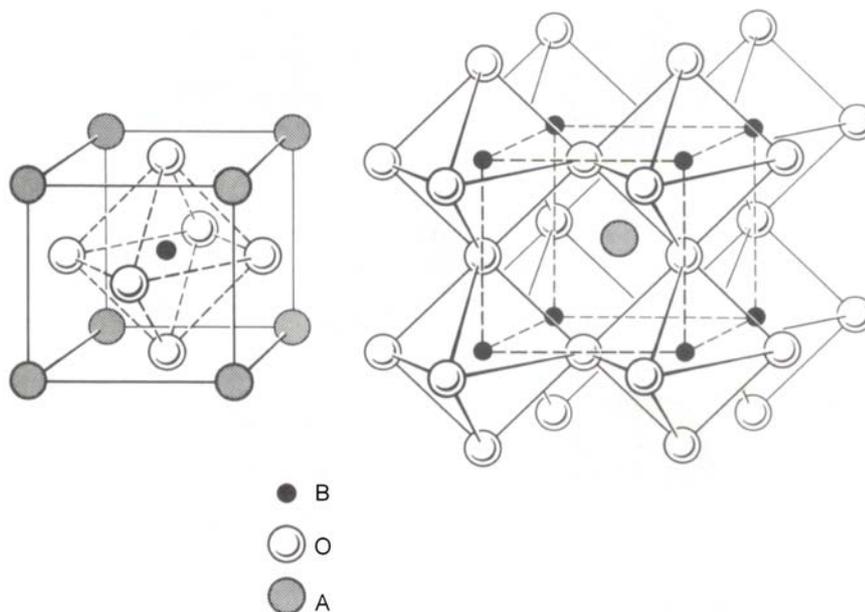


FIGURA 1.1 - Representação esquemática de uma estrutura perovisquita cúbica ideal.

O  $\text{BaTiO}_3$  (BT) é um dos materiais mais estudados, apresentando grande potencial para aplicação em células de memória capacitiva ou não-volátil (DRAMs e FRAMs). Na fase cúbica exibe alta constante dielétrica enquanto que na fase tetragonal possui propriedades ferroelétricas, piezoelétricas e termoelétricas. BT, monocristal ou policristalino, exibe transformações acima da temperatura ambiente: da fase tetragonal para cúbica em  $132\text{ }^\circ\text{C}$  aproximadamente, da fase cúbica para hexagonal por volta de  $1460\text{ }^\circ\text{C}$  e por fim, para o estado líquido em  $1625\text{ }^\circ\text{C}$  [9,10]. A Figura 1.2 ilustra uma cela unitária do titanato de bário. A transformação da fase de tetragonal (grupo espacial  $P4mm$ ) para cúbica (grupo espacial  $Pm3m$ ) ocorre quando o material atinge a temperatura de Curie. A temperatura de Curie ( $T_c$ ) ou ponto de Curie corresponde à temperatura crítica na qual um cristal sofre uma mudança da fase ferroelétrica para a paraelétrica.

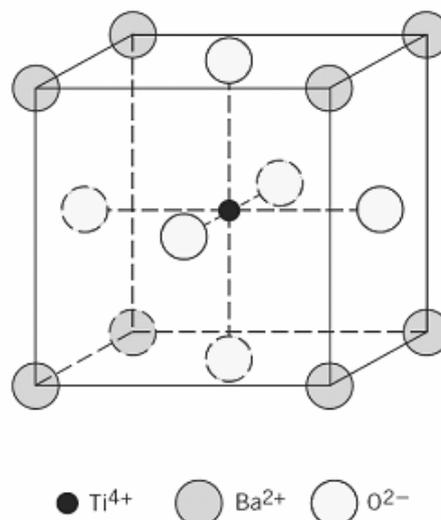


FIGURA 1.2 - Cella unitária do BaTiO<sub>3</sub> que possui estrutura perovisquita [11].

## 1.2- Titanato de bário e cálcio (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>)

Os materiais cerâmicos à base de BT apresentam uma larga faixa de aplicação industrial como foi dito anteriormente, entretanto, algumas destas aplicações necessitam de uma temperatura de trabalho de aproximadamente 150 °C. Este aumento na T<sub>c</sub> pode ser obtido por meio da adição de modificadores na rede do titanato de bário. O Pb<sup>2+</sup> e Bi<sup>3+</sup> são íons conhecidos para promover este efeito. Entretanto com as novas leis ambientais, a comunidade científica vem estudando materiais alternativos para produzir dispositivos eletrônicos livre de metais tóxicos [12,13].

Nesse contexto, um metal que tem sido estudado como modificador do BT é o cálcio, formando o titanato de bário e cálcio, Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (BCT). O BCT apresenta um comportamento semelhante ao titanato de bário (BT), é um material ferroelétrico na temperatura ambiente e aumenta a estabilidade da fase tetragonal [12,13].

A literatura reporta a solubilidade de cálcio a um sistema de titanato de bário com o objetivo de obter um composto estequiométrico. Vários estudos têm mostrado que a solubilidade do íon Ca<sup>2+</sup> no BaTiO<sub>3</sub> é no máximo de 23 mol %, acima desta porcentagem é reportado a separação de fases cristalinas titanato de bário (BaTiO<sub>3</sub>) e titanato de cálcio (CaTiO<sub>3</sub>) [14,15]. Porém, alguns trabalhos

reportam que o valor da solubilidade do cálcio no titanato de bário pode apresentar valores maiores ou menores que 23 mol % dependendo do tipo de síntese utilizada [13,16,17]. DeVries e Roy [18] investigaram o diagrama de fases do  $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$  em 1955 sintetizando o composto em altas temperaturas. Os autores verificaram que a solubilidade máxima do  $\text{CaTiO}_3$  é de 30 mol % no  $\text{BaTiO}_3$  na temperatura de 1595 °C. A Figura 1.3 apresenta o diagrama de fases proposto pelos autores. Foi verificado que solubilidade do  $\text{CaTiO}_3$  diminui rapidamente com a diminuição da temperatura. Mitsui e Westphal [12] obtiveram a fase de  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$  até 24 mol % de  $\text{CaTiO}_3$  sinterizando as amostras a 1450 °C por 24 horas. Utilizando métodos químicos via úmida, Jayanthi e Kutty [16] reportaram a formação de solução sólida até 50 % mol de cálcio na rede do titanato de bário.

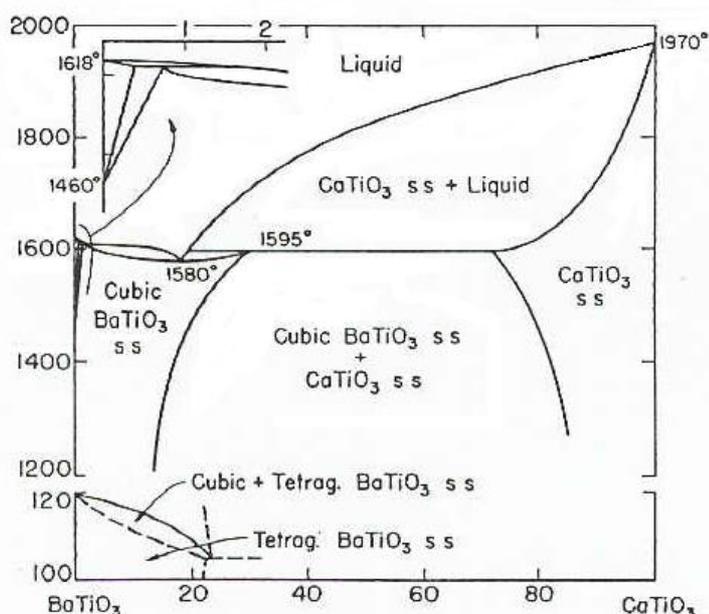


FIGURA 1.3 - Diagrama de fases proposto para o sistema  $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$  [18].

Sintetizando via reação do estado sólido, Cheng et al. [17] utilizaram como precursores para obter o titanato de bário e cálcio, o carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ ), carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e. As amostras foram sinterizadas numa temperatura de 1400 °C por 4 horas. Este procedimento promoveu a formação do BCT puro com simetria tetragonal até 25 % mol de cálcio na rede do  $\text{BaTiO}_3$ . Acima desta porcentagem foi verificado a formação de uma segunda fase, o titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ). Tiwari et al. [19-21] sintetizaram o BCT via reação do estado sólido, entretanto os reagentes de partida foram o carbonato

misto de bário e cálcio ( $\text{Ba}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{CO}_3$ ) e óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). O  $\text{Ba}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{CO}_3$  foi obtido por co-precipitação dos cloretos de cálcio e bário por carbonato de amônio. Os autores verificaram uma maior homogeneidade estequiométrica de cálcio nos pós sintetizados a partir do carbonato misto do que os preparados utilizando-se dois carbonatos diferentes de bário ( $\text{BaCO}_3$ ) e cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Silva et al. [22] sintetizaram o  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  para valores de x de 0,05-0,23 mol % pelo método de precursores poliméricos modificado. A temperatura utilizada para sintetizar os pós de BCT foi de 800 °C por 2 horas. Foram obtidas cerâmicas com alta densidade relativa (> 97%) e microestrutura com tamanho de grãos homogêneos, utilizando temperatura e tempo de sinterização relativamente baixos (1275 °C por 1 hora). Foi verificado que o tamanho médio de cristalitos nos pós diminuem com o aumento da concentração de Ca [22].

As propriedades dielétricas do BCT têm sido freqüentemente reportadas pela literatura. Valores diferentes para a constante dielétrica e temperatura de Curie ( $T_c$ ) tem sido reportados utilizando métodos de síntese e diferentes concentrações de cálcio [15,16,20]. Mitsui e Wetspal [12] reportaram um aumento na  $T_c$  aumentou de 130,7 °C para 136.1 °C para uma concentração de 8 mol % de cálcio e diminui em concentrações acima de 25 mol %. Zhang et al. [23] sintetizou  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  para  $0,05 \leq x \leq 0,30$  utilizando síntese química via úmida. Foi observado um aumento da temperatura de Curie chegando a 145 °C para 30 mol % de cálcio. E também, um decréscimo e um alargamento dos picos da constante dielétrica com o aumento da concentração de cálcio na estrutura. Alguns autores associam o decréscimo da constante dielétrica e também da temperatura de Curie a ocupação dos íons de  $\text{Ca}^{2+}$  no sítio do  $\text{Ti}^{4+}$  desde que a relação da concentração atômica seja  $(\text{Ba}+\text{Ca})/\text{Ti} > 1$  [13,24,25]. Cheng et al. [17] estudaram cerâmicas e filmes finos de BCT em diferentes concentrações de cálcio. Os resultados indicaram que nas cerâmicas os íons de  $\text{Ca}^{2+}$  ocupam somente os sítios de  $\text{Ba}^{2+}$ , já nos filmes finos foi observado um decréscimo na constante dielétrica e na temperatura de transição que os autores atribuíram à substituição do  $\text{Ca}^{2+}$  no sítio do  $\text{Ti}^{4+}$ .

De acordo com a literatura, o controle dos parâmetros como pureza, homogeneidade, composição e distribuição das partículas é fundamental para a síntese destes materiais. Como reportado anteriormente existem alguns métodos para sintetizar o BCT com tamanho de partículas de ordem nanométrica ou micrométrica a fim de se obter um material com as propriedades requeridas.

Neste trabalho o método utilizado para sintetizar este material foi o Método de Polimerização de Complexos (MPC) baseado no Método Pechini [26]. Este método proporciona a obtenção de pós com características controladas, utilizando-se de sínteses relativamente simples e de baixo custo.

### 1.3 - Método de Polimerização de Complexos (MPC)

Pechini [26] propôs o método dos precursores poliméricos para obtenção de titanatos e niobatos de metais alcalino terrosos e de chumbo. Este método consiste na síntese de um poliéster a partir de uma reação de condensação de um polialcool, geralmente etilenoglicol (EG), com um ácido carboxílico, como por exemplo ácido cítrico (AC). Em seguida, os cátions metálicos são estequiometricamente solubilizados nesta matriz polimérica.

A relação de AC/EG na síntese do  $\text{SrTiO}_3$  foi investigada e foi observado que variando esta relação observa-se apenas variações na temperaturas de eliminação do material orgânico, não sendo observadas reações diferentes. Foi observado também que a relação AC/EG mostra influência direta nos valores da viscosidade da solução precursora [27].

Este método, no entanto, apresenta algumas limitações, devido à solubilidade dos cátions metálicos na matriz e também, devido à reação de condensação entre AC e EG, que pode ocorrer em qualquer carboxila do AC. Sendo assim, foram propostas algumas variações no método de Pechini (MP) com a finalidade de adequar a síntese de materiais com diferentes tipos de cátions.

Uma destas variações é o Método de Polimerização de Complexos (MPC) [2,5,7,22], que utiliza a polimerização in “situ”, ou seja, esta ocorre no interior do próprio vaso reacional. O termo precursores poliméricos advém da síntese de um polímero orgânico, seguida da solubilização dos cátions metálicos [28]. A diferença entre métodos, MP e MPC, está na maneira de preparação da resina. No MPC são preparados compostos de coordenação metálicos solúveis com ácido cítrico (AC), e só então, é adicionado o polialcool, no caso o etilenoglicol (EG), que promove a polimerização dos complexos metálicos. A Figura 1.4 ilustra a complexação dos íons metálicos, bem como a reação de esterificação entre o citrato e o EG, que ocorrem no MPC.

Este método permite que muitos íons metálicos formem soluções estáveis de compostos de coordenação com AC, o que reduz a possibilidade de precipitação e segregação durante a transição sol-gel. Outro aspecto importante é que os complexos metálicos formados podem ser imobilizados individualmente em uma rede poliéster, enquanto a estequiometria inicial é preservada durante a polimerização. A resina polimérica obtida, contendo cátions metálicos, é então queimada e a porção orgânica é removida, levando a uma composição selecionada dos óxidos quimicamente combinados.

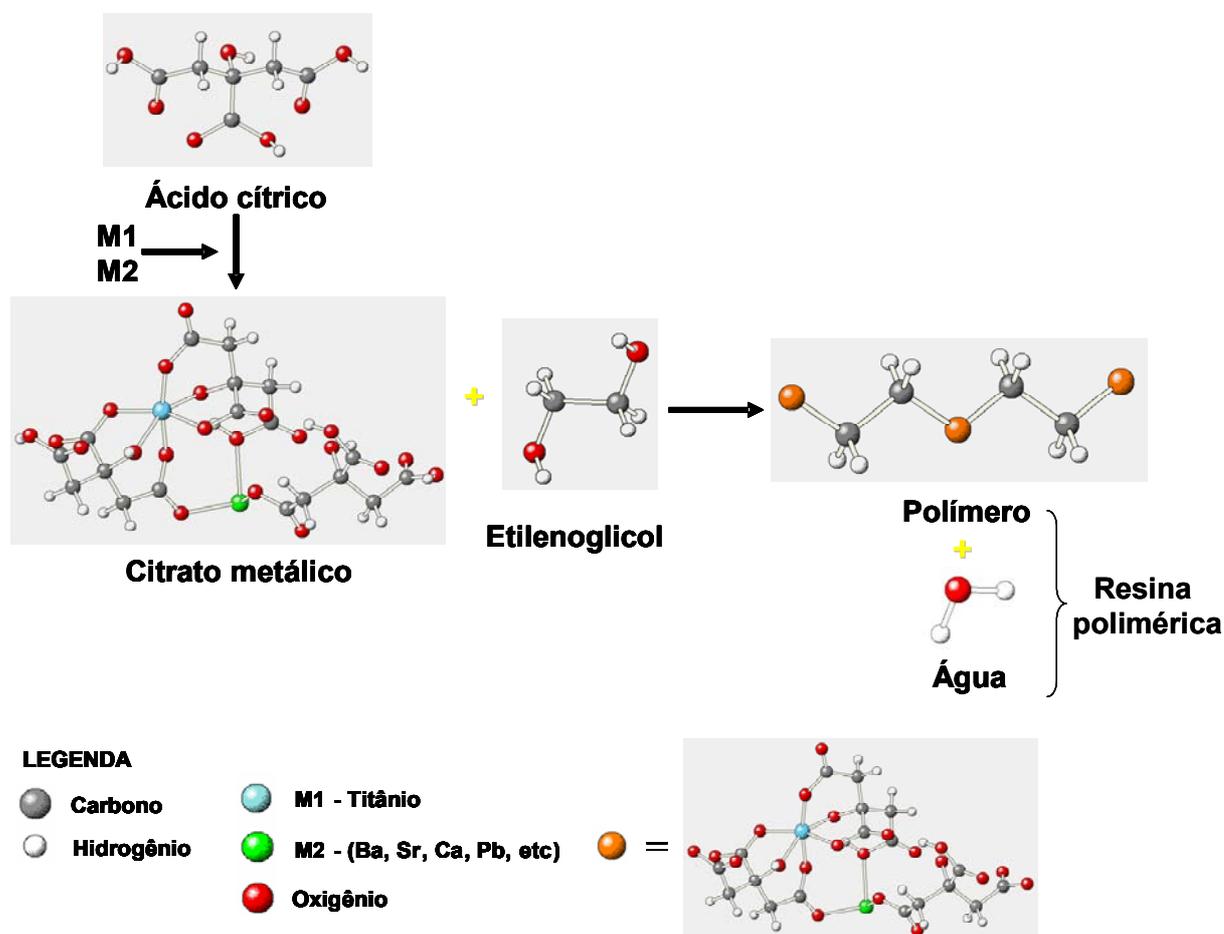


FIGURA 1.4 - Representação esquemática da obtenção de materiais via MPC.

Trabalhos citados na literatura têm contribuído para um melhor entendimento das reações envolvidas na decomposição dos precursores poliméricos para a formação do BaTiO<sub>3</sub> (BT). Este conhecimento é de particular interesse uma vez que para formação do BT pode envolver reações e fases intermediárias [29-31].

Kumar et al. [30] estudaram a decomposição da resina polimérica de (Ba, Ti). Os resultados baseados em análise térmica, difratometria de raios X e

espectroscopia de Raman, indicaram a formação de uma fase intermediária ( $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{CO}_3$ ) com o aumento da temperatura de tratamento do precursor de (Ba,Ti) entre 500 °C e 620 °C. Os autores reportam que a formação do  $\text{BaTiO}_3$  depende da decomposição da fase intermediária e não da formação de  $\text{BaCO}_3$  e  $\text{TiO}_2$  durante a evolução térmica e, portanto, não reagem para formar o titanato de bário.

Duran et al. [32] investigaram a cristalização do  $\text{BaTiO}_3$  pelo método dos precursores poliméricos. Os autores observaram que, além da fase intermediária de oxicarbonato de bário ( $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{CO}_3$ ), existe a formação de  $\text{BaCO}_3$  puro, entretanto, estas fases foram caracterizadas por grupos de  $\text{CO}_3^{2-}$  diferentes. Recentemente, Ramajo et al. [33] sintetizaram o  $\text{BaTiO}_3$  dopado com nióbio pelo método de Pechini. Foi verificada a formação das fases intermediárias  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaCO}_3\cdot\text{TiO}_2$  e  $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{CO}_3$ .

Deste modo, a formação do titanato de bário pela decomposição térmica dos precursores orgânicos envolve quatro etapas principais com o aumento da temperatura: (i) eliminação da água utilizada durante a síntese; (ii) reação de decomposição da cadeia polimérica; (iii) formação de fases intermediárias tais como,  $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaCO}_3\cdot\text{TiO}_2$  e  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  e, por fim, (iv) decomposição das fases intermediárias para a formação da fase cristalina de  $\text{BaTiO}_3$  [29,31-34].

De modo geral, o método MPC utilizado na obtenção de titanatos proporciona homogeneidade química, facilitando o controle estequiométrico. Permite introduzir dopantes, utilizar baixa temperatura de síntese, obter menor tamanho de partículas, reprodutibilidade e baixo custo [32,35]. Também vale ressaltar que este método permite obter os pós de titanatos desordenados, o que possibilita o estudo da propriedade fotoluminescente desses materiais à temperatura ambiente.

#### 1.4 - Estruturas ordenadas e desordenadas

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 [11]. A Figura 1.5 ilustra uma estrutura ordenada (a) e desordenada (b).

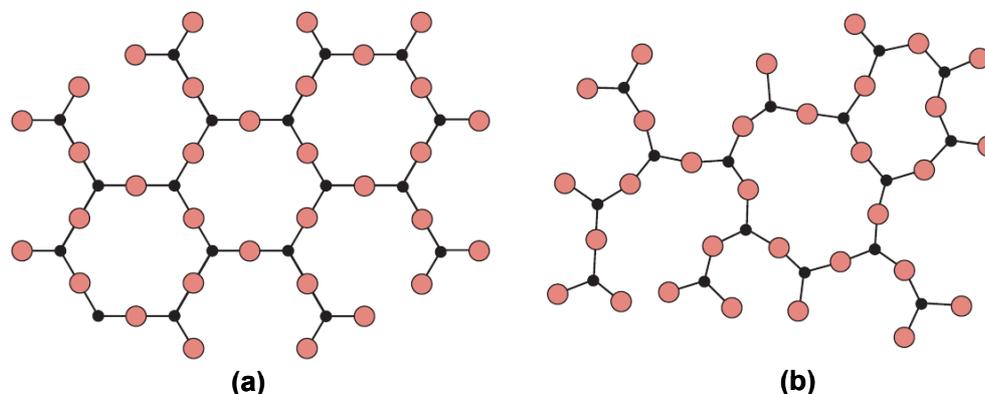


FIGURA 1.5 - Exemplo de estruturas: (a)ordenada e (b) desordenada de  $\text{SiO}_2$  [11].

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 [11-36,37].

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 a 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 [38]. Assim é caracterizada a ordem à média distância que varia de 5 a 20 Å, representando pequenas distorções na estrutura cristalina, que não existem no material totalmente ordenado.

A Figura 1.6 ilustra a ordem estrutural (a) a curta distância, (b) a média distância e (c) a longa distância para o caso particular dos clusters dos titanatos hexacoordenados. A Figura 1.6 (a) ilustra a ordem estrutural a curta distância que pode ser entendida como sendo constituída das ligações mais próximas a um

determinado átomo em particular, os oxigênios ligados octaedricamente ao titânio. A Figura 1.6 (b) ilustra distorções no ângulo diedral formado pela ligação Ti – O – Ti, estas distorções caracterizam a ordem a média distância. Quando esse ângulo é de  $180^\circ$  o material apresenta completa ordem estrutural, ou seja, apresenta ordem a longa distância que é caracterizada pela periodicidade do sistema por distâncias maiores que 20 Å, ilustrada na Figura 1.6 (c) [36].

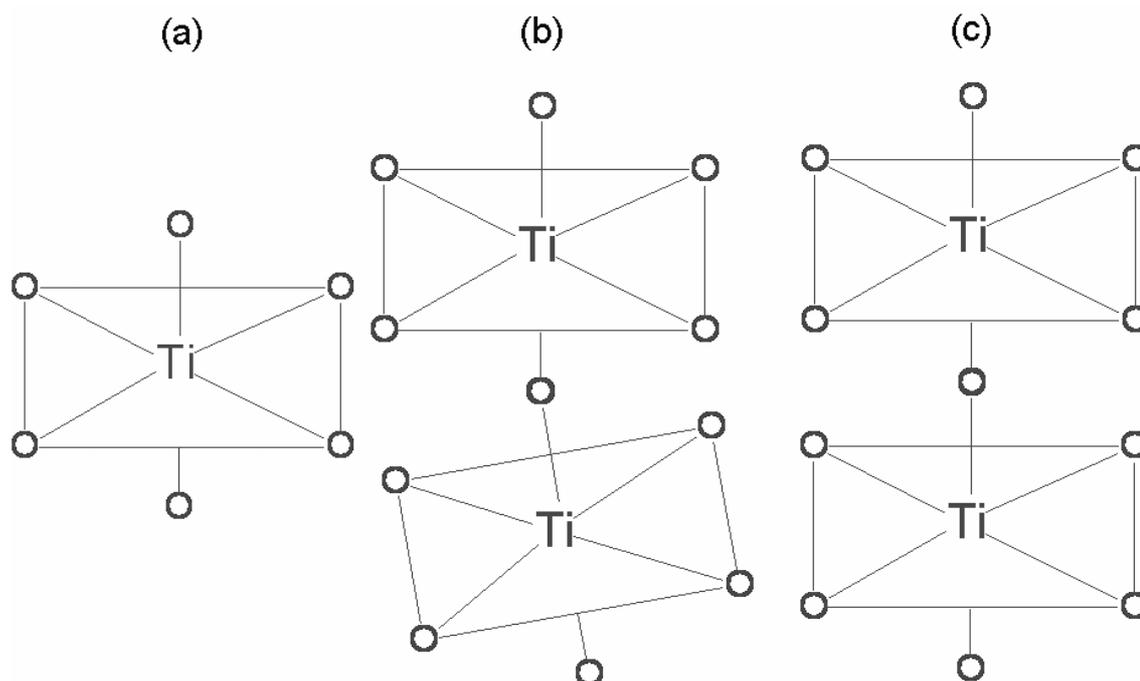


FIGURA 1.6 - Ordem estrutural (a) a curta distância, (b) a média distância e (c) a longa distância nos titanatos [36].

Os compostos do tipo  $ATiO_3$  que pertencem à família das perovisquitas possuem o titânio hexacoordenado ( $TiO_6$ ) em suas estruturas cristalinas, como exemplos o  $BaTiO_3$ ,  $CaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $SrTiO_3$  e outros [39,40] [2,37]. Entretanto, quando estes materiais apresentam uma estrutura desordenada passa a coexistir o titânio pentacoordenado ( $TiO_5$ ), o que se atribui às propriedades fotoluminescentes destes materiais. A Figura 1.7 ilustra as estruturas do  $TiO_6$  e  $TiO_5$ .

Leite et al. [41] sintetizaram o  $PbTiO_3$  por métodos químicos e foram utilizados dados experimentais de espectroscopia de absorção de raios X (XANES) que indicou a presença de dois modos de coordenação diferentes para as amostras desordenadas estruturalmente. Um desses modos de coordenação é o titânio

pentacoordenado, ( $\text{TiO}_5$  - pirâmide de base quadrada). O outro modo de coordenação presente é o hexacoordenado, ( $\text{TiO}_6$  - octaedro), com estrutura octaédrica. Recentemente Figueiredo et al. [42] também observou um aumento da concentração de  $\text{TiO}_5$  e  $\text{TiO}_6$  nas amostras de  $\text{CaTiO}_3:\text{Sm}$  calcinadas a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Os autores reportam que nesta temperatura o sistema se apresentava mais ordenado do que a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , porém, não apresentava ordem à longa distância, ou seja, cristalinidade. O material tratado termicamente a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  apresentava-se cristalino e foi verificada somente a presença de unidades de  $\text{TiO}_6$ , o que resultou na ausência de emissão fotoluminescente.

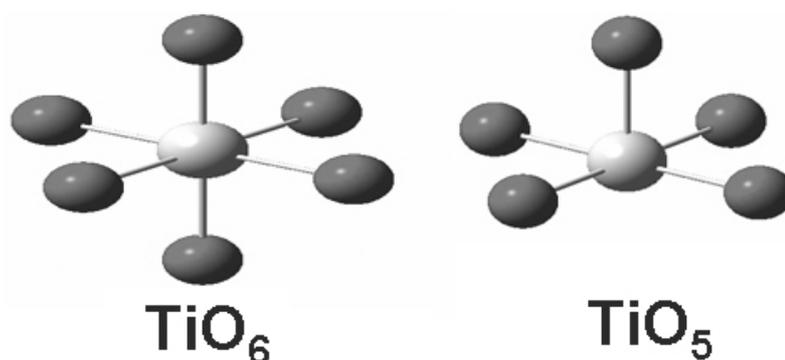


FIGURA 1.7 – Representação da estrutura do  $\text{TiO}_6$  e  $\text{TiO}_5$ .

## 1.5 - 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 para inorgânicos [43,44].

Há vários tipos de luminescência, sendo o que as diferem entre si é a energia utilizada para a excitação. A fotoluminescência é a excitação dos elétrons pela absorção de fótons, utilizando-se uma radiação eletromagnética, ou raios catódicos, eletroluminescência usa uma descarga elétrica como energia de excitação, termoluminescência é estimulada por aquecimento, a

catodoluminescência é originada por elétrons de alta energia ou raios catódicos, a quimioluminescência que utiliza a energia de uma reação química e a triboluminescência que usa a energia mecânica são alguns exemplos.

Um material luminescente, quando ativado pela radiação, é promovido a um estado excitado e ao retornar para os estado fundamental por meio de um decaimento radiativo, emite radiação eletromagnética, o que gera a propriedade fotoluminescente. A Figura 1.8 ilustra o processo de luminescência com setas contínuas, (a) radiação excitante sendo absorvida por um elétron no estado fundamental (estados  $E_0$  e  $E_1$ ) e conduzindo esse elétron ao estado excitado (estados  $E_2$ ,  $E_3$ ,  $E_4$  e  $E_5$ ). Pelas leis físicas, os elétrons possuem tendência a retornar ao estado fundamental, o que, na emissão luminescente o faz retornar na forma de radiação eletromagnética, Figura 1.8(b). Existe também outro processo, o decaimento não–radiativo, ilustrado na Figura 1.8(c) com setas pontilhadas. Esse processo é competitivo com o fenômeno luminescente, e sempre está presente em maior ou menor grau. O processo de decaimento não–radiativo é favorecido se o intervalo entre um nível excitado e o mais próximo adjacente é pequeno. Quando isso ocorre, o material tende a apresentar um decaimento de energia não radiativo, e ao invés de emitir fótons de luz, ocorre emissão de fônons, liberando energia na forma de calor [36,45].

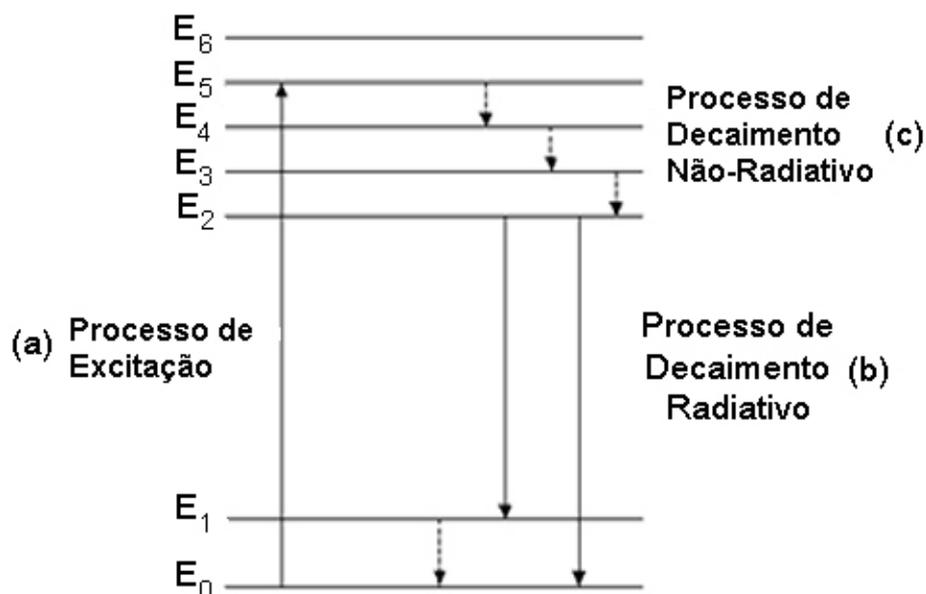


FIGURA 1.8 - (a) Processo de excitação, (b) Processo de decaimento radiativo e (c) Processo de decaimento não radiativo [36].

Canham [46] em 1990 reportou emissão fotoluminescente na região do visível em silício poroso, emissão essa obtida à temperatura ambiente o que favorece as aplicações tecnológicas. A partir deste estudo houve um aumento nas pesquisas por materiais que apresentam propriedade fotoluminescente (FL), uma vez que anteriormente a esse trabalho os estudos de emissão FL eram feitos a baixas temperaturas.

Pizani et al. [47] reportaram pela primeira vez a fotoluminescência em perovisquitas do tipo  $ABO_3$  com estrutura desordenada. Foi observada uma intensa luminescência à temperatura ambiente de pós altamente amorfos de  $BaTiO_3$  (BT),  $PbTiO_3$  (PT) e  $SrTiO_3$  (ST) preparados pelo método dos precursores poliméricos. A luminescência destes materiais cristalinos já é bem determinada, entretanto em baixas temperaturas [48-50].

A propriedade fotoluminescente (FL) à temperatura ambiente tem sido reportada para os titanatos [51-54], zirconatos–titanatos [55], tungstatos [56,57] e molibdatos [58-60]. 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 em trabalhos anteriores 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 fotoluminescente [37,42,52,61].

Gurgel et al. [62] recentemente sintetizaram o  $BaTiO_3$  ordenado e desordenado dopado com manganês (BTO:Mn) utilizando o método dos precursores poliméricos. Os resultados experimentais e teóricos mostraram que a fotoluminescência está relacionada com o grau de ordem-desordem nos pós de BTO:Mn, indicando assim, a presença de clusters  $[TiO_6]$ - $[TiO_6]$  para os pós cristalinos e clusters  $[TiO_6]$ - $[TiO_5]$  para os pós desordenados de BTO:Mn.

Os espectros de fotoluminescência 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. Além disso, a forma dos espectros indica que o efeito de confinamento não pode ser

considerado como o mecanismo predominante para este tipo de luminescência [47,63]. Assim, a banda larga de emissão FL consiste na soma de diferentes emissões, como ilustrado na Figura 1.9. 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 [64].

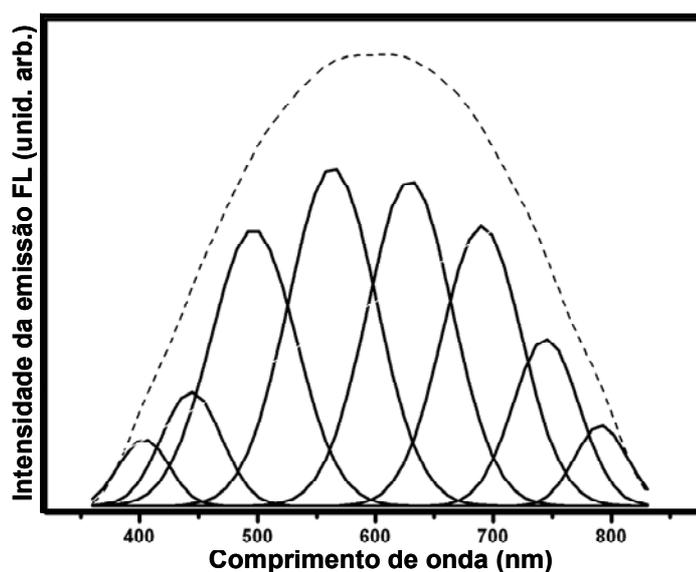


FIGURA 1.9 - Espectro ilustrativo de uma emissão fotoluminescente de banda larga. Cada faixa óptica varia ligeiramente de acordo com a rede cristalina. A linha pontilhada indica o espectro de fotoluminêscencia experimentalmente observado [65].

A confirmação da existência dos níveis intermediários nos titanatos e em semicondutores de banda larga pode ser feita através de medidas de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) [66-68]. Os níveis intermediários são identificados experimentalmente pela formação de uma cauda de absorção óptica que cai exponencialmente na região, em que normalmente é transparente em sólidos cristalinos. Esta região é denominada de borda de Urbach, a qual é atribuída à presença de estados eletrônicos localizados próximos da energia do “gap” [69].

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 presença dessa propriedade nos mais diversos materiais [3,37,70-73]. 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. A coexistência desses dois modos de coordenação em titanatos é justificada através de cálculos mecânicos-quânticos que determinaram a existência de dois clusters: i) um cluster desordenado  $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$  e ii) um cluster ordenado  $\text{TiO}_6\text{-TiO}_6$ . A coexistência desses diferentes clusters é responsável pela transferência de carga no material, ou seja, pela emissão FL nos titanatos [41,54,74,75].

Um modelo para explicar a emissão FL em materiais desordenados, baseado em eventos anteriores ao processo de excitação está sendo proposto pelo grupo de pesquisadores do LIEC-UFSCar [76]. Esse modelo é chamado de “Modelo de Banda Larga” (Figura 1.10) e é fundamentado em resultados experimentais e teóricos [61]. Esse modelo teórico experimental não se diferencia dos modelos já existentes no processo após a excitação. Este 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 reportadas pela literatura [77].

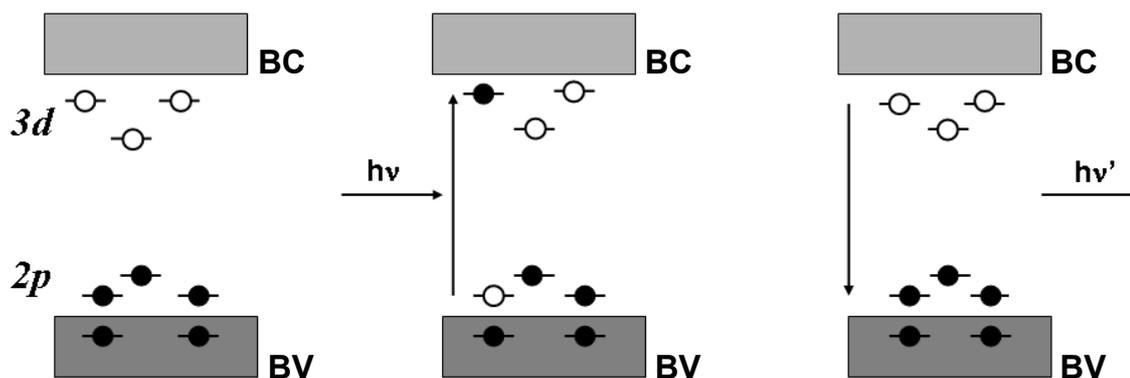


FIGURA 1.10 - Representação esquemática do Modelo de Banda Larga, onde BV é banda de valência e BC é a banda de condução [76].

A propriedade fotoluminescente do BCT, pouco foi reportada pela literatura. Jastrabik et al. estudaram a fotoluminescência e absorção óptica no  $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$  puro e dopado com Cr em monocristais. O titanato de bário cálcio puro foi excitado num comprimento de onda de 350 nm a 10 K, resultando numa

emissão fotoluminescente verde de banda larga com um pico máximo em aproximadamente 552 nm.

Dentro desse contexto, a síntese do BCT obtido pelo Método de Polimerização de Complexos 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 nos titanatos.

## CAPÍTULO 2

### OBJETIVOS DO TRABALHO

Este trabalho teve como principais objetivos investigar os precursores mais adequados para sintetizar pós de  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  (BCT)  $x = 5, 10, 15, 20, 40$  e  $80$  mol % utilizando o Método de Polimerização de Complexos. Verificar a influência da temperatura e tempo do tratamento térmico na síntese do BCT. Obter pós ordenados e desordenados para investigar a influência da concentração de cálcio na estrutura e também na propriedade fotoluminescente à temperatura ambiente do BCT.

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 - Preparação das resinas poliméricas de $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ (BCT)

As resinas foram preparadas pelo Método de Polimerização de Complexos (MPC). A Tabela 3.1 apresenta os reagentes utilizados nas sínteses.

TABELA 3.1 – Reagentes utilizados nas sínteses do BCT

Reagentes	Procedência (Pureza %)
Isopropóxido de Titânio (IV)– $[Ti[OCH(CH_3)_2]_4]$	Aldrich (97 %)
Carbonato de cálcio - $(CaCO_3)$	Aldrich (99 +%)
Carbonato de bário - $(BaCO_3)$	Mallinckrodt (99 %)
Cloreto de cálcio hidratado – $(CaCl_2).2H_2O$	Merck (99,5 %)
Cloreto de bário hidratado – $(BaCl_2).2H_2O$	Mallinckrodt (99,9 %)
Carbonato de amônio - $NH_4CO_3$	Mallinckrodt
Ácido cítrico – $(H_3C_6H_5O_7)$	Merck (99,5 %)
Etilenoglicol – $(HOCH_2CH_2OH)$	J. T. Baker (99 %)
Hidróxido de amônia $(NH_4OH)$	Merck (99 %)

Inicialmente foi preparada uma solução aquosa precursora utilizando o isopropóxido de titânio (IV) (Ti) e ácido cítrico (AC), numa proporção molar de 4(AC):1(Ti). Esta solução, chamada de citrato de titânio (CT), foi homogeneizada numa temperatura de aproximadamente 80 °C. A Figura 3.1 apresenta um fluxograma da síntese do CT. A solução de citrato de titânio foi filtrada e submetida a uma análise gravimétrica para obter a quantidade de  $TiO_2$  (g/mL). Para esta análise, foram utilizados cadinhos de alumina com um volume precisamente determinado da solução de citrato de titânio que foram submetidos a uma temperatura de 900 °C por 2 horas em forno elétrico convencional (EDGCON, modelo 3P 1800 da EDG Equipamentos).

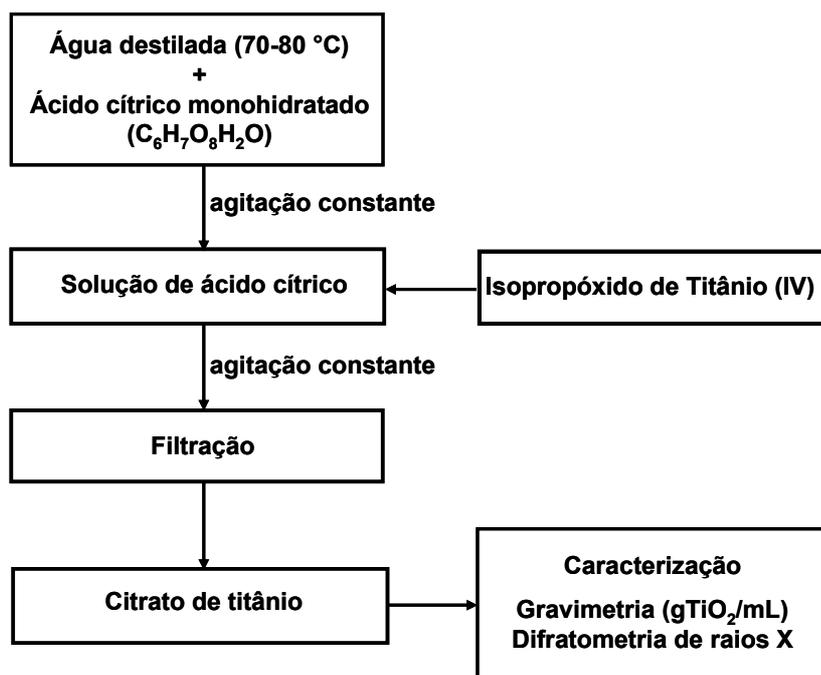


FIGURA 3.1 - Fluxograma da síntese da solução precursora de citrato de titânio.

Para a síntese das resinas de BCT, a solução de citrato de titânio é mantida numa temperatura de aproximadamente 80 °C; em seguida, foram adicionados os cátions Ba<sup>2+</sup> e de Ca<sup>2+</sup>. Foram utilizados diferentes precursores para estes cátions: CaCO<sub>3</sub> e BaCO<sub>3</sub> (rota 1) e Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CO<sub>3</sub> (rota 2). Estas rotas foram estudadas com o objetivo de verificar possíveis diferenças entre estas, como: maior estabilidade da resina e formação de fases adicionais nos pós calcinados de BCT.

#### Rota 1:

Na rota 1, os precursores utilizados foram o CaCO<sub>3</sub> e BaCO<sub>3</sub>. Estes foram pesados estequiometricamente e adicionados na solução de citrato de titânio. Em seguida, foi ajustado o pH entre 7-8 com o uso de hidróxido de amônio com o objetivo de estabilizar os cátions em solução. Após a completa homogeneização dos carbonatos foi adicionado o etilenoglicol na proporção de ácido cítrico/etilenoglicol (AC/EG) de 60/40 (em massa). A solução ficou sob agitação e aquecida constantemente numa temperatura de aproximadamente 80 °C para promover a reação de poliesterificação e evaporação do excesso de água.

#### Rota 2:

Na rota 2 foi utilizado como precursor um carbonato misto de bário e cálcio (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CO<sub>3</sub>). Este carbonato foi obtido por co-precipitação dos cloretos de

cálcio e bário por carbonato de amônio [19]. Todos reagentes utilizados para sintetizar o carbonato misto foram pesados estequiometricamente nas devidas proporções molares pré-determinadas. O co-precipitado foi lavado com água destilada até que todos os íons de cloro fossem removidos, o que foi confirmado por um teste qualitativo utilizando-se nitrato de prata. Em seguida, o precipitado foi seco em estufa por meia hora numa temperatura de 100 °C aproximadamente. Em seqüência, o  $Ba_{1-x}Ca_xCO_3$  foi dissolvido no citrato de titânio. O pH da solução foi ajustado entre 7-8 com o uso de hidróxido de amônio. Após a completa homogeneização do carbonato misto foi adicionado o etilenoglicol na proporção de ácido cítrico/etilenoglicol (AC/EG) de 60/40 (em massa). A solução foi mantida sob agitação constante e aquecida numa temperatura de 80 °C aproximadamente com o objetivo de promover a reação de poliesterificação e evaporação do excesso de água. A Figura 3.2 ilustra os fluxogramas das rotas 1 e 2.

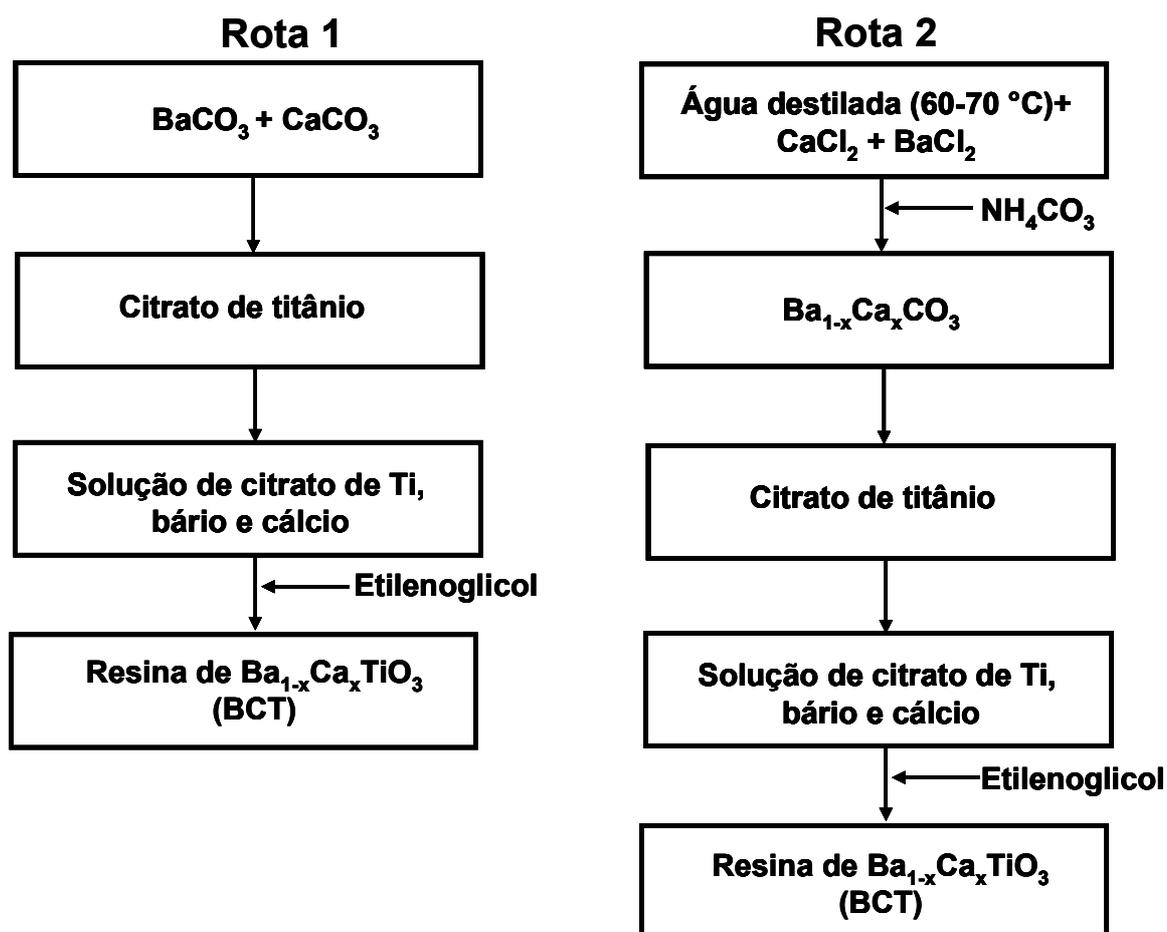


FIGURA 3.2 - Fluxograma da síntese das resinas de BCT: Rotas 1 e 2.

### 3.2 - Preparação dos pós cerâmicos de $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ (BCT)

Para obtenção dos pós cerâmicos de BCT em diferentes concentrações de cálcio, as resinas poliméricas foram submetidas a um tratamento térmico a 300 °C por 4h, numa taxa de aquecimento de 10 °C/min para promover a pirólise dos compostos orgânicos. Após este tratamento obteve-se um polímero pirolisado, que corresponde a um material rico em matéria orgânica denominado de “*puff*”. Este material foi desaglomerado em almofariz e pistilo. Em seguida, o “*puff*” de ambas as Rotas (1 e 2) foram calcinados numa faixa de temperatura de 400 - 1200 °C em diferentes tempos entre 1-8 h, utilizando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.

### 3.3 - Caracterizações dos pós de BCT

Nesta seção serão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas para estudar as resinas e os pós de BCT obtidos pelas rotas 1 e 2.

#### 3.3.1 - Ressonância magnética nuclear $^{13}C$ (RMN)

Os espectros de  $^{13}C$  (RMN) foram obtidos à temperatura ambiente em um aparelho Bruker DRX 400 Mz, 9.4T. Foram estudadas as soluções iniciais de CT (Ti-AC) e de BCT (rotas 1 e 2) antes da poliesterificação, ou seja, antes da adição de etilenoglicol. O uso desta técnica teve como objetivo verificar a diferença de quelação dos complexos metálicos entre as rotas 1 e 2. Neste estudo foi utilizada somente a composição  $Ba_{0,8}Ca_{0,2}TiO_3$ .

### 3.3.2 - Difração de raios X (DRX)

As análises de difratometria de raios X foram realizadas nos pós de BCT calcinados em diferentes temperaturas em um equipamento Rigaku modelo DMax2500PC. O uso desta técnica de caracterização teve como principal objetivo analisar o tipo de fases cristalográficas presentes nas amostras, permitindo assim avaliar se o material apresenta apenas a estrutura desejada ou se contém também fases deletérias. As condições usadas para as análises foram: varredura de 15 a 75°, tempo de exposição de 1,0s, passo angular de 0,020° e velocidade de 7 graus por minuto. Em todos os casos foi utilizada radiação  $\text{CuK}\alpha$ . Com base nestes resultados determinadas amostras foram selecionadas e analisadas utilizando-se o método de Rietveld, que é descrito na seção 3.3.3. Com base nos resultados obtidos por difração de raios X foram calculados os parâmetros de rede utilizando-se o programa Rede 93, desenvolvido por Paiva-Santos (1990) no Instituto de Química da Unesp. Este programa se baseia no método dos mínimos quadrados, realizando um refinamento dos parâmetros de rede a partir dos dados obtidos por difratometria de raios X.

A técnica de difração de raios x, no modo  $\theta$ - $2\theta$ , além de permitir avaliar os parâmetros da rede cristalina, também pode ser utilizada para calcular tamanho médio de cristalitos, através da equação de Scherrer:

$$t = 0,9\lambda / B \cos \theta \quad (3.1)$$

$$\text{com: } B^2 = (B_{obs})^2 - (B_p)^2 \quad (3.2)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda utilizado,  $\theta$  o ângulo de difração e  $B$  a largura à meia altura do pico de difração.  $B_{obs}$  é a largura à meia altura do resultado experimental e  $B_p$  é o resultado de um padrão monocristalino externo analisado nas mesmas condições das amostra. Para se realizar tal cálculo, o pico de difração foi adequado a uma função do tipo gaussiana, via métodos computacionais, para se medir a largura à meia altura do mesmo.

### 3.3.3 - O método de Rietveld (MR)

O método de Rietveld permite refinar simultaneamente a cela unitária, a estrutura cristalina, analisar a microestrutura, analisar as fases quantitativamente e determinar a orientação preferencial com grande precisão com o uso dos dados de difração de raios X ou de nêutrons de pó [43].

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 [78]. Isto pode ser verificado por meio dos índices de concordância  $R_{\text{Bragg}}$ ,  $R_{\text{WP}}$  e o  $R_{\text{exp}}$ , onde:

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

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

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

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

Para o uso desse método de refinamento os difratogramas de raios foram adquiridos numa varredura de 10 a 110°, tempo de exposição de 8,0s, passo angular de 0,020° nas amostras de BCT5 e BCT20 calcinadas a 1200 °C. Foi assumido que a fase do BCT é uma estrutura tetragonal com grupo de simetria espacial  $P4mm$ . 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). O objetivo de utilizar este refinamento neste trabalho, foi obter parâmetros ajustados a partir de dados de parâmetros estruturais, que foram estimados de uma otimização da estrutura cristalina do BCT. O programa utilizado para o refinamento pelo método de Rietveld foi o Fullprof 2002 para microcomputador. As análises de Rietveld tiveram a colaboração da Dra. Viviane Albarici.

### 3.3.4 - Espectroscopia na região do Infravermelho

A análise de absorção vibracional na região do infravermelho foi utilizada com o objetivo de comparar as estruturas dos complexos metálicos das soluções iniciais de CT e  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  ( $x= 20$  mol % Ca) das rotas 1 e 2. E também, nos pós de BCT obtidos em diferentes concentrações de Ca obtidos para auxiliar na determinação estrutural. As amostras para análise de infravermelho foram preparadas em pastilhas, com concentração de 1% do composto em KBr. Todas as análises de infravermelho foram obtidas em um espectrofotômetro Bruker Equinox/55 na região entre  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  em temperatura ambiente.

Os espectros de infravermelho foram obtidos plotando-se a intensidade da absorção como função do número de onda. Os espectros de infravermelho de sólidos são usualmente complexos e compostos por um grande número de bandas, cada uma correspondente a uma soma de transições vibracionais específicas.

### 3.3.5 - Análises Térmicas

Os pós amorfos de BCT, “*puff*”, tratados termicamente a  $300\text{ °C}$  por 4 horas foram submetidos a análises térmicas de Termogravimetria (TG) e Análise Termodiferencial (DTA). As duas análises mencionadas foram realizadas simultaneamente em um aparelho TA Instruments utilizando fluxo de oxigênio de  $100\text{ cm}^3/\text{min}$  em cadinho de alumina. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de  $5\text{ °C}/\text{min}$ , partindo-se da temperatura ambiente até  $900\text{ °C}$ . 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 pelas amostras.

Os pós cerâmicos cristalinos de BCT tratados termicamente a  $1200\text{ °C}$  durante duas horas e com concentrações molares de cálcio variando de 0, 5, 10, 15, e 20 %, foram analisados através da calorimetria exploratória diferencial (DSC) com o objetivo de se determinar a temperatura de transição de fase nesses sistemas com o aumento da concentração do íon substituinte.

Os ensaios foram realizados em um analisador térmico da marca NETZSCH, modelo 204 CELL com aproximadamente 10,0 mg dos pós em cadinhos de alumínio. Utilizou-se nitrogênio como gás de arraste a uma vazão de 40 cm<sup>3</sup>/min. taxa de aquecimento de 10 °C / min. partindo da temperatura ambiente até 250 °C.

### 3.3.6 - Espectroscopia Raman

Os pós de BCT foram caracterizados por Espectroscopia Raman com o objetivo de verificar a influência do aumento íon de Ca<sup>2+</sup> na estrutura a curta distância de ligação. Para a espectroscopia Raman, foi utilizado um espectrofotômetro Bruker RFS100, com um Nd-YAG Laser (1064 nm), usando uma potência de 23 mW, com 100 scans e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. As análises foram realizadas em temperatura ambiente.

A espectroscopia Raman é uma importante ferramenta para avaliar as ligações presentes no material. Sendo assim, foi possível estudar as ligações M-O, ou seja, Ca-O, Ba-O e Ti-O.

### 3.3.7 - Espectroscopia na Região do UV-vis

Análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foram realizadas nos pós de BCT calcinados em diferentes temperaturas e concentrações de Ca<sup>2+</sup>. Os espectros de reflectância óptica foram obtidos com o uso de Espectrofotômetro UV-Vis NIR Cary, modelo 5G. Os espectros foram obtidos na região entre 300 e 800 nm. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

A dependência óptica de semicondutores é determinada pela presença de uma cauda de absorção no espectro óptico. Esta cauda de absorção decresce exponencialmente dentro da região espectral, a qual é normalmente transparente em sólidos cristalinos. Wood and Tauc [69] demonstraram que existe uma relação entre a curva de absorção e a energia do “gap” do material.

Os “gap” são obtidos pela extrapolação da região linear da curva de acordo com o método de Tauc [69]. Na região de alta energia da curva de absorção, a energia do “gap” ótico é relacionada à absorbância de acordo com a Equação 3.3.

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_g^{opt})^{1/2} \quad (3.3)$$

onde  $\alpha$  é a absorbância,

$h$  a constante de Planck,

$\nu$  a frequência,

$E_g^{opt}$  o “gap” ótico da banda (“gap” de Tauc)

### 3.3.8 - Emissão Fotoluminescente (FL)

Para as medidas de fotoluminescência (FL) foi utilizado um espectrofotômetro Jobin-Yvon U1000, com monocromador duplo, fotomultiplicadora de GaAs resfriada e um sistema convencional de contagem de fótons. O comprimento de onda em 488,0 nm foi obtido utilizando-se um laser de íons de argônio com uma potência máxima de 20 mW. As medidas foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos em colaboração com o Prof. Dr. Paulo S. Pizani.

Medidas de FL no comprimento de onda de excitação de 350,7 nm foram obtidas utilizando-se um laser com íons de kriptônio (Coherent Innova), com uma potência de saída do laser de 200 mW. Foram utilizadas fendas no monocromador Thermal Jarrel-Ash Monospec 27 com larguras de 200 nm. Foi utilizada uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de “lock in” SR-530 controlado por um microcomputador. As medidas foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo em colaboração com o Prof. Dr. Antônio C. Hernandes. Estas medidas foram realizadas em temperatura ambiente com o objetivo de verificar se os pós de BCT apresentavam propriedades luminescentes.

### 3.3.8.1 - Decomposição das Curvas de FL

O espectro de emissão luminescente pode ser decomposto utilizando 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” [79], que consegue 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.

### 3.3.9 - Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

Análises de absorção na borda K do titânio foram realizadas por XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), utilizando a linha D04B-XAS1, pelo Prof. Dr. Valmor Mastelaro, do Instituto de Física de São Carlos - USP e também pelo Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo, LIEC/DQ - UFSCar. O anel do LNLS foi operado a 1,36 GeV a 100-160 mA. Os pós analisados foram depositados sobre uma membrana polimérica com poros de 0,2  $\mu\text{m}$ . Os espectros de XANES das amostras foram coletados para a borda da camada K do titânio, no modo de transmissão, utilizando um monocromador tipo “*channel-cut*” Si (111). Os espectros foram coletados entre 4910 e 5100 eV, usando um passo de energia de 0,5 eV. A calibração foi realizada entre cada espectro utilizando-se uma folha de titânio metálico. O  $\text{TiO}_2$  (Rutilo) foi utilizado como referência de titânio hexacoordenado ( $\text{TiO}_6$ ). Para comparação entre pós de diferentes concentrações de cálcio os espectros foram normalizados e o “*background*” removido.

## CAPÍTULO 4

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4.1 - Estudo das Rotas 1 e 2

4.1.1 - Caracterização do  $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CO}_3$ 

A Figura 4.1 ilustra o difratograma do  $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CO}_3$ , obtido pela rota 2, que revela a presença de fase única conforme foi reportado pela literatura [19]. Todas as reflexões de Bragg foram referentes à estrutura ortorrômbica  $\text{BaCO}_3$ , o que foi previamente reportado por Tiwari et al. [20]. Os parâmetros de rede para o  $\text{BaCO}_3$  são  $a = 5.17 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.93 \text{ \AA}$  e  $c = 6.41 \text{ \AA}$ . Não foi detectado o pico em  $2\theta \sim 29.4^\circ$  referente ao  $\text{CaCO}_3$ , o que confirma a formação da solução sólida.

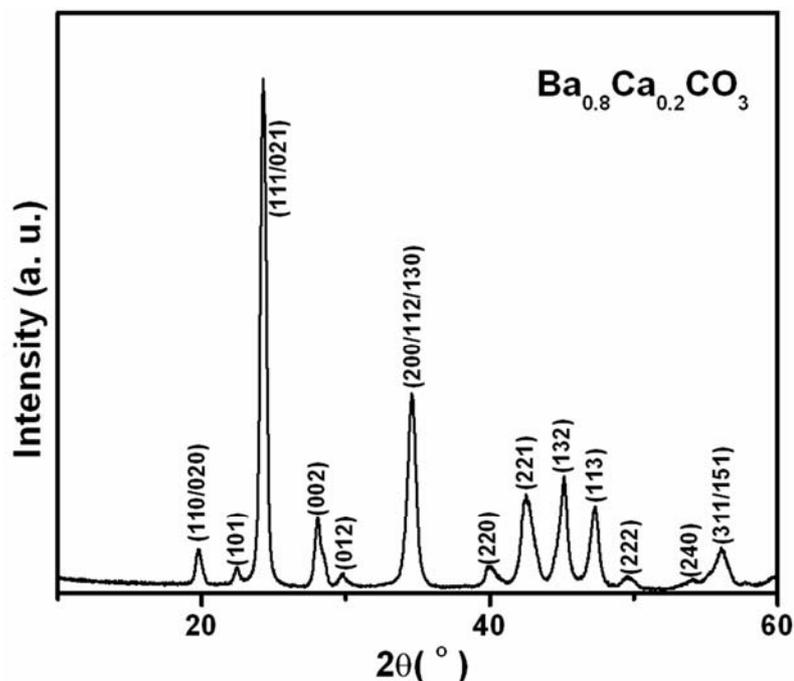


FIGURA 4.1 - Difratograma de raios X do precursor ( $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CO}_3$ ) obtido via rota 2.

#### 4.1.2 - Caracterizações das soluções precursoras

Análises realizadas por espectroscopia na região do infravermelho e por espectroscopia Raman indicaram a formação dos complexos dos íons metálicos Ba, Ca e Ti com o ácido cítrico (AC), mesmo antes da adição do etilenoglicol. A Figura 4.2 ilustra os espectros de infravermelho do AC livre, citrato de titânio (CT) e dos precursores das soluções de BCT20 pelas rotas 1 (BCT20\_1) e 2 (BCT20\_2) antes da polimerização por etilenoglicol.

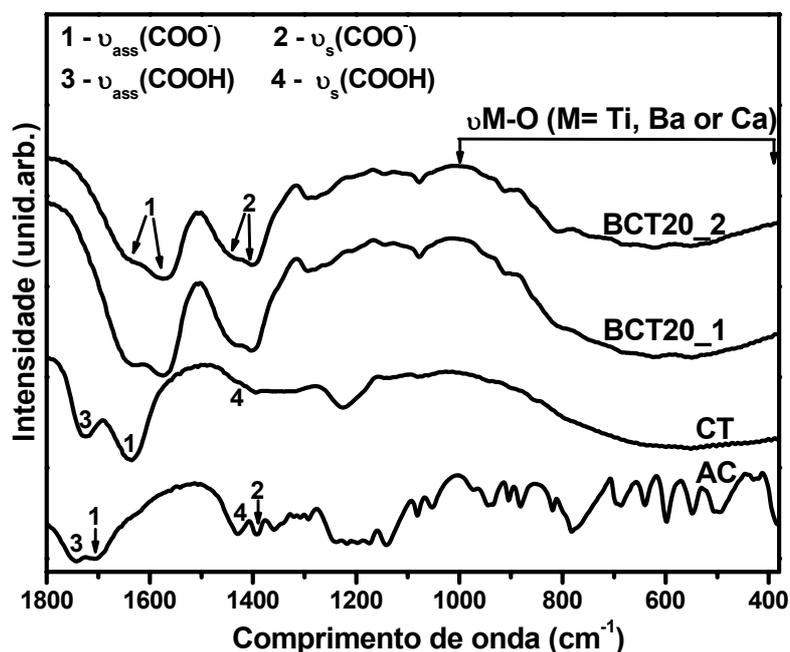


FIGURA 4.2 - Espectros de absorção na região do infravermelho do AC livre, CT e dos precursores das rotas 1 (BCT20\_1) e 2 (BCT20\_2).

O espectro do AC livre mostra o estiramento da carbonila referente ao grupo carboxílico na faixa de 1745 a 1700 cm<sup>-1</sup>. Esta banda se divide em duas devido ao AC possuir dois tipos de grupos carboxílicos (*t*-COOH e *m*-COOH). Na faixa de pH 1-2 foi observada a presença de dois grupos carboxílicos com estiramento assimétrico para o espectro do Ti-AC (CT), um estiramento referente ao grupo ionizado e outro ao grupo não ionizado, nos comprimentos de onda em 1724 e 1635 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. O comprimento de onda do estiramento simétrico do grupo carboxílico do CT foi observado 1445 e 1389 cm<sup>-1</sup> para o grupo não ionizado e ionizado, respectivamente [80,81]. Pode-se observar que os espectros das soluções de BCT20 (Ba-Ca-Ti-AC) não apresentam grupos carboxílicos não ionizados na

região próxima de  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Isto ocorre porque em  $\text{pH} \sim 8$  todos os grupos carboxílicos apresentam-se ionizados [82]. No espectro de infravermelho do BCT20\_1 e BCT20\_2 foram observadas duas bandas, ambas com estiramentos assimétrico e simétrico. Estas são atribuídas à presença do complexo misto de metal-AC no BCT20 com a produção de diferentes grupos carboxílicos [80,81]. Em todos os complexos as frequências dos estiramentos assimétrico e simétrico da carbonila foram localizadas na faixa de  $1665\text{-}1565\text{ cm}^{-1}$  e  $1145\text{-}1389\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. A diferença entre os estiramentos assimétrico ( $V_{as}$ ) e o simétrico ( $V_s$ ) ( $\Delta(V_{as}-V_s)$ ) do grupo carbonila  $\text{COO}^-$  variou na faixa de  $220$  a  $176\text{ cm}^{-1}$ , o que sugere que os grupos carboxílicos apresentam complexos com coordenação unidentada [80,81]. Caso os grupos carboxílicos estivessem envolvidos numa ponte de quelação do complexo com o AC, era esperado  $\Delta(V_{as}-V_s) \sim 170\text{ cm}^{-1}$ . Na região abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , foram observados picos característicos de AC livre, picos estes que desaparecem após a quelação do AC, surgindo uma banda larga que foi atribuída ao estiramento de M-O, em que  $M = \text{Ti, Ba ou Ca}$  [83].

Observações similares foram verificadas nas análises de  $^{13}\text{C}$  RMN das soluções precursoras. A Figura 4.3 ilustra um esquema dos carbonos centrais na molécula do ácido cítrico (AC).

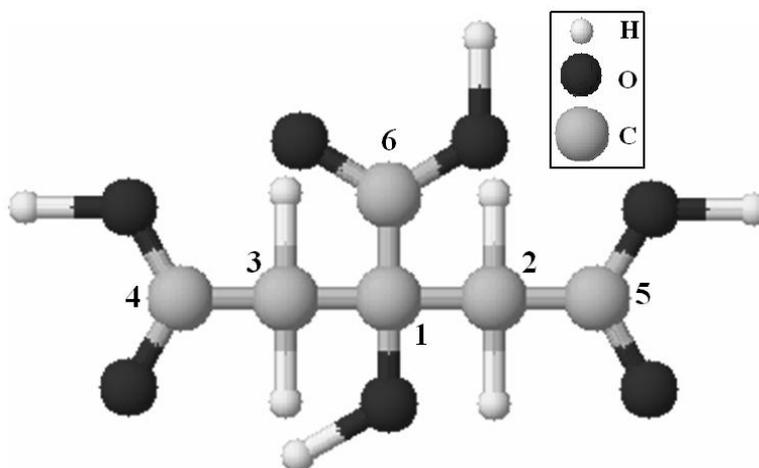


FIGURA 4.3 - Figura esquemática dos carbonos centrais na molécula de AC.

A Figura 4.4(a) ilustra o espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN no estado líquido da solução de Ti-CA ( $\text{pH} \sim 1.5$ ). Esta figura ilustra a presença de oito sinais de ressonância que foram identificados como AC livre e complexo Ti-AC.

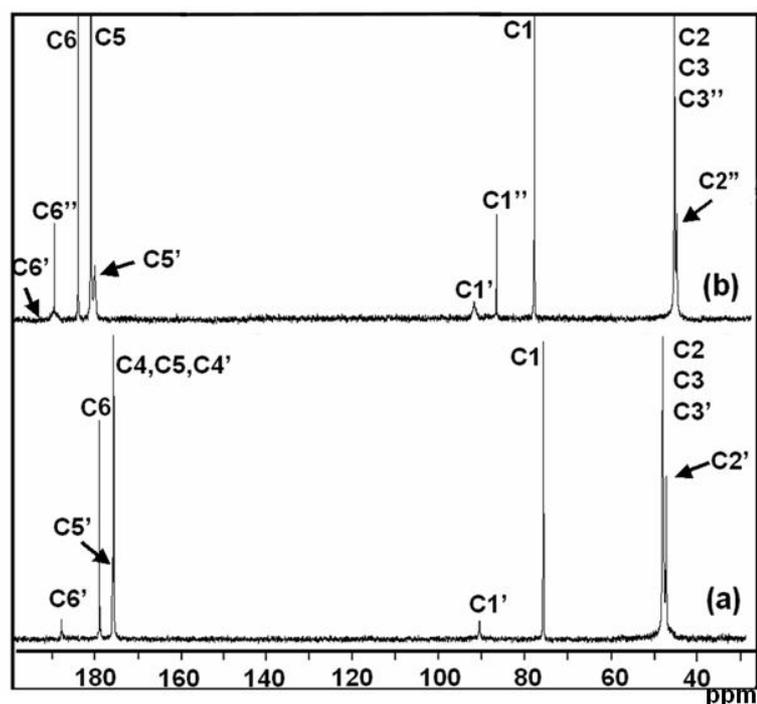


FIGURA 4.4 - Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN: (a) solução Ti-AC com pH  $\sim 1,5$ ; (b) solução de BCT20\_1 com pH  $\sim 8,5$ , em que: C = centros carbônicos do ácido cítrico livre, C' = centros carbônicos no ácido cítrico ligado ao Ti e C'' = centros carbônicos no ácido cítrico ligados ao bário.

O AC livre é caracterizado por quatro picos: 45,5; 75,5; 175,6 e 187,8 ppm. Estes quatro picos representam os carbonos centrais dos seguintes grupos: metileno ( $\text{CH}_2$  – C2 e C3), alcoólico ( $\text{COH}$ -C1), ácido carboxílico terminal ( $t\text{-COOH}$ -C4 e C5) e ácido carboxílico central ( $m\text{-COOH}$ -C6) do AC livre, respectivamente [82,84]. Os outros quatro sinais presentes no espectro da solução de Ti-AC possuem uma intensidade relativamente menor do que os observados para o AC livre. O sinal de ressonância do complexo de Ti-AC é de baixa intensidade e relativamente largo quando comparado ao pico do AC livre. Os carbonos C1, C2, C5 e C6 são afetados após a formação do complexo de Ti-AC e o espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN revelou que os sinais de ressonância destes carbonos são diferentes do AC livre. A ligação do Ti com AC pode ocorrer em três diferentes pontos da cadeia do AC, são elas:  $-\text{COH}$ ,  $-m\text{COOH}$  e  $-t\text{COOH}$ . Quando ocorre a complexação do Ac com o Ti, a densidade eletrônica é deslocada do Ac para o Ti. Com isso, a densidade eletrônica é reduzida nos átomos mais próximos ao centro metálico, em C1, C5 e C6. Esta formação de ligação química promove uma *blindagem* (proteção) nos carbonos, resultando em um sinal de ressonância no complexo Ti-AC numa região de maior valor de ppm com

relação ao AC livre. O sinal de ressonância referente a C1, C5 e C6 do Ti-AC são: 90,4, 175,9 e 187,8 ppm, respectivamente [84,85]. O carbono C2 parece ser afetado de forma diferente. Após a ligação de Ti com C1 e C5, ocorre um deslocamento da densidade eletrônica na direção de C2 para C1 e C5, tornando estas ligações no Ti-AC mais fracas que no AC livre. O sinal de ressonância de C3 e C4 no complexo Ti-AC não é afetado devido a estes centros carbônicos não serem afetados pelo íon metálico central (Ti). Então, conseqüentemente os sinais destes carbonos no Ti-AC e no AC são 45,5 e 175,6 ppm para C3 e C4, respectivamente. A Figura 4.4(b) ilustra um espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN da solução de BCT20\_1, com pH por volta de 8,5. Foi verificado que os espectros de BCT20\_1 e BCT20\_2 são similares. Esta figura revelou que todos os sinais de ressonância presentes em BCT20\_1 aparecem em maiores valores de ppm em relação ao Ti-AC, observado para valores de pH nas soluções de BCT20 e Ti-AC igual a 8,5 e 1,5, respectivamente. Valores de pH entre 8-9 promovem a desprotonização do AC e com isto os grupos carbônicos dos ácidos são fortemente ligados com oxigênio e mais protegidos, como conseqüência, mais energia é necessária para fazer este carbono ressonar, e estes sinais irão aparecer em valores maiores de ppm comparado com os de pH menores [82]. Os íons de Ba promovem uma maior distorção na molécula de BCT20 do que os íons de Ca. Conseqüentemente, os grupos carbônicos com baixo impedimento estérico são mais afetados pelo Ba promovendo interações fortes. O carbono central no grupo carboxílico terminal (*t*-COOH-C4 e C5) tem menor impedimento estérico que os grupos ácidos do meio (*m*-COOH-C6) e os grupos alcoólicos (COH-C1). O *t*-COOH presente no grupo carbônico é mais fortemente protegido pelo Ba do que pelos íons Ti e Ca. Este efeito ocorre porque a densidade eletrônica é deslocada do carbono central em direção ao Ba e, conseqüentemente, o carbono central C5 precisa de mais energia para ressonar em Ba-C5 do que Ti-C5, sendo que estes sinais ocorrem em 180,9 e 180 ppm, respectivamente. Os centros carbônicos COH e *m*-COOH são mais afetados pelo Ti do que pelo Ba pois ocorre uma menor interação com o Ba do que com o complexo de Ti, devido ao impedimento estérico. Conseqüentemente, os grupos carbônicos próximos ao Ti apresentam sinais de ressonância em região mais alta. Os sinais de ressonância por volta de 77,7; 86,4; 91,5; 183,9 e 190,3 são referentes aos centros carbônicos de COH, COHBa, COHTi, *m*-COOH, *m*-COOBa e *m*-COOTi, respectivamente [86]. O sinal de ressonância por volta de 47,8 ppm é atribuído ao carbono central do grupo metilênico (CH<sub>2</sub>-C2 e C3 para AC livre e C3

para o BCT20). O sinal de ressonância do carbono central C2 em BCT20 é observado em 47,1 ppm. O sinal de C2 ocorre em uma região menor que o C3 em BCT20 devido a menor proteção que este sofre, este sinal é o mesmo observado para o carbono central do AC livre. Os íons de Ti e Ba são deficientes em elétron, causando um deslocamento da densidade eletrônica de C2 em sua direção.

Em resumo, as técnicas de espectroscopia de infravermelho e ressonância magnética nuclear indicaram que processo de quelação dos íons Ba-Ca-Ti-Ac são muito similares em ambas as rotas de BCT20. Estas análises sugerem que ambas as rotas (1 e 2) podem ser utilizadas para se obter o precursor das resinas de  $Ba_{0,8}Ca_{0,2}TiO_3$  [82,84].

#### 4.1.3 Caracterização dos pós calcinados (BCT20)

Análises de TG/DTA para BCT20\_1 ilustrada na Figura 4.5 foram realizadas nos pós denominados de “*puff*” que foram obtidos a partir da pré-calcinação das resinas a 300 °C por 4 horas. As curvas para BCT20\_2 apresentaram um comportamento muito similar ao do BCT20\_1. A análise termogravimétrica (TG) indicou quatro estágios. O primeiro estágio (25-120 °C) indicou uma perda de massa de aproximadamente 20 %. Esta perda de massa é atribuída a eliminação da água e do excesso de etilenoglicol utilizado durante a síntese na preparação  $Ba_{0,8}Ca_{0,2}TiO_3$ . A partir de 120 até 480 °C ocorre a maior perda de massa, aproximadamente 62 %, o que é atribuído à decomposição da cadeia polimérica e havendo a eliminação de  $CO_2$  e de  $H_2O$ .

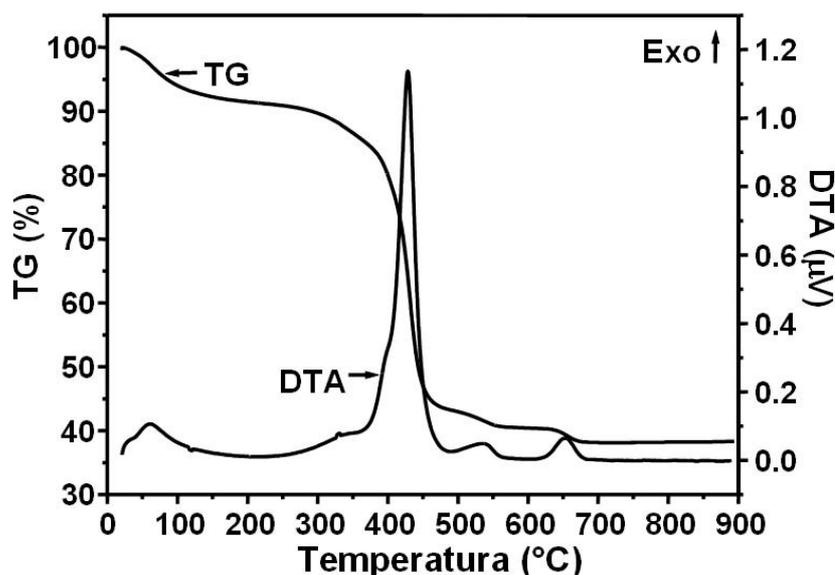


FIGURA 4.5 - Análises térmicas (TG/TGA) do “puff” de BCT20\_1.

O terceiro estágio ocorre na faixa de temperatura de 480-558 °C, o qual ocorreu uma perda de massa de 5%, aproximadamente. Neste estágio a perda de massa é atribuída a formação de uma fase intermediária denominada de oxicarbonato de bário,  $((\text{Ba}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{CO}_3)$  [31]. A partir de 558 até 675 °C ocorre a decomposição desta fase com uma perda de massa de aproximadamente 3% para a formação da fase  $\text{Ba}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{TiO}_3$  cristalina. Após a temperatura de 675 °C não foi verificada mais perda de massa no sistema. Estes resultados estão de acordo com o que reportou Kumar et al. [31], em que observou dois estágios que podem representar esta transformação:



A curva de DTA revelou a presença de um pico exotérmico na temperatura de aproximadamente 450 °C. Este pico é atribuído a pirólise das espécies orgânicas, ou seja, a ruptura da cadeia polimérica. Observou-se nas curvas de TG /DTA que ocorreu uma pequena perda de massa a partir de 500 °C, o que sugere o início do processo de cristalização. Entretanto, a presença de dois picos exotérmicos de baixa intensidade em 520 e 650 °C indicam, respectivamente, a formação e decomposição das fases intermediárias, como exemplo, carbonatos de bário e cálcio [87].

A evolução térmica da fase do  $\text{Ba}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{TiO}_3$  nos pós obtidos pelas rotas 1 e 2 foi investigada por difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman. Este estudo foi realizado submetendo as amostras a um tratamento térmico que variou de 400 a 1200 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C / min variando o tempo de tratamento de 1 a 8 horas. As análises de difração de raios X mostraram que o  $\text{Ba}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{TiO}_3$  preparado por ambas as rotas apresentaram uma similaridade na evolução da formação da fase cristalina com relação ao aumento da temperatura de tratamento. A Figura 4.6 ilustra os difratogramas das amostras (BCT20\_1) tratadas em diferentes temperaturas por 4 horas ao ar. Estes revelaram que todas as amostras tratadas na temperatura de 400 °C apresentam uma estrutura desordenada, exibindo uma banda larga contínua. Este resultado está de acordo com as análises realizadas de TG/DTA (Figura 4.5) e com a literatura, que indica o processo de cristalização ocorrendo em temperaturas maiores que 450 °C [83,87,88]. Nas temperaturas de aproximadamente 500, 550 e 575 °C são observados picos largos em  $2\theta \sim 26,7^\circ$  e  $41,3^\circ$ , identificados como a fase intermediária de oxicarbonato de bário,  $((\text{Ba}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{CO}_3)$ .

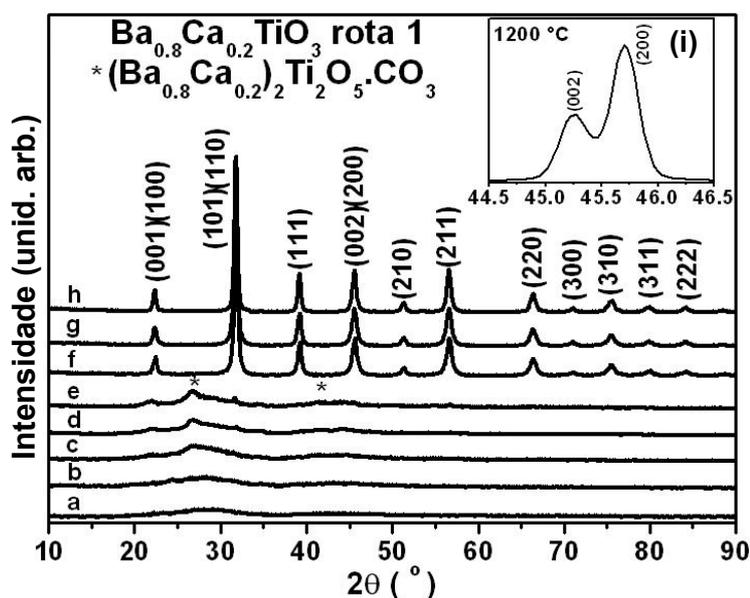


FIGURA 4.6 - Difratogramas de raios X dos pós de BCT20\_1 calcinados em diferentes temperaturas por 4 h: (a) 400 °C; (b) 450 °C; (c) 500 °C; (d) 550 °C; (e) 575 °C; (f) 600 °C; (g) 700 °C; (h) 900 °C (10-90 °) e (i) 1200°C (44,5-46,5 °).

No difratograma das amostras tratadas a 575 °C é verificado as reflexões de Bragg referentes a fase intermediária e também dois picos

característicos em  $2\theta \sim 22^\circ$  e  $31.6^\circ$ , picos estes atribuídos à fase perovisquita de BCT20. As reflexões atribuídas a fase intermediária (metaestável) desaparecem com o aumento da temperatura de calcinação dos pós. A partir da temperatura de  $600^\circ\text{C}$  somente as reflexões da fase  $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$  são verificadas. O processo de cristalização e decomposição da fase intermediária pode ser verificado na curva de DTA (Figura 4.5), com dois picos exotérmicos em  $520$  e  $650^\circ\text{C}$ , respectivamente. Todas as amostras tratadas a partir de  $600^\circ\text{C}$  apresentaram fase única e todas as reflexões de Bragg foram identificadas como a fase perovisquita de  $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ .

Em ambas as rotas (1 e 2), as amostras tratadas a partir de  $600^\circ\text{C}$  apresentam um pico largo indexado em 200/002 em  $2\theta \sim 45^\circ$ . Este pico sugere a possibilidade da formação da fase cúbica do  $\text{BaTiO}_3$  com a incorporação dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  na rede cristalina. Entretanto, a presença da fase tetragonal foi identificada utilizando as técnicas de espectroscopia de Raman e Infravermelho. Esta fase pôde ser confirmada após um tratamento térmico a  $1200^\circ\text{C}$  por 4 horas, onde foi verificada a separação dos planos de Bragg 002/200 (Figura 4.6i).

Um diagrama de fase, temperatura-tempo-transformação (TTT), foi montado a partir dos resultados de DRX das amostras preparadas em ambas as rotas, o que permitiu um estudo das condições do processo de evolução térmica da fase cristalina de BCT20. A Figura 4.7 ilustra o diagrama TTT para a rota 1 que também representa a rota 2, já que nas duas rotas foi observado o mesmo comportamento durante a evolução térmica. Pode ser verificado neste diagrama que até 8 horas de tratamento a  $400^\circ\text{C}$  todas as amostras permaneceram desordenadas. A partir de  $500^\circ\text{C}$  pode ser observado a formação da fase intermediária  $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{CO}_3$  já previamente discutida. A partir de  $600^\circ\text{C}$  aproximadamente, após 2 horas de tratamento térmico, a fase intermediária é decomposta e a fase cristalina de BCT20 é obtida.

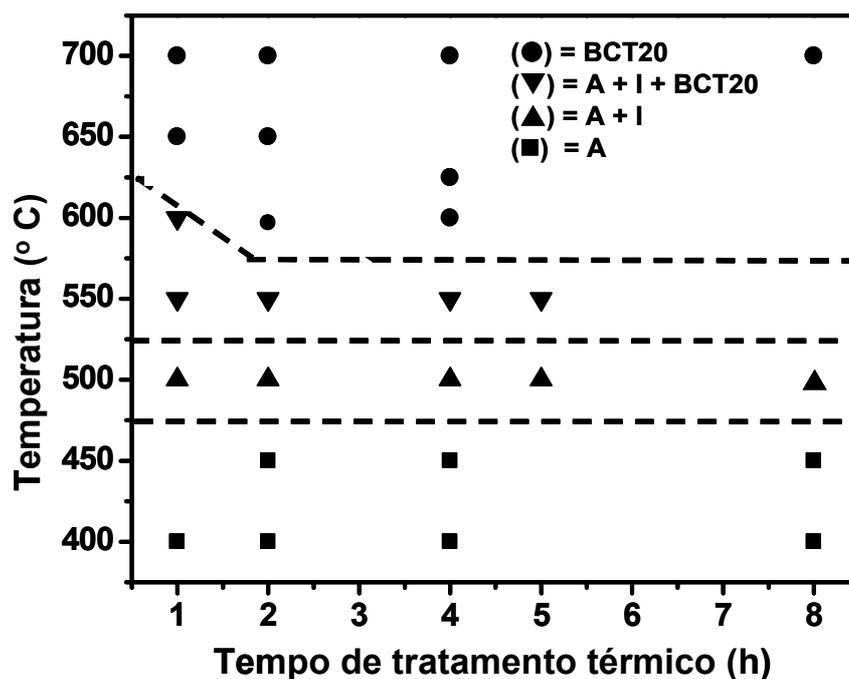


FIGURA 4.7 - Esquema do diagrama de temperatura-tempo-transformação (TTT) e evolução da fase cristalina do BCT20\_1, em que A = desordenada; I =  $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{CO}_3$  e BCT20 =  $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ .

A estrutura dos pós calcinados foi caracterizada por espectroscopia Raman obtidos pelas rotas 1 e 2 nos intervalos de temperatura de 400 a 700 °C. Esta análise foi utilizada para comparar os resultados encontrados por difração de raios X durante a evolução térmica na formação da fase (BCT20). A Figura 4.8 ilustra os espectros de Raman dos pós obtidos pela rota 1. Os espectros de Raman para ambas as rotas 1 e 2, dos pós calcinados de 450 a 500 °C por 4 horas, mostraram uma banda em  $855\text{ cm}^{-1}$  e uma outra banda intensa em  $1061\text{ cm}^{-1}$ . Esta última pode ser atribuída ao estiramento simétrico referente ao íon  $\text{CO}_3^{2-}$  [83]. Os espectros para os pós calcinados nas temperaturas de 600 e 700 °C mostraram o aparecimento de três novas bandas características da estrutura tetragonal, sendo estas:  $724$ ,  $523$  e  $263\text{ cm}^{-1}$ .

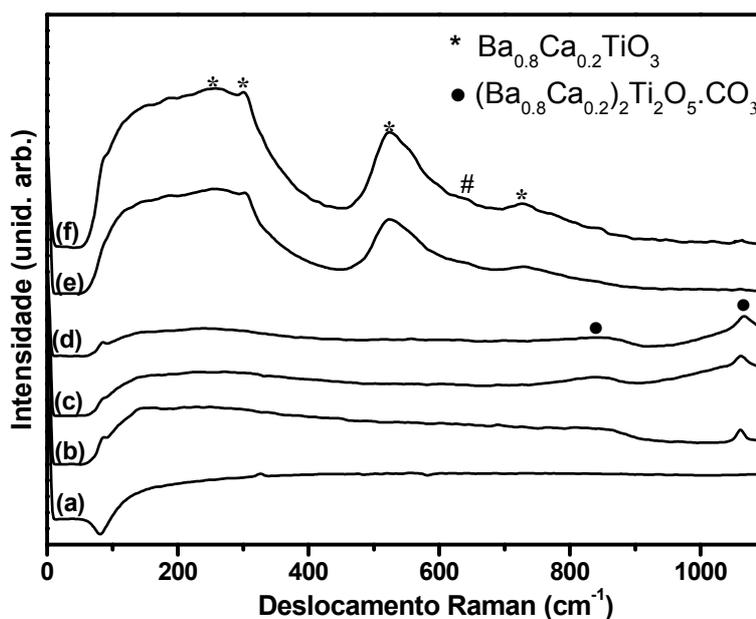


FIGURA 4.8 - Espectro Raman obtido para as amostras da rota 1 (BCT20\_1) calcinadas nas seguintes temperaturas: (a) 400 °C, (b) 450 °C, (c) 500 °C; (d) 550 °C, 600 °C e (f) 700 °C.

Os modos ativos Raman para o BaTiO<sub>3</sub> com estrutura tetragonal (*P4mm*) são  $4E$  (TO + LO) +  $3A_1$  (TO + LO) +  $1B_1$  (TO + LO). A intensidade do pico em aproximadamente 303 cm<sup>-1</sup> é dada pela sobreposição dos modos  $E$  (3TO) +  $E$  (2LO) +  $B_1$ . Este modo vibracional é característico de uma estrutura tetragonal, portanto um aumento na simetria da rede tende a desaparecer este pico. A banda em 640 cm<sup>-1</sup> (# na Figura 4.8) foi atribuída à fase hexagonal do BaTiO<sub>3</sub>. Entretanto, Cho et al. [89] reportou que esta fase hexagonal é resultado de partículas com defeitos nos planos (111). Estes defeitos podem gerar picos satélites que correspondem à fase hexagonal no Efeito Raman.

Espectroscopia na região do infravermelho nos pós calcinados de BCT20 foi utilizada como uma caracterização adicional a fim de um estudo mais detalhado das possíveis diferenças das estruturas por ambas as rotas (1 e 2). No espectro da solução precursora do citrato de titânio (Figura 4.2) foi observada uma banda larga em 505 cm<sup>-1</sup> que foi atribuída ao estiramento da ligação Ti-O. Nos espectros dos pós calcinados é verificado que com o aumento da temperatura de tratamento para 700 °C favorece a definição deste pico, indicando assim, um fortalecimento da ligação Ti-O na estrutura perovisquita. A Figura 4.9 ilustra os espectros na região do infravermelho de Ba<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> (BCT20\_1) tratado

termicamente a 400-700 °C. Os espectros das amostras de BCT20\_2 foram similares ao de BCT20\_1.

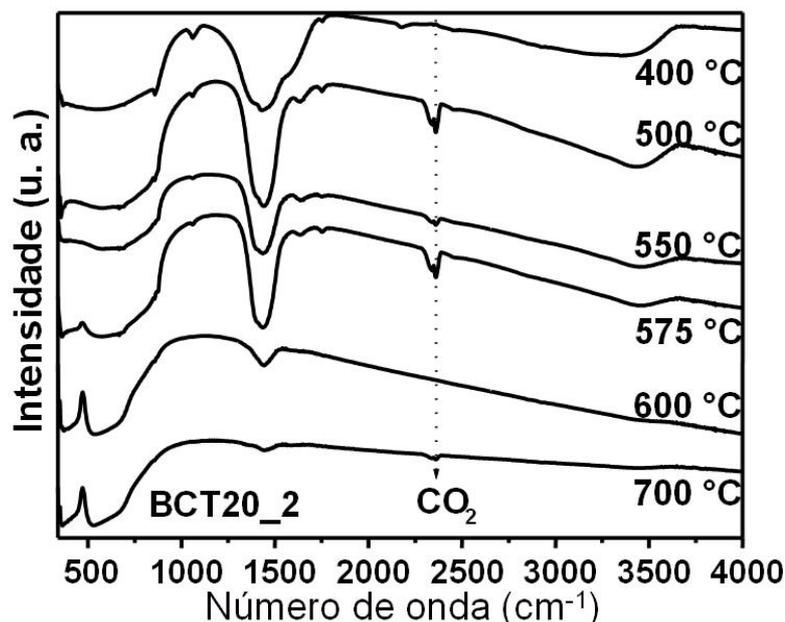


FIGURA 4.9 - Espectros na região do infravermelho obtido para as amostras de BCT20\_1 em diferentes temperaturas de calcinação por 4 horas.

A simetria tetraédrica é representada por  $\Gamma_{Td} = A_1(\nu_1) + E(\nu_2) + F_2(\nu_3) + F_2(\nu_4)$ , porém somente os modos  $F_2(\nu_3, \nu_4)$  são ativos. As vibrações  $F_2(\nu_3)$  apresentam estiramentos anti-simétricos, e as vibrações  $F_2(\nu_4)$  estão dobrando os modos. Os espectros dos pós de BCT20\_1 e BCT0\_2 tratados na faixa de temperatura de 400 a 575 °C mostram a decomposição dos ligantes orgânicos utilizados na síntese ainda presentes nos pós. A banda em  $1758 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento da ligação C=O [83,88]. O estiramento em  $3429$  e  $3448 \text{ cm}^{-1}$ , para BCT20\_1 e BCT20\_2 respectivamente, corresponde a uma banda larga relativa ao estiramento da ligação de O-H. O pico em  $1385 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuído ao estiramento do grupo carboxílico [83,88]. Foram encontrados ainda nesta faixa de temperatura (400-575 °C) picos em torno de  $1060$ ,  $863$ ,  $690 \text{ cm}^{-1}$  que foram atribuídos aos estiramentos referentes aos íons de carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) [83]. Estes picos têm suas intensidades diminuídas com o aumento da temperatura e se tornam ausentes em amostras tratadas na temperatura de 600-700 °C. A banda observada em  $1450 \text{ cm}^{-1}$  correspondente aos íons de carbonatos que apresenta uma alta intensidade até a temperatura de 575 °C. Com o aumento da temperatura ela tende a desaparecer.

Nas amostras de BCT20\_1 tratadas na faixa de 500-700 °C, a banda observada em 1631 cm<sup>-1</sup> foi atribuída ao estiramento da ligação COO- anti-simétrico do complexo unidentado [83,88]. A mesma banda foi observada nas amostras de BCT20\_2, porém na faixa em menor temperatura, de 500 a 575 °C, em temperaturas mais altas esta banda desaparece. O espectro de BCT20\_1 e BCT20\_2 tratados termicamente a 575-700 °C apresentaram uma banda larga aproximadamente em 536 e 522 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Estas são referentes às vibrações de estiramentos assimétricos F<sub>2</sub>(ν<sub>3</sub>), como foi reportado pela literatura como sendo um estiramento vibracional da ligação Ti-O no BaTiO<sub>3</sub>. Com o aumento da temperatura, a estrutura se torna mais cristalina e conseqüentemente mais ordenada e a banda atribuída à ligação de Ti-O fica mais definida. A banda encontrada em 2350 cm<sup>-1</sup> se refere à absorção de CO<sub>2</sub> da atmosfera [58,59]. Estes resultados concordam com os resultados de DRX e espectroscopia Raman, que sugerem que os pós de BCT20 obtidos pelas rotas 1 e 2 apresentam resultados similares.

#### 4.1.4 Conclusões parciais

O composto Ba<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>TiO<sub>3</sub> (BCT) obtido por ambas as rotas apresentaram uma quelação dos íons Ba-Ca-Ti-AC similar em ambos os precursores; poucas diferenças foram observadas durante o estudo de evolução térmica.

Os pós de BCT não apresentaram diferenças estruturais quando obtidos pelas rotas 1 e 2. Este estudo preliminar mostrou que a síntese de Ba<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>TiO<sub>3</sub> obtido pelo Método de Polimerização de Complexos (MPC) foi efetiva para as duas rotas estudadas. A partir desses resultados a rota 1 foi escolhida para dar continuidade na síntese de Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ( x = 5; 10; 15; 40 e 80 % mol) deste trabalho. A rota 1 é uma síntese que envolve menor número de ânions e logo o sistema pode ser melhor controlado.

## 4.2 - Caracterização dos pós cerâmicos de $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$

Os pós cerâmicos de  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  em diferentes concentrações, mostradas na Tabela 4.1 de cálcio foram calcinados em diferentes temperaturas foram caracterizados com o objetivo de verificar o efeito do aumento da concentração do íon substituinte na estrutura do  $BaTiO_3$  e quanto a evolução das fases e mudanças nas propriedades físicas.

TABELA 4.1 - Amostras e composições estudadas dos pós de  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  (BCT).

Amostra	Composição
BCT5	$Ba_{0,95}Ca_{0,05}TiO_3$
BCT10	$Ba_{0,90}Ca_{0,10}TiO_3$
BCT15	$Ba_{0,85}Ca_{0,15}TiO_3$
BCT20	$Ba_{0,80}Ca_{0,20}TiO_3$
BCT40	$Ba_{0,60}Ca_{0,40}TiO_3$
BCT80	$Ba_{0,20}Ca_{0,80}TiO_3$

### 4.2.1 - Difração de raios X (DRX)

As amostras dos pós de BCT5, BCT10, BCT15, BCT20, BCT40 e BCT80 sintetizadas pelo método de polimerização de complexos foram calcinadas em diferentes temperaturas por 2 horas. A Figura 4.6 já apresentada anteriormente ilustra a evolução térmica do BCT20. As Figuras de 4.10 a 4.15 apresentam a evolução térmica de 5, 10, 15, 40 e 80 % (mol) de cálcio respectivamente. Foi verificado que para BCT5 tratado termicamente a 450 °C não apresentou picos característicos da fase de BCT, no entanto, foi verificado um pico em  $2\theta \sim 24^\circ$  que foi atribuído ao  $BaCO_3$ . Esta fase é estável, e é identificada mesmo em temperaturas maiores de tratamento. Além da fase de carbonato, os dados de DRX também indicam a presença de uma quantidade considerável de material desordenado, o que será confirmado posteriormente com os dados adquiridos por espectroscopia Raman. Na temperatura de 500 °C além da fase de carbonato de bário foram identificados picos largos em  $2\theta \sim 26.7^\circ$ ,  $34,9^\circ$ ,  $41.3^\circ$  e  $44,8^\circ$  da fase intermediária

metaestável de oxicarbonato de bário,  $((\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{CO}_3)$  [30], já discutida no item 4.1.3. A formação desta fase intermediária, em todas as composições estudadas indica que não há cristalização direta da fase desordenada para cristalina da estrutura perovisquita de BCT. A 550 °C, além das fases de carbonatos é verificado reflexões de Bragg referentes a picos característicos à fase perovisquita de titanato de bário e cálcio. Com o aumento da temperatura (700 °C) fica evidenciado o processo de cristalização total do BCT5 com correspondente formação da fase. Nesta temperatura não é verificado a presença da fase intermediária, entretanto essa temperatura não foi suficiente para decompor o  $\text{BaCO}_3$  puro que foi identificado por um pico de baixa intensidade.

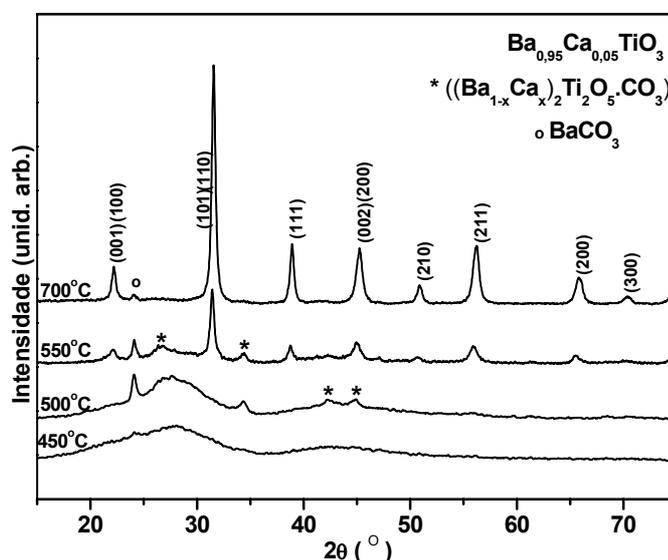


FIGURA 4.10 - DRX dos pós cerâmicos de BCT5 calcinados em diferentes temperaturas durante 2 horas.

As Figuras 4.11, 4.12 e 4.13 ilustram os difratogramas das composições BCT10, BCT15 e BCT20 respectivamente. De acordo os espectros estas composições apresentaram um comportamento semelhante ao do BCT5, com formação das fases de carbonatos em temperaturas mais baixas, a 550 °C percebe-se o início da cristalização da fase de BCT. Na temperatura de tratamento de 700 °C o material apresenta-se totalmente ordenado e não é identificada a fase intermediária de oxicarbonato de bário. Os difratogramas de raios X dos pós de BCT5, BCT10, BCT15 e BCT20 calcinados a 700 °C não indicaram a formação de titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), confirmando assim a formação de uma solução sólida.

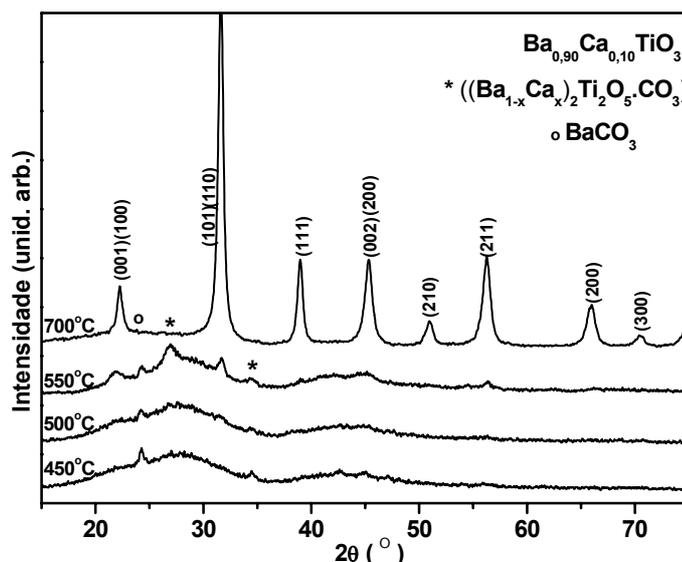


FIGURA 4.11 - Difratogramas de raios X dos pós cerâmicos de BCT10 calcinados a em diferentes temperaturas durante 2 horas.

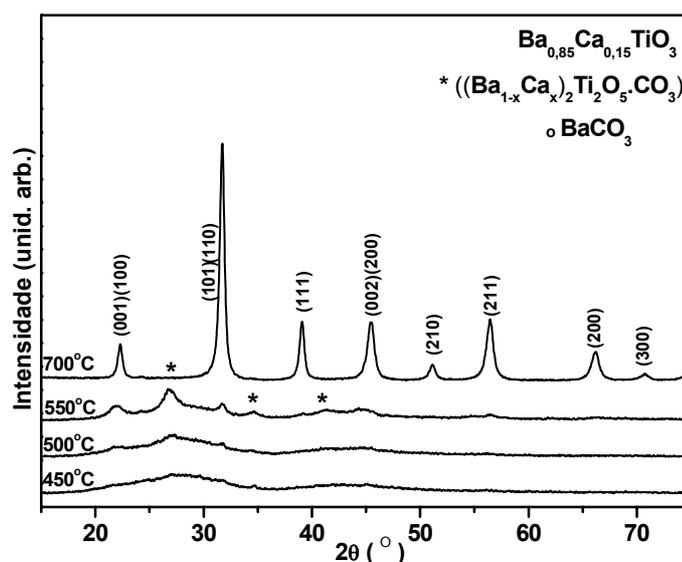


FIGURA 4.12- Difratogramas de raios X dos pós cerâmicos de BCT15 calcinados a diferentes temperaturas durante 2 horas.

Os dados de DRX para a composição BCT40 tratados termicamente a 400, 450 e 500 °C apresentaram características de um material altamente desordenado, sem a formação de fases de carbonatos. Na temperatura de 500 °C o é identificado à formação da fase intermediária de oxicarbonato de bário. A partir de 550 °C apenas picos de difração da fase BCT são identificados e não é mais verificada a fase de carbonato metaestável. A 700 °C o material apresenta os picos de difração mais definidos da fase de BCT, no entanto, é verificado a formação de

uma segunda fase perovisquita de  $\text{CaTiO}_3$  com estrutura ortorrômbica, como ilustrado na Figura 4.14.

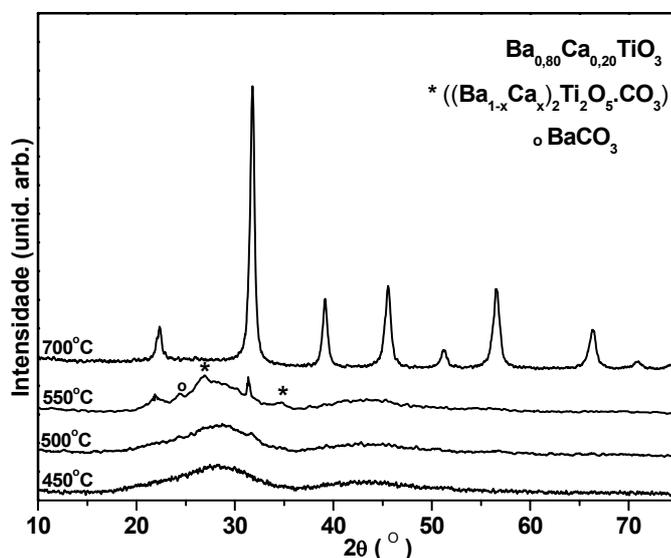


FIGURA 4.13- Difratoogramas de raios X dos pós cerâmicos de BCT20 calcinados a diferentes temperaturas durante 2 horas.

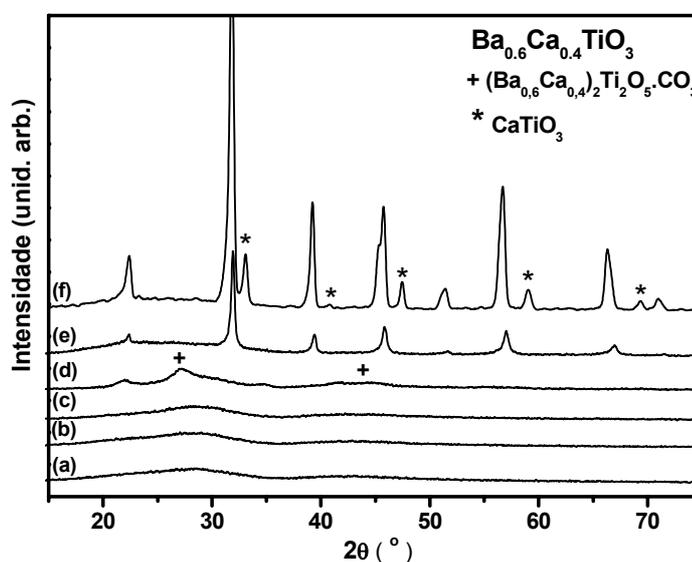


FIGURA 4.14 - DRX dos pós cerâmicos de BCT40 calcinados em diferentes temperaturas durante 2 horas: (a) 400 °C, (b) 450°C, (c) 500 °C, (d) 550 °C, (e) 600 °C e (f) 700 °C.

Para a composição de BCT80 os pós tratados termicamente a 450 °C e 500 °C os padrões de difração apresentaram características de pós totalmente desordenados. A partir de 550 °C somente picos de difração da fase ortorrômbica

foram verificados referente à ficha *JCPDS* (42-0423). Os picos se apresentaram deslocados, o que indica a formação da solução sólida entre os íons de bário, cálcio e titânio como ilustrado na Figura 4.15. Estes resultados concordam com a literatura [17] que reporta que para as composições de  $0 < x < 0,25$  (mol) de cálcio no  $\text{BaTiO}_3$  é observado somente a fase de  $\text{BaTiO}_3$  tetragonal. Nas composições  $0,3 < x < 0,85$  as fases tetragonal e ortorrômbica coexistem e acima de 0,85 somente a fase de  $\text{CaTiO}_3$  é observada. Estes limites de solubilidade podem variar para valores maiores quanto para menores, dependendo do método de síntese que é utilizada para obter o material.

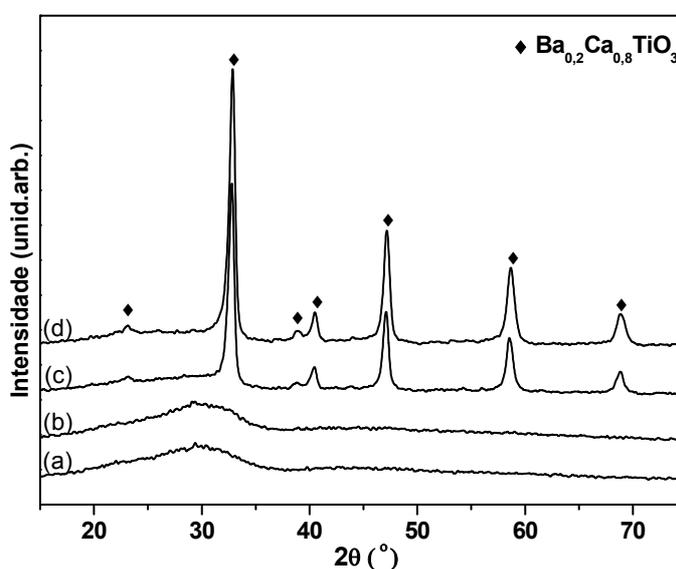


FIGURA 4.15 - DRX dos pós cerâmicos de BCT80 calcinados por 2 horas nas seguintes temperaturas: (a) 450 °C, (b) 500 °C, (c) 550 °C, (d) 700 °C.

Para verificar o efeito do aumento da concentração de cálcio na estrutura do  $\text{BaTiO}_3$  as amostras foram calcinadas a 1200 °C, com objetivo de obter um aumento na cristalinidade e assim, verificar mudanças estruturais. A Figura 4.16 ilustra os difratogramas de raios X dos pós de BCT5, BCT10, BCT15 e BCT20 calcinados a 1200 °C por 2 horas. O  $\text{BaTiO}_3$  (BT) puro para foi calcinado nesta temperatura para efeito de comparação com os difratogramas de BCT. Os padrões de difração indicaram somente a formação de picos relativos a fase do BCT sem a indicação da presença do carbonato de bário. A Figura 4.17 (a) e (b) apresenta a ampliação de duas regiões (I e II) dos difratogramas da Figura 4.16.

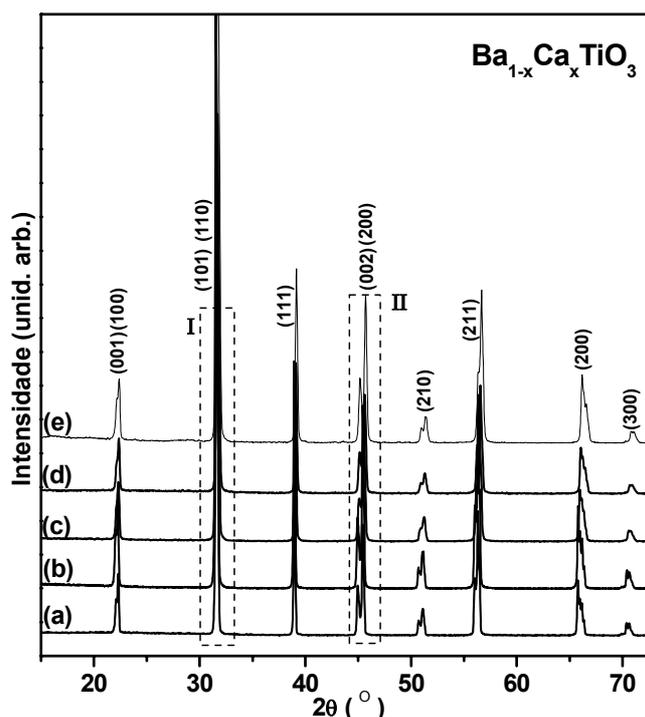


FIGURA 4.16 - Difractogramas de raios X dos pós de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  calcinados a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas para as seguintes composições: (a) BT puro; (b) BCT5; (c) BCT10; (d) BCT15 e (e) BCT20.

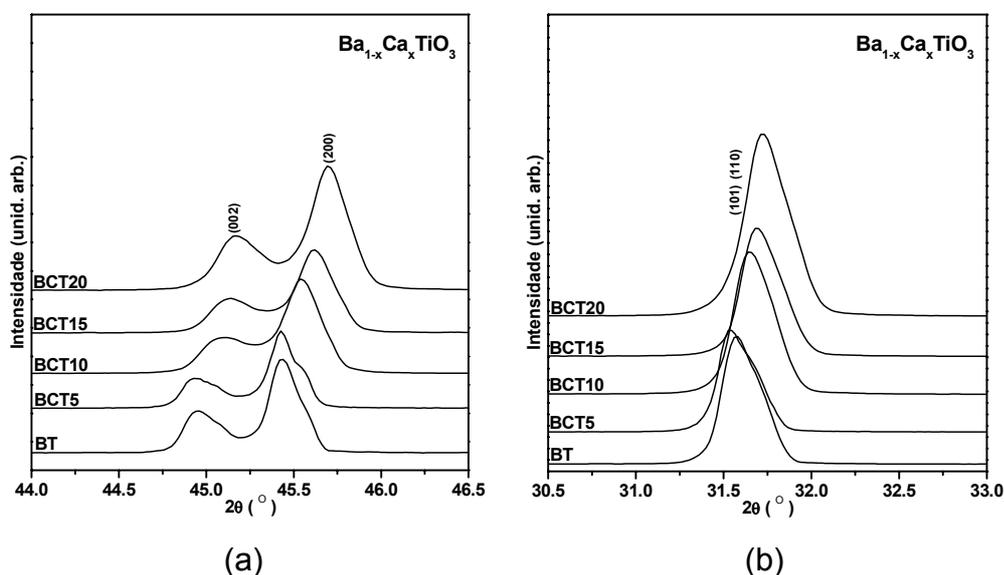


FIGURA 4.17 - Detalhes da Figura 4.16: (a) reflexões de Bragg pertencentes aos planos (101)/(110) da região I e (b) região II: planos (002)/(200).

Foi verificado um alargamento dos picos, tanto para o plano 101 que corresponde ao pico 100% da fase tetragonal (região I) como para o plano 200 (região II), ressaltando o efeito do aumento da concentração do cálcio na rede

cristalina. Nas duas regiões (I e II) os difratogramas indicaram um deslocamento na estrutura devido à introdução do Ca na rede. Isto pode ser atribuído devido às diferenças dos clusters dodecaedros formados pelos modificadores da rede  $\text{BaO}_{12}$  e  $\text{CaO}_{12}$ . Estas diferenças entre os clusters fazem com que haja regiões em que suas interações resultem em deformação da rede com perda de simetria. Isto gera uma perturbação na rede cristalina e, conseqüentemente, um alargamento dos picos. Em todos os difratogramas de raios X foi verificado a separação dos picos na região de  $2\theta \sim 45^\circ$  em (002)/(200) calcinados a  $1200^\circ\text{C}$  ilustrados na Figura 4.17b. Estes picos confirmam a formação da fase tetragonal com grupo espacial  $P4mm$  do  $\text{BaTiO}_3$  com a incorporação dos íons de Ca na rede cristalina.

A técnica de difração de raios X, no modo  $\theta$ - $2\theta$ , também permite avaliar os parâmetros quantitativos da rede cristalina, como parâmetro de rede e tamanho médio de cristalitos. Utilizando-se dos dados obtidos nos ensaios de difratometria de raios X, fez-se o refinamento dos parâmetros de rede para os pós de BCT em diferentes concentrações molares de Ca calcinados a  $1200^\circ\text{C}$  por 2 horas. O cálculo das constantes de rede foi efetuado supondo-se que a rede cristalina se mantivesse uma estrutura tetragonal até a composição de 40 % em mol de cálcio, no sistema de BCT. Entretanto, vale ressaltar que com 40 % em mol de Ca foi observado a formação de duas fases no sistema, a fase tetragonal e a fase ortorrômbica ( $\text{CaTiO}_3$ ). Na composição de 80 % em mol de Ca o sistema foi considerado ortorrômbico indexado pela fase de  $\text{CaTiO}_3$ .

A Tabela 4.2 ilustra os resultados obtidos com os respectivos erros para evolução dos parâmetros de rede da cela unitária dos pós de BCT calcinados a  $1200^\circ\text{C}$  por 2 horas e também, os valores calculados para volume da cela e tamanho médio de cristalito. De acordo com os resultados ilustrados na Tabela 4.2, os parâmetros  $a$  e  $c$  e do volume da cela até 20% mol indicam uma diminuição nos seus valores. Este resultado está de acordo com a literatura que reporta o decréscimo dos parâmetros de rede com o aumento da concentração de cálcio na estrutura [90]. Entretanto, os valores calculados da tetragonalidade ( $c/a$ ) mantiveram-se muito semelhantes para as diferentes composições. Valores que apresentaram diferenças na quarta casa decimal, o que já está dentro do erro calculado. Isto pode ser atribuído a baixa tetragonalidade do  $\text{BaTiO}_3$  (*bulk*) com valor de aproximadamente 1,01 - ficha JCPDS (05-0626). Nas seções seguintes, será

discutida a diminuição da tetragonalidade com o aumento da concentração de cálcio utilizando outras técnicas para complementar este estudo.

No pó do BCT40 não observamos este comportamento, porque mesmo a fase tetragonal sendo majoritária, foi também identificado a fase de  $\text{CaTiO}_3$ , o que indica que o cálcio não foi totalmente inserido na rede do  $\text{BaTiO}_3$ . Este comportamento resultou no aumento dos parâmetros  $a$  e  $c$  e no volume de célula unitária.

A composição BCT80, que em sua estrutura apresenta 80% de cálcio e 20% de bário, apresentou uma solução sólida da fase ortorrômbica de  $\text{CaTiO}_3$ . Os valores calculados mostram um aumento dos parâmetros e volume da célula referente à ficha *JCPDS* (42-0423) do  $\text{CaTiO}_3$  puro, indicando assim, a presença do bário na rede do  $\text{CaTiO}_3$ . Este aumento no volume da célula unitária é atribuído ao maior raio iônico do  $\text{Ba}^{2+}$  (1,35 Å) em relação ao  $\text{Ca}^{2+}$  (1,00 Å) sendo assim, um indicativo da ocupação dos íons de  $\text{Ba}^{2+}$  no sítio do  $\text{Ca}^{2+}$ .

O tamanho médio de cristalitos foi calculado por intermédio dos difratogramas de raios X utilizando a Equação de Scherrer já descrita anteriormente no Capítulo 3 (3.3.2). Os resultados indicaram uma diminuição do tamanho dos cristalitos com o respectivo aumento da concentração de cálcio, concordando com resultados reportados pela literatura [22]. A Figura 4.18 ilustra os resultados de tamanho médio de cristalitos e dos volumes de células encontrados das composições estudadas.

TABELA 4.2 - Parâmetros de rede e volume da célula unitária para os pós de BCT

Amostras	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$V(\text{Å})^3$
BT	3,9873(3)	4,0254(3)	1,0096(1)	63,99(1)
BCT5	3,9860(3)	4,0247(3)	1,0097(1)	63,94(1)
BCT10	3,9795(3)	4,0118(3)	1,0081(1)	63,53(1)
BCT15	3,9731(3)	4,0102(3)	1,0093(1)	63,30(1)
BCT20	3,9607(3)	3,9941(3)	1,0084(1)	62,66(1)
BCT40	3,9660(2)	4,0008(4)	1,0088(1)	62,93(9)
Amostra	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V(\text{Å})^3$
BCT80	5,4527(2)	7,6931(7)	5,473(1)	229,60(4)
<i>JCPDS</i> 420423	5,4424	7,6417	5,3807	233,78

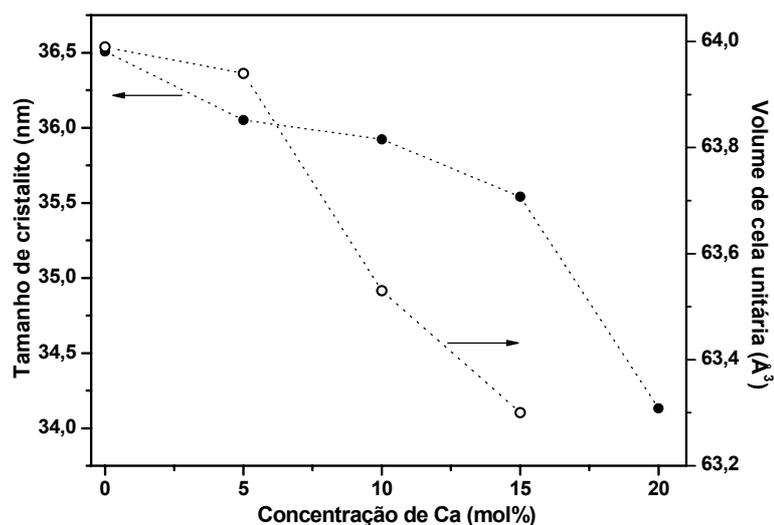


FIGURA 4.18 – Tamanho médio de cristalitos e volume de célula unitária versus as composições estudadas para os pós de BCT calcinados a 1200 °C por 2 horas.

Para um estudo mais detalhado, os difratogramas das amostras BCT5 e BCT20 calcinadas a 1200 °C por 2 horas foram analisadas por intermédio de refinamentos pelo método de Rietveld utilizando-se o programa Fullprof. Esta análise teve como objetivo identificar a diminuição da tetragonalidade utilizando parâmetros refinados. Para o refinamento estrutural foi considerado que a estrutura cristalina do BCT5 e BCT20 como pertencente ao grupo espacial tetragonal  $P4mm$  com as seguintes posições atômicas utilizadas no refinamento: Ba (0,0,0); Ca (0,0,0); Ti ( $1/2, 1/2, z$ ); O1( $1/2, 1/2, z$ ); O2( $1/2, 0, z$ ).

Os refinamentos pelo método de Rietveld foram realizados para as amostras BCT5 e BCT20, Figuras 4.19 e 4.20 respectivamente. O perfil de difração calculado pelo programa é representado pela linha preta, o obtido experimentalmente sobreposto em vermelho. A linha contínua em azul é a curva residual, ou seja, diferença entre o perfil observado e o calculado. As barras verticais (verde) indicam as posições dos picos de Bragg. Estes resultados indicaram que nas amostras com 5 e 20 mol % de cálcio no  $BaTiO_3$  obteve-se a fase cristalina desejada, não indicando a formação de fases adicional, confirmando assim os resultados obtidos com os ensaios de difração de raios X em rotina convencional.

Os coeficientes de confiabilidade do refinamento  $R_{wp}$ ,  $R_p$ ,  $S$  e  $R_{Bragg}$ , estão mostrados na Tabela 4.3 e os valores encontrados caracterizam um bom ajuste dos padrões de difração de raios X, de acordo com os valores citados no item 3.3.3.

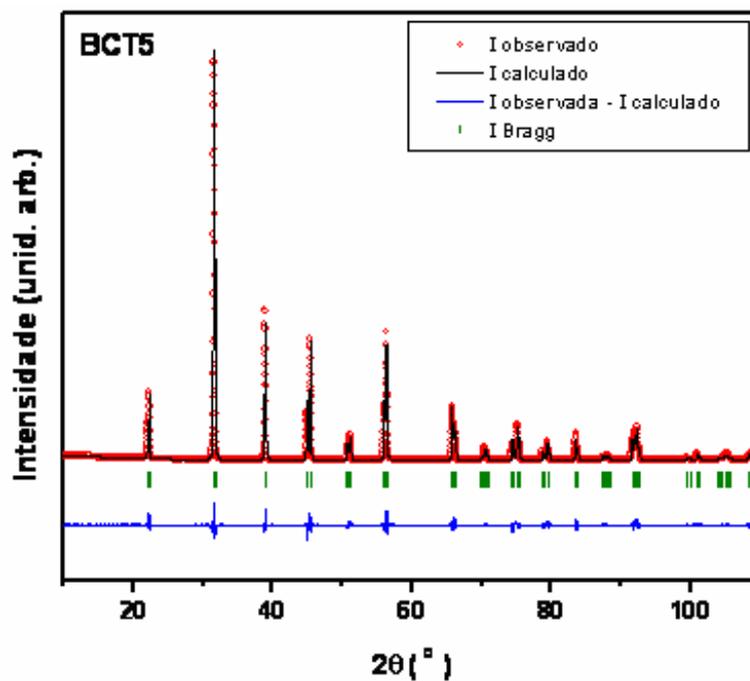


FIGURA 4.19 - Difratograma observado e calculado por refinamento de Rietveld do pó de BCT5 calcinado a 1200 °C por 2 horas.

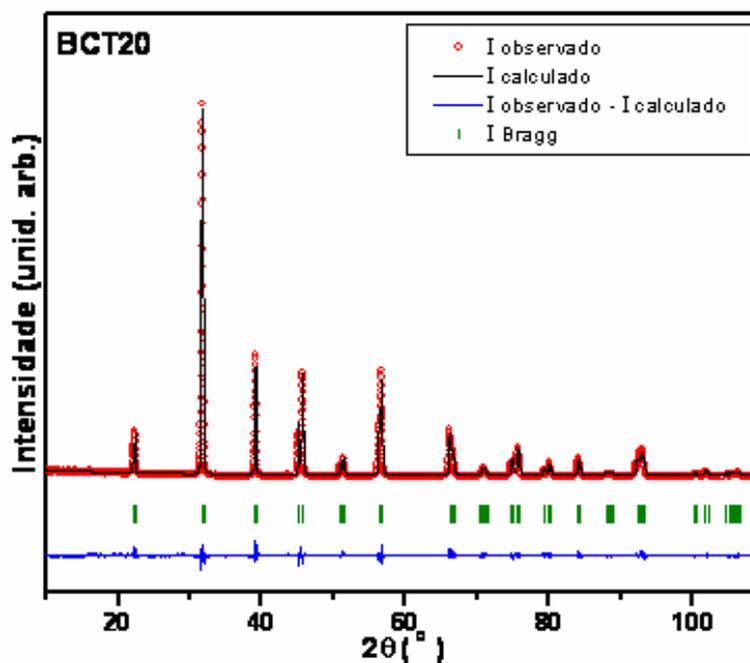


FIGURA 4.20- Difratograma observado e calculado por refinamento de Rietveld do pó de BCT20 calcinado a 1200 °C por 2 horas.

TABELA 4.3 - Coeficientes de confiabilidade dos refinamentos para as amostras BCT5 e BCT20

Amostra	Rwp%	Rp	S	R <sub>Bragg</sub>
BCT5	14,8	11,4	2,54	3,94
BCT20	16,2	12,8	1,43	2,72

Foi verificado que os valores dos parâmetros de rede calculados a partir do método de Rietveld são próximos dos valores calculados para essas mesmas amostras utilizando-se o programa Rede 93. Pode-se verificar o mesmo comportamento de diminuição da célula unitária com o aumento da concentração de cálcio na estrutura do BaTiO<sub>3</sub>, no caso, da amostra com 5 mol% de cálcio (BCT5) para a amostra com 20 mol % de cálcio (BCT20). Os principais parâmetros estruturais e os volumes das células unitárias obtidos no refinamento Rietveld para BCT5 e BCT20 são listados na Tabela 4.4.

De modo geral, os dados refinados apresentados na Tabela 4.4 revelam que estes estão próximos aqueles listados na referência [20]. Foi verificado que o aumento da concentração de cálcio diminui os parâmetros *a* e *c*, entretanto não é perceptível a diminuição da tetragonalidade pela relação de *c/a*. Outras técnicas serão discutidas nas próximas seções que complementam este estudo.

TABELA 4.4 - Parâmetros de rede e volume da célula unitária a partir do refinamento Rietveld.

Parâmetros	BCT5	BCT20	Ref. [20]	
			BCT4	BCT20
<i>a</i> (Å)	3,9909(2)	3,9702(2)	3,994(1)	3,993(1)
<i>c</i> (Å)	4,0311(2)	4,0126(3)	4,032(1)	4,020(1)
<i>c/a</i>	1,0101(1)	1,0107(1)	1,009(1)	1,007(1)
V (Å <sup>3</sup> )	64,206( 0,004)	63,251( 0,007)	64,319(8)	64,09(5)

#### 4.2.4 - Espectroscopia Raman

Para complementar o estudo da estrutura do BCT, foram realizadas análises de espectroscopia Raman. A Figura 4.21 ilustra os espectros de Raman dos pós de BCT5, BCT10, BCT15 e BCT20 calcinados a 700 °C por 2 horas. Os

espectros ilustram os modos vibracionais 721, 517, 305 e 260  $\text{cm}^{-1}$  característicos da estrutura tetragonal com grupo espacial  $P4mm$ , confirmando as análises de difratometria de raios X [91,92]. A presença destes modos caracteriza uma estrutura ordenada, o que evidencia a presença de centros de titânios hexacoordenados. Foi realizado também a medida de Raman para o  $\text{BaTiO}_3$  (BT) puro, para efeito de comparação com os pós de BCT.

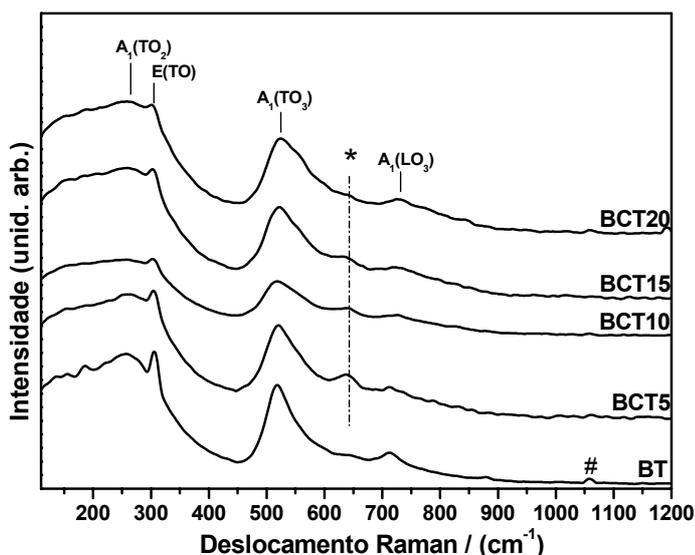


FIGURA 4.21- Espectros Raman obtidos para as amostras de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  calcinadas na temperatura de 700 °C por 2 horas em diferentes composições.

A espectroscopia Raman da fase tetragonal é caracterizada por quatro modos vibracionais já citados anteriormente no item 4.1.3, no entanto, a diminuição ou desaparecimento de um desses modos indica um aumento de simetria. Foi identificada nas composições de 5 e 10 mol % a 550 °C e também nas composições de 5-20 mol % uma banda em aproximadamente 640  $\text{cm}^{-1}$  (em \* na Figura 4.21) que foi atribuída à fase hexagonal do  $\text{BaTiO}_3$ . Entretanto, foi reportado pela literatura que esta fase hexagonal é resultado de partículas com defeitos nos planos (111) que geram picos satélites que correspondem à fase hexagonal no Efeito Raman [89].

Medidas de Raman foram realizadas nas amostras calcinadas a 450, 500 e 550 °C nas diferentes concentrações de cálcio. Nas concentrações estudadas nas temperaturas de 450 e 500 °C não foram verificados modos vibracionais Raman característicos da fase tetragonal, as amostras apresentam uma alta desordem estrutural a curta distância, o que indica a presença de centros de titânio pentacoordenado [41,62]. A 500 °C foi verificado a banda em 1061  $\text{cm}^{-1}$  que foi

atribuída a fase intermediária metaestável de oxicarbonato de bário ( $Ba_{1-x}Ca_x)_2Ti_2O_5.CO_3$ ), como já discutido anteriormente. A literatura reporta que os picos da fase intermediária e do carbonato de bário puro apresentam uma diferença pouco significativa de deslocamento Raman. Entretanto, é reportado que a fase  $((Ba_{1-x}Ca_x)_2Ti_2O_5.CO_3)$  se forma e se decompõe entre 500-650°C aproximadamente para formar o BCT e liberando  $CO_2$  [30]. Neste trabalho é verificado que os pós de BCT calcinados a 700 °C não apresentam modo vibracional relativo ao grupo  $CO_3^{2-}$ . Somente o espectro do BT puro apresentou um pico de baixa intensidade em 1061  $cm^{-1}$  (# na Figura 4.21), o que é atribuído  $BaCO_3$  remanescente. Resultado este, que concorda com análise de raios X, e que esta fase também foi identificada. A Tabela 4.5 apresenta os modos ativos no Raman da fase tetragonal dos pós de BCT e os valores das frequências para as temperaturas de 450, 500, 550 e 700 °C nas composições estudadas.

TABELA 4.5 – Valores obtidos para os modos Raman dos pós de BCT em diferentes temperaturas e composições.

T (°C)	Modos	BCT5	BCT10	BCT15	BCT20	BCT40
450	-	-	-	-	-	-
500	$CO_3^{2-}$	1064	1061	1060	1061	-
	E(TO)	303	302	-	-	-
550	$A_1(TO_3)$	521	518	-	-	-
	$CO_3^{2-}$	1060	1060	1058	1061	-
	$A_1(TO_2)$	263	257	255	255	265
700	E(TO)	302	302	300	302	298
	$A_1(TO_3)$	521	519	521	523	523
	$A_1(LO_3)$	712	726	718	729	725

A Figura 4.22 ilustra os espectros de Raman para as composições de 0,0 – 40 mol % calcinadas a 1200 ° por 2 horas. O objetivo de fazer as medidas de Raman nos pós calcinados nesta temperatura é verificar mais detalhadamente o efeito do íon substituinte ( $Ca^{2+}$ ) no  $BaTiO_3$ , já que a 1200 °C as amostras apresentam cristalinidade mais acentuada e, portanto apresentam uma melhor definição dos modos vibracionais. Os espectros normalizados indicam que à medida

que aumenta a concentração de cálcio no sistema tem-se uma diminuição gradual das intensidades dos modos vibracionais e um alargamento das linhas Raman características da fase tetragonal. Esse comportamento pode ser justificado pelo fato de que a adição crescente do íon de cálcio no BT tende a promover uma diminuição da tetragonalidade, tendendo a formação de uma estrutura cúbica. De acordo, com os espectros de 5 a 40% o sistema não apresenta uma transição total tetragonal-cúbica, porém o aumento da concentração de Ca aumenta a simetria, entretanto mantém uma desordem a curta distância que é verificada com a identificação dos modos Raman. A Tabela 4.6 mostra os valores aproximados encontrados para cada modo de vibração presente no Raman com o aumento da concentração do íon de cálcio.

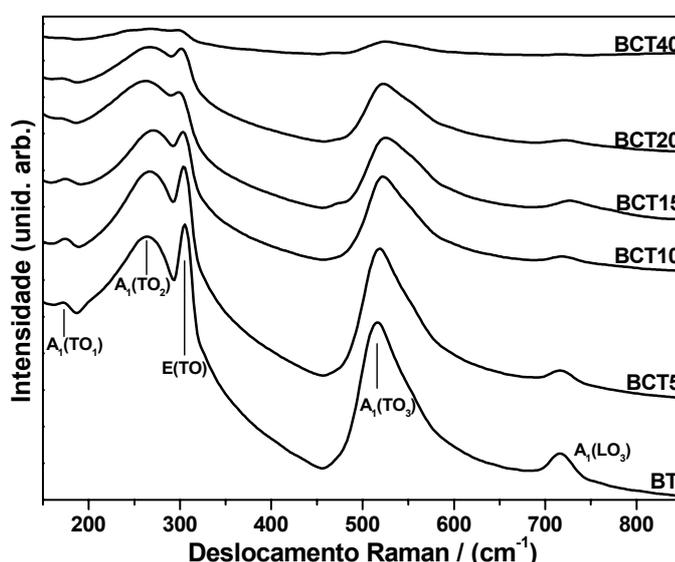


FIGURA 4.22- Espectros Raman obtidos para as amostras de BCT calcinadas a 1200 °C por 2 horas em diferentes composições.

TABELA 4.6 - Valores obtidos para os modos Raman dos pós de BCT em diferentes composições calcinados a 1200 °C por 2 horas.

Modos	Nesse trabalho					Ref [92]	Ref [93]	Ref [94]
	BCT5	BCT10	BCT15	BCT20	BCT40			
A <sub>1</sub> (TO <sub>1</sub> )	174	172	-	-	-	180	178	-
A <sub>1</sub> (TO <sub>2</sub> )	267	271	263	267	-	260	267	298
E(TO)	303	303	298	301	303	305	308	306
A <sub>1</sub> (TO <sub>3</sub> )	519	521	525	523	525	515	512	521
A <sub>1</sub> (LO <sub>3</sub> )	718	718	727	724	-	720	740	730

De acordo com os dados adquiridos dos espectros Raman, em BCT40 é verificado uma banda ( $469\text{ cm}^{-1}$ ) característica do  $\text{CaTiO}_3$  [95]. Este resultado está de acordo com a difratometria de raios X, já que o espectro a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  permite a identificação da segunda fase de titanato de cálcio. Na amostra de BCT80, ou seja, uma solução sólida formada pela fase predominante de  $\text{CaTiO}_3$ , o espectro Raman é característico desta fase. A Figura 4.23 ilustra as atribuições dos modos vibracionais do BCT40 (a) e BCT80 (b).

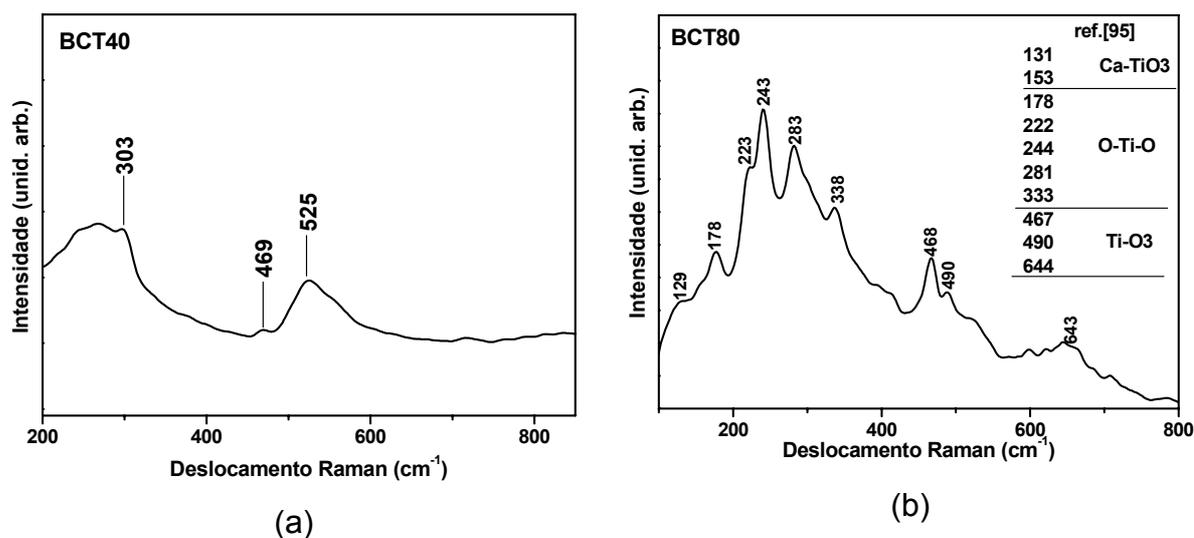


FIGURA 4.23- Espectros Raman obtidos para as amostras: (a) BCT40 e (b) BCT80 calcinadas na temperatura de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas atribuindo seus modos vibracionais.

#### 4.2.5 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Análises de DSC foram realizadas nas amostras de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  calcinadas a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas com o objetivo de verificar a influência do aumento da concentração de cálcio na temperatura de Curie ( $T_c$ ), e também a evolução da tetragonalidade na estrutura do BCT. Foram utilizadas amostras calcinadas nesta temperatura devido a alto grau de organização que a estrutura obtém.

Voltzken et al. [96] investigaram a tetragonalidade do sistema  $\text{BaTiO}_3/\text{CaTiSiO}_5$  utilizando-se para este estudo a técnica de DSC. Este estudo indicou que com o aumento de cálcio na rede cristalina do BT diminui a tetragonalidade e, portanto, tende a aumentar a temperatura de Curie, o que

concorda com os resultados obtidos neste trabalho. A Figura 4.24 apresenta picos endotérmicos referentes a transformação da fase tetragonal para cúbica ( $T_c$ ) dos pós de BCT. As análises indicaram que com o aumento da concentração de cálcio na estrutura do  $\text{BaTiO}_3$  a temperatura de Curie variou de  $129,6^\circ\text{C}$  para o BT puro para  $133,4^\circ\text{C}$  no BCT15. Porcentagem de cálcio acima desta, o pico da transição de fase de tetragonal para cúbica não foi mais detectado pelo DSC, já que a tetragonalidade diminui com o aumento de Ca na estrutura.

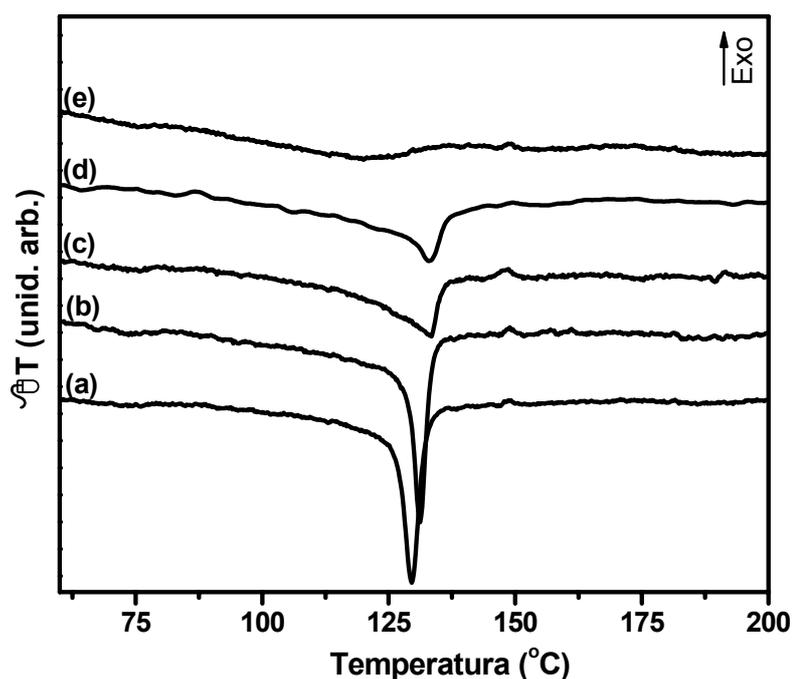


FIGURA 4.24- Análise de DSC nas seguintes composições: (a) BT, (b) BCT5, (c) BCT10, (d) BCT15 e (e) BCT20.

A variação de entalpia ( $\Delta H$ ), ou seja, a energia necessária para transformar a estrutura cristalina de tetragonal para cúbica foi calculada pelas áreas dos picos endotérmicos [97,98]. Os valores de temperatura de Curie ( $T_c$ ) e de entalpia ( $\Delta H$ ) são mostrados na Tabela 4.7.

Os valores verificados estão próximos ao reportados pela literatura, onde a  $T_c$  é de aproximadamente  $125^\circ\text{C}$  e  $\Delta H$  é  $0,61\text{J/g}$  para o titanato de bário puro [97]. De acordo com os resultados, o titanato de bário puro apresentou um maior valor de entalpia ( $\Delta H$ ), o que indica que o sistema apresenta maior tetragonalidade. Resultado este, que concorda com os verificados pela difratometria de raios X e Raman. Com o aumento de cálcio na estrutura os picos diminuem e

conseqüentemente os valores de  $\Delta H$  diminuem, reforçando o indício que a tetragonalidade diminui, precisando assim de menos energia para transformação.

TABELA 4.7 – Valores das temperaturas de Curie ( $T_c$ ) e das variações de entalpia ( $\Delta H$ ) referentes às curvas de aquecimento DSC

Amostras	$T_c$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)
BT	129,6	0,539
BCT5	131,2	0,527
BCT10	133,4	0,064
BCT15	133,4	0,055

A literatura reporta que para a fase tetragonal do BCT os picos (200) e (002) estão separados entre 44 e 47°. A Figura 4.25(a) ilustra a fase tetragonal e cúbica do titanato de bário [99], e de b-f ilustra os picos (002) e (200) do BT, BCT5, BCT10, BCT15 e BCT20 respectivamente obtidos pela difratometria de raios X. De acordo com resultados discutidos até o momento, o aumento da concentração cálcio na estrutura do BT diminui a tetragonalidade do material. A tetragonalidade calculada de acordo com os parâmetros de rede indicou uma diferença pouco significativa entre as composições, já que é característico do  $BaTiO_3$  ter uma baixa tetragonalidade, aproximadamente 1,01.

Há modos diferentes para expressar a tetragonalidade como, por exemplo, a comparação entre a altura relativa dos picos 002 e 200. Baeten et al. [99] comparou as medidas de DSC com difratometria de raios X do titanato de bário. Os autores relacionaram a altura mínima entre os dois picos (B) com a altura máxima (C) do pico (200). De acordo com a Figura 4.25 com o aumento da concentração de cálcio a altura de B aumenta, indicando a formação de um único pico que é característico da fase cúbica. Assim, foi realizada uma relação de tetragonalidade expressada por B/C com a variação de entalpia ( $\Delta H$ ) do titanato de bário. Como dito anteriormente, quanto maior a altura de B, maior será o valor da relação de B/C indicando assim, que o material apresenta menor tetragonalidade.

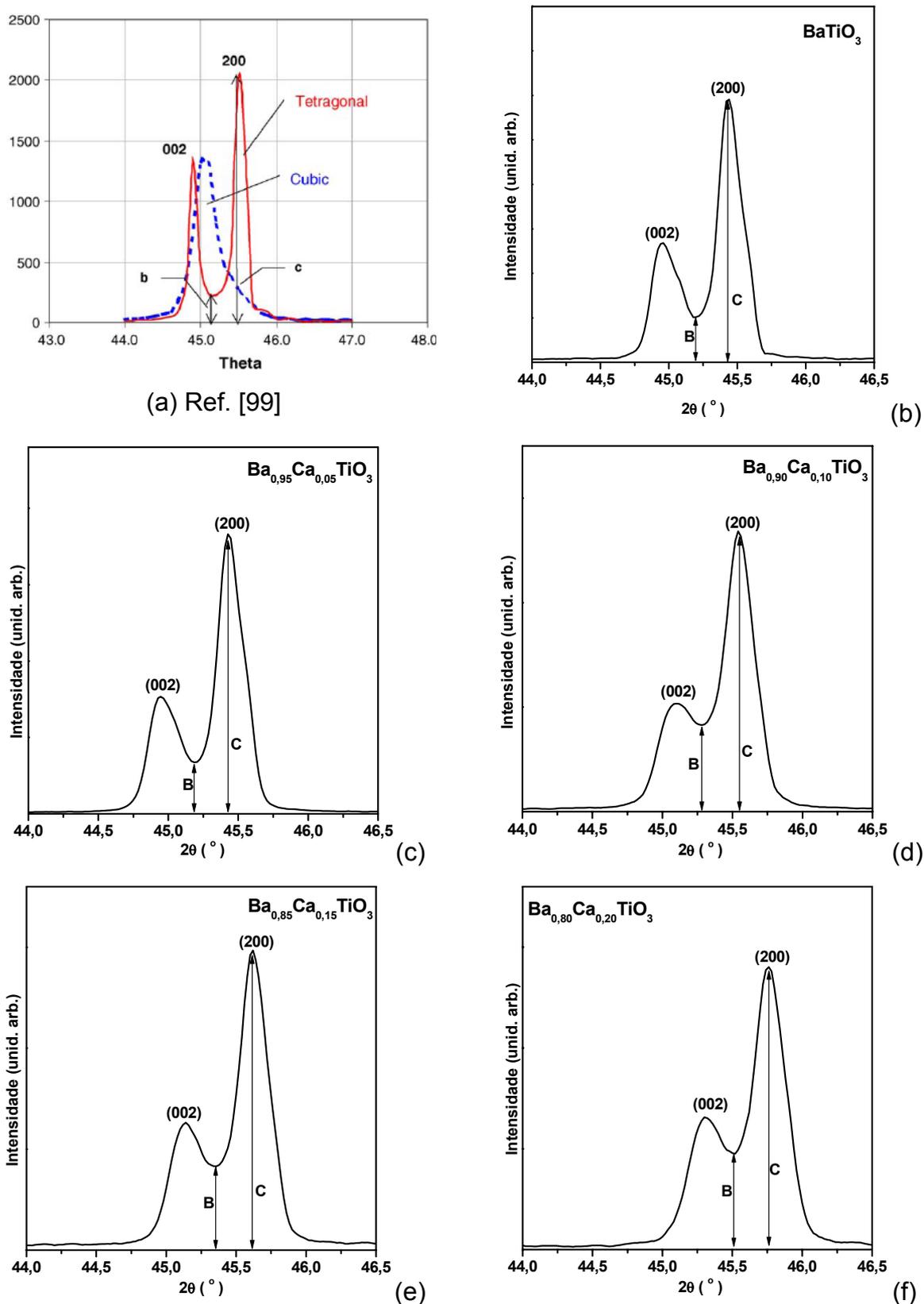


FIGURA 4.25– (a) Fase tetragonal e cúbica do titanato de bário [99]; de b-f picos (002) e (200) do BT, BCT5, BCT10, BCT15 e BCT20 respectivamente, obtidos por difratometria de raios X.

A Figura 4.26 apresenta a relação da tetragonalidade (expressa por B/C) pela energia de transição tetragonal-cúbica das amostras de BCT. Foi verificado que com o aumento da concentração de cálcio o sistema tende a uma fase com menor tetragonalidade e, portanto, precisa de valores menores de energia de transformação ( $\Delta H$ )<sub>t→c</sub> da fase tetragonal para cúbica. Estes resultados estão de acordo com os resultados discutidos anteriormente pela difratometria de raios X e espectroscopia Raman.

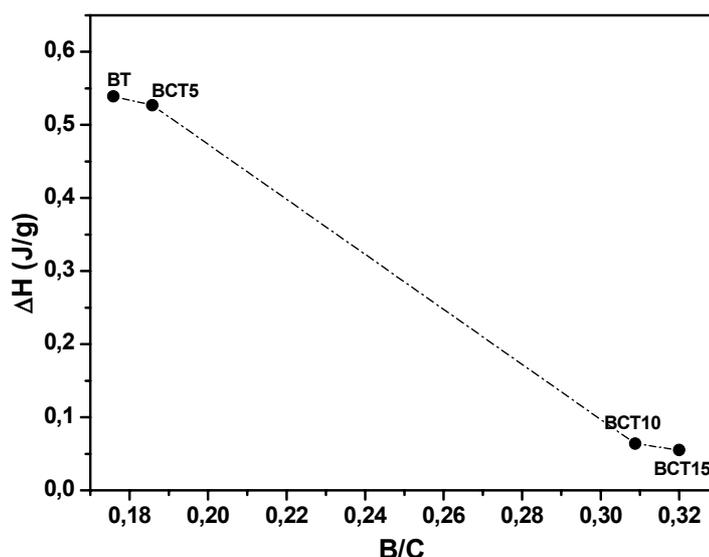


FIGURA 4.26- Tetragonalidade do BCT expressada por (B/C) versus a variação de energia de transformação da fase tetragonal para cúbica.

#### 4.2.6 – Espectro XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure)

A ordem-desordem estrutural e sua correlação com a propriedade fotoluminescente requerem um conhecimento detalhado da estrutura em termos atômicos. Experimentos de XANES podem ser utilizados para obter informações diretas qualitativamente, a respeito da estrutura local em sólidos cristalinos e não cristalinos. Espectros de XANES foram coletados na borda K do titânio para amostras do BCT5 e BCT20 calcinados nas temperaturas de 400 °C a 600 °C, as medidas foram realizadas em temperatura ambiente. As Figuras 4.27(a-d) e 4.28(a-d) ilustram os espectros das amostras de BCT5 e BCT20, respectivamente. A região da pré-borda do espectro XANES é caracterizada por se localizar antes da borda de

absorção indicada por duas transições, A e B como indicado nestas figuras (4.27 e 4.28).

De acordo com a literatura a transição A é causada pela transição eletrônica do elétron  $1s$  do Ti para os estados do tipo  $e_g$  do átomo ionizado de titânio. A transição identificada por B está relacionada com transições do nível  $1s$  para níveis  $3d$  de estados eletrônicos não ocupados dos átomos de titânio [100]. Estas transições eletrônicas não ocorrem em um meio centrossimétrico ( $TiO_6$ ) e estão assim relacionadas com a distorção do octaedro  $TiO_6$ . As diminuições das intensidades dos picos da pré-borda estão relacionadas com a diminuição desta distorção.

O espectro de XANES para os pós de BCT tratados termicamente a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  revela que a estrutura local ao redor dos átomos de titânio é característico de titânios hexacoordenados,  $TiO_6$ , com estrutura octaédrica. Isso indica que o material apresenta-se com alto grau de organização. [74,101]. Este resultado confirma os resultados verificados no Raman e DRX, em que também foi verificando uma ordem completa na estrutura, ou seja, a curta e longa distância. Nesta temperatura ( $600\text{ }^\circ\text{C}$ ) de calcinação a emissão FL não foi significativa, confirmando que a estrutura estava ordenada.

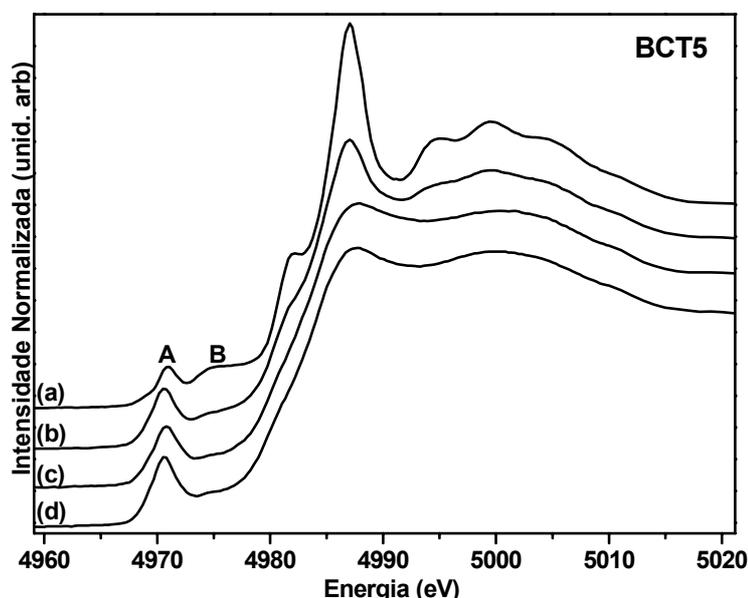


FIGURA 4.27- Espectros XANES na borda K do átomo de titânio para o BCT5 tratado termicamente: (a)  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , (b)  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , (c)  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e (d)  $450\text{ }^\circ\text{C}$ .

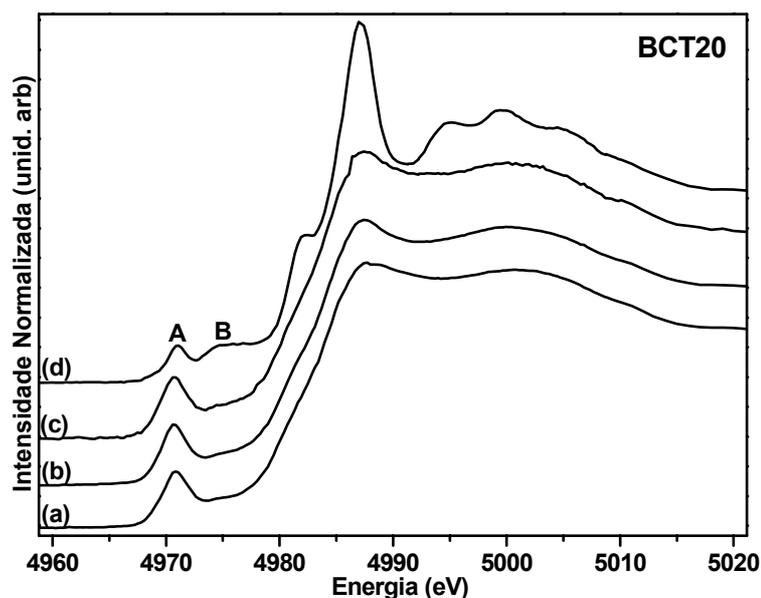


FIGURA 4.28- Espectros XANES na borda K do átomo de titânio para o BCT20 tratado termicamente: (a) 600 °C, (b) 550 °C, (c) 500 °C e (d) 450 °C.

Os pós tratados termicamente a 400, 450, 500 e 550 °C apresentam espectros de Ti–XANES que confirmam a presença de átomos de titânios coordenados a cinco oxigênios, formando uma estrutura pentacoordenada correspondendo a uma geometria piramidal de base quadrada, com quatro átomos de oxigênios no plano e um no ápice [37]. Para formar o cluster  $\text{TiO}_6$  em amostras com estruturas cristalinas o sexto átomo de oxigênio está a uma distância mais longa do átomo de titânio e se liga aos outros cinco átomos de oxigênio para formar a estrutura octaédrica ( $\text{TiO}_6 \dots \text{TiO}_5$ ) [3,70].

Análises da posição e da altura da pré-borda (A) foram atribuídas à concentração de  $\text{TiO}_5$  e  $\text{TiO}_6$  existente na amostra [75]. Resultados de Ti–XANES para o  $\text{SrTiO}_3$  [54],  $\text{PbTiO}_3$  [41] e  $\text{CaTiO}_3$  [42] desordenados indicaram a coexistência dos dois tipos de coordenação para o titânio ( $\text{TiO}_5$  e  $\text{TiO}_6$ ). BCT ordenado estruturalmente não apresenta emissão de PL, ou seja, o Ti está hexacoordenado. Conseqüentemente, a amostra cristalina (600 °C) que contém somente  $\text{TiO}_6$  foi utilizada como padrão de  $\text{TiO}_6$  nas medidas de XANES. Uma função Gaussiana foi utilizada para determinar a altura da pré-borda (A), e relacionar essa com a concentração de  $\text{TiO}_5$  [37,75]. A Figura 4.29 ilustra o gráfico que relaciona a altura da pré-borda (A) em função da temperatura. Com o aumento da temperatura diminui o  $\text{TiO}_5$  na estrutura do BCT. Estes resultados confirmam os resultados de DRX e Raman que indicaram que a propriedade fotoluminescente

existe quando há ordem-desordem estrutural no sistema. Com o aumento da temperatura o sistema tende a se ordenar e a PL decresce.

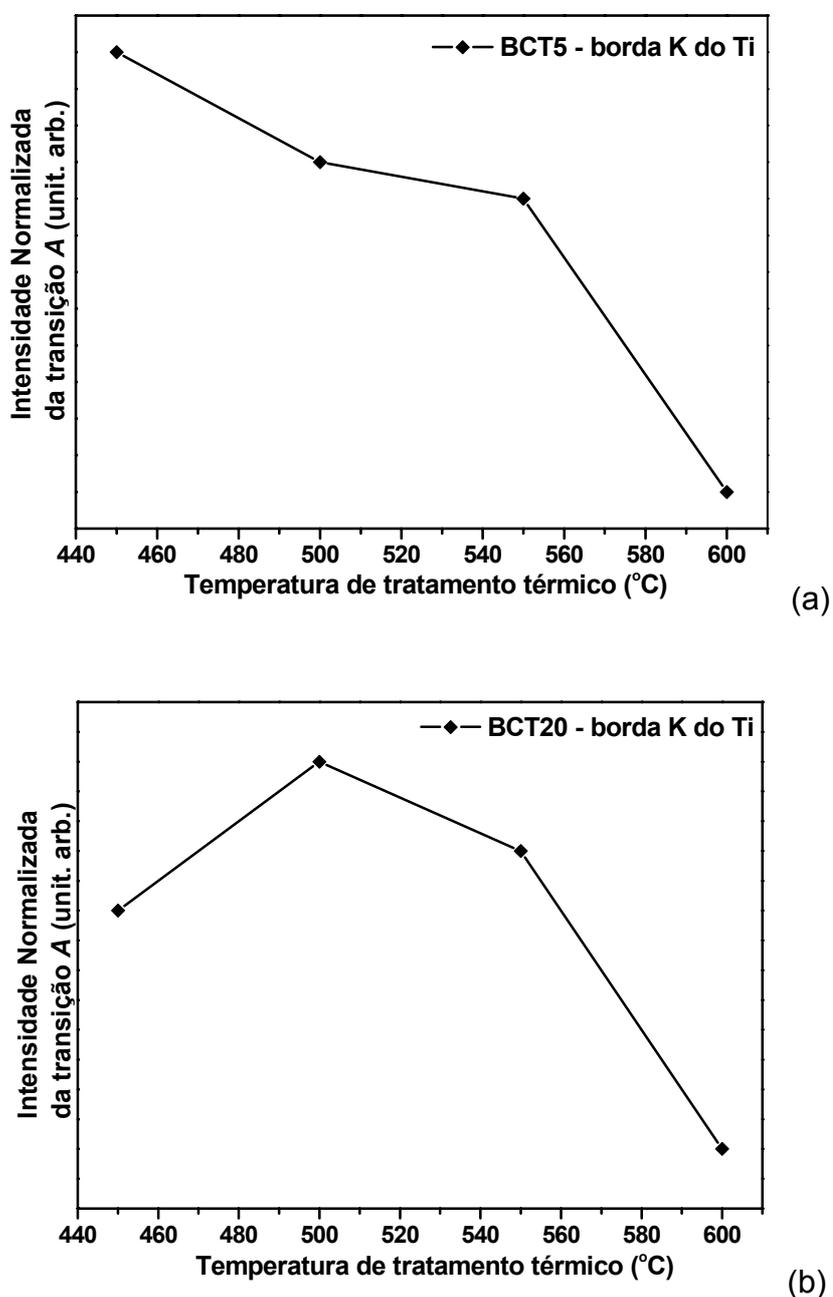


FIGURA 4.29- Evolução da pré-borda do Ti (A) em função do tratamento térmico dos pós: (a) BCT5 e (b) BCT20.

#### 4.2.7 - UV-Visível

A Figura 4.30 apresenta os espectros de absorção na região do UV-visível dos pós de BCT5 e BCT20 ordenados e desordenados. Os “gap” ópticos são

obtidos pela extrapolação da região linear da curva de acordo com o método de Tauc [69].

Nos espectros das amostras cristalinas (b, d) observa-se uma transição direta que é atribuída a energia do “gap” óptico. Este comportamento ocorre devido à separação abruptada entre a banda de valência e a banda de condução em função da energia. Os valores de “gap” para os pós de BCT5 e BCT20 ordenados foram 2,99 e 3,02 eV, respectivamente. Este valores estão bem próximos dos reportados pela literatura, para 3,2 eV para BCT23 [102] e para o BT:Mn de 3,06 [62].

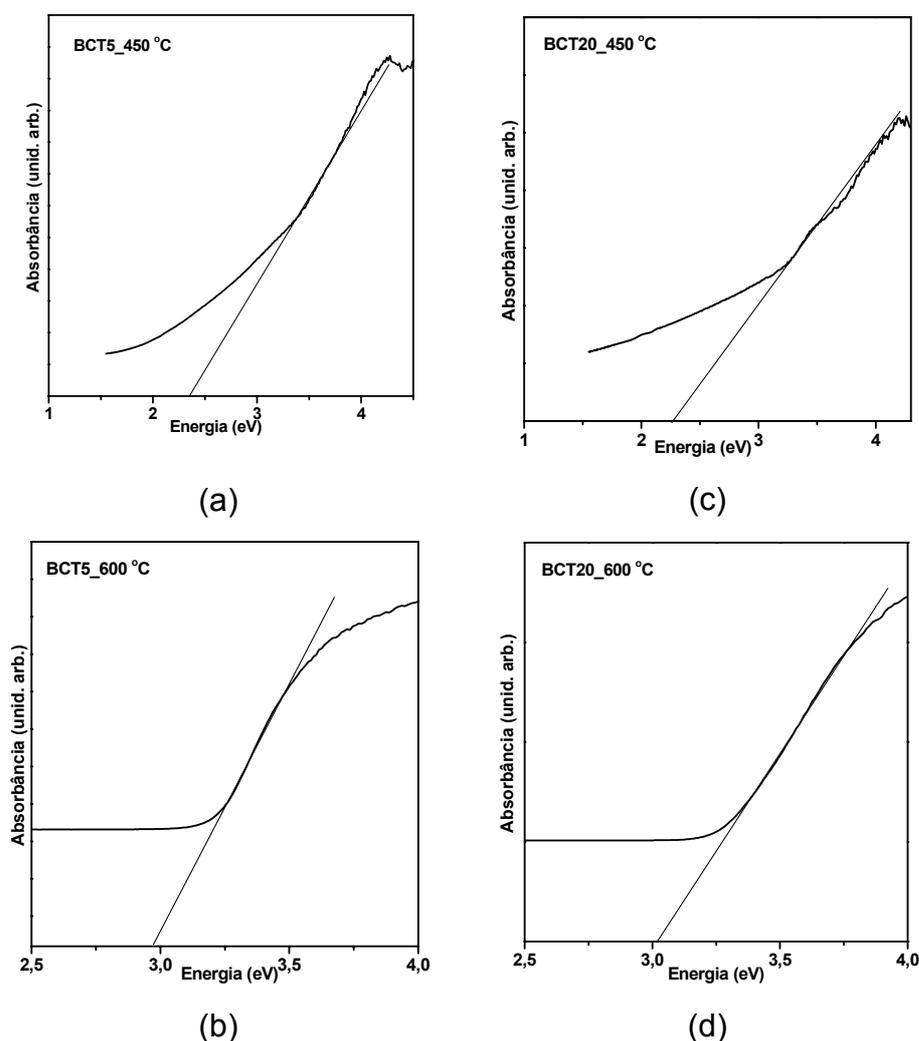


FIGURA 4.30- Espectros de absorção óptica para: (a e b) BCT5 e (c e d) BCT20 tratados termicamente a 450 e 600 °C.

Ao contrário do material ordenado, no desordenado o espectro é caracterizado por um perfil do tipo decaimento exponencial com deslocamento para

regiões de baixa energia (vermelho). Os valores de “gap” encontrados foram 2,4 e 2,3 para BCT5 e BCT20 respectivamente. A literatura reporta 2,22 eV para o BT puro [64] e dopado com Mn, 2,15 eV [62].

De acordo com a literatura [45], a FL surge do retorno radiativo do elétron excitado à banda de valência. O processo de emissão radiativa é favorecido se existem na estrutura receptores de buracos ou de elétrons como nos pós desordenados.

#### **4.2.8 - Fotoluminescência (FL)**

##### **4.2.8.1 - Emissão fotoluminescente do BCT com comprimento de onda de excitação de 488,0 nm**

Estudos das propriedades fotoluminescentes foram realizados nos pós de titanato de bário e cálcio com concentrações de Ca iguais a 5, 10, 15, 20, 40 e 80% em mol, calcinados em atmosfera ambiente de 400 a 700 °C. A propriedade fotoluminescente do BCT foi averiguada no comprimento de onda de 488,0 nm (2,54 eV) em temperatura ambiente.

O estudo da ordem–desordem estrutural na FL do BCT foi realizado uma vez que o tratamento térmico e o aumento da concentração do íon substituinte influem diretamente na ordem–desordem estrutural do material e, conseqüentemente, na intensidade da emissão FL. A Figura 4.31 ilustra os espectros de fotoluminescência do BCT20.

Os pós de BCT calcinados na temperatura de 400 °C se apresentaram altamente desordenado a longa e a curta distância, pela presença de unidades diferentes de coordenação para o titânio:  $TiO_5$  e  $TiO_6$  [41,62]. Este resultado foi confirmado por difratometria de raios X (Figura 4.6), que além das fases cristalográficas avalia a ordem estrutural à longa distância e pela espectroscopia Raman que avalia a ordem à curta distância, ou seja, modos vibracionais a curta distância (Figura 4.7). Os espectros de Raman dos pós de BCT em diferentes concentrações de cálcio tratados a 400 °C indicaram a ausência de modos vibracionais característicos da fase cristalina de BCT, indicando que o material não

apresenta ordem estrutural à curta distância nessa temperatura de tratamento. Os difratogramas de raios X nos pós tratados nesta temperatura (400 °C) também não apresentaram picos de difração do BCT, ou seja, não apresenta ordem estrutural à longa distância. Vale ressaltar que para o material exibir emissão FL à temperatura ambiente é necessário que este se apresente desordenado, mas com alguma ordem estrutural [36]. O BCT20 tratado termicamente a 400 °C apresenta-se altamente desordenado.

A intensidade da emissão FL é maior no BCT20 tratado termicamente a 500 °C é maior do que o BCT20 tratado a 400 e a 450 °C, ou seja, com o aumento da temperatura de 400 para 500 °C ocorre um aumento na ordem estrutural. Entretanto, o material ainda se apresenta desordenado a curta e a longa distância, de acordo com resultados verificados por DRX (Figura 4.6) e Raman (Figura 4.7).

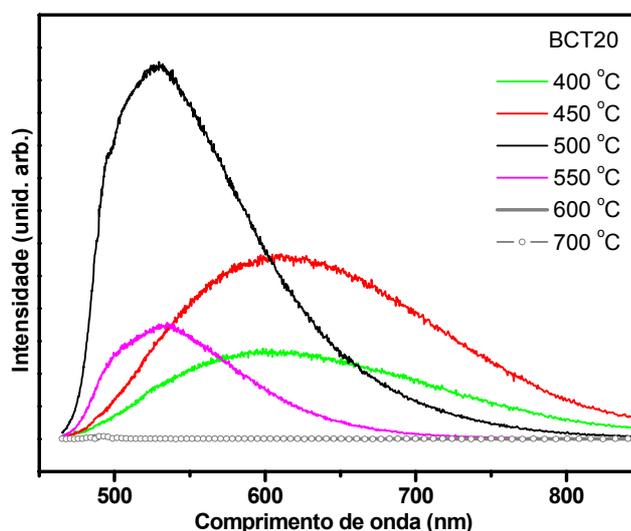


FIGURA 4.31- Espectros de fotoluminescência do BCT20 em diferentes temperaturas, excitado a 488,0 nm.

A partir de 550 °C a intensidade FL diminui em relação aos pós de BCT20 tratados em temperaturas inferiores. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento da ordem estrutural quando o material é tratado termicamente em temperaturas mais altas.

As amostras tratadas termicamente a 600 e 700 °C apresentaram ordem estrutural à curta e à longa distância. Os diagramas de raios X ilustram todos os picos esperados para a fase tetragonal do titanato de bário e cálcio, evidenciando a fase perovisquita como única fase presente. Esse padrão de difração

observado evidencia a presença da ordem estrutural à longa distância. A espectroscopia Raman confirma que o material está ordenado também a curta distância, já que nestas temperaturas são identificados os modos vibracionais (Tabela 4.5) relativos à fase do BCT. Nestas temperaturas os pós de BCT20 apresentam ordem estrutural completa, não possuindo mais desordem estrutural, sendo esperado que não seja observada emissão FL referente ao material. Essa ausência de emissão FL pode ser verificada na Figura 4.31, que confirma a ausência de desordem estrutural no BCT20 tratado termicamente nas temperaturas de 600 e 700 °C.

Na literatura já é reportado que a presença de defeitos é um indicativo da desordem estrutural [36,41,62]. Estes defeitos podem favorecer a formação de estados intermediários entre a banda de valência e de condução, criando assim condições para haver fotoluminescência a temperatura ambiente, diferentemente do material cristalino ou com maior grau de ordenação, que não são fotoluminescentes [37,61].

As transformações estruturais ocorrem desde a síntese em soluções dos compostos por intermédio da poliesterificação da solução de citrato contendo íons de bário e titânio. O íon titânio como formador da rede idealmente tende a se ligar a seis oxigênios, porém, antes de atingir a configuração ideal, existem várias configurações desde a solução até o sólido ordenado. Quando o material ordenado estruturalmente é formado apenas por “clusters” de  $\text{TiO}_6$ ,  $\text{CaO}_{12}$  e  $\text{BaO}_{12}$ , o que acarreta o desaparecimento da fotoluminescência, mostrando que a ordem estrutural não é favorável a emissão FL. Antes da cristalização, a estrutura é uma mistura de clusters  $\text{TiO}_x$ ,  $\text{CaO}_x$  e  $\text{BaO}_x$ . Esse fato é observado através de estudos de XANES Ti,Ca *k*-edge, que caracteriza a existência de dois cluster para o Ti ( $\text{TiO}_5$  e  $\text{TiO}_6$ ) e para o cálcio ( $\text{CaO}_{11}$  e  $\text{CaO}_{12}$ ) [37].

A estrutura do BCT é formada por dois clusters, ou seja, de octaedros  $\text{TiO}_6$  e de dodecaedros  $\text{BaO}_{12}$  e  $\text{CaO}_{12}$ . Quando o material está desordenado existe um retículo “quase amorfo” ou “quase cristalino” formado por diferentes tipos de clusters:  $\text{TiO}_6$ ,  $\text{TiO}_5$ ,  $\text{CaO}_{12}$ ,  $\text{CaO}_{11}$ ,  $\text{BaO}_{12}$  e  $\text{BaO}_{11}$ . Com o aumento da temperatura, o sistema organiza-se e conseqüentemente, diminui os clusters  $\text{TiO}_5$ ,  $\text{CaO}_{11}$  e  $\text{BaO}_{11}$  e também a fotoluminescência. Assim, fica ilustrado a importância dos estudos de XANES como ferramenta para verificar o grau de ordem estrutural no material. Estudos de XANES do BCT serão discutidos posteriormente.

Os pós de BCT para todas as composições estudadas apresentaram uma banda larga no espectro de emissão fotoluminescente típica de sistemas nos quais os processos de relaxação ocorrem por vários modos diferentes, envolvendo diferentes estados intermediários no “gap” do material. De acordo com esse comportamento, os espectros de emissão FL do BCT20 tratado a diferentes temperaturas foram decompostos usando uma função Gaussiana com cinco componentes. Com estas decomposições pode-se atribuir o quanto cada cor contribui na emissão. As decomposições podem ser vistas na Figura 4.32. Cada cor no espectro eletromagnético representa um conjunto de transições eletrônicas diferentes e estão relacionadas a um arranjo estrutural específico. Na Tabela 4.8 são listados os picos máximos para cada componente e sua área correspondente.

De acordo com as decomposições realizadas foi verificado que nas temperaturas de 400 e 450 °C há uma maior contribuição em comprimentos de onda maiores, ou seja, de menores energias. Uma maior contribuição da cor vermelha foi verificada nestas temperaturas. Com o aumento da temperatura, 500 e 550 °C é identificado uma maior contribuição em comprimentos de maiores energias. Foi verificada uma diminuição da componente vermelha para o aumento da verde, que confirma o aumento da ordem estrutural.

Conforme discutido anteriormente, na estrutura do BCT (perovisquita), o titânio é o formador da rede cristalina e tende idealmente a ligar-se a seis átomos de oxigênio. Porém, antes de adquirir esta configuração ideal (cristalizado), o BCT é uma mistura de clusters  $TiO_5$  e  $TiO_6$  associados a uma outra rede composta de  $BO_{12}$  (B = Ba, Ca). Com o aumento da temperatura de calcinação dos pós, maior é a frequência de clusters  $TiO_6$  e conseqüentemente mais ordenada a estrutura. Gurgel et al. [62] obteve resultados semelhantes no estudo da fotoluminescência do titanato de bário dopado com manganês. Os autores mostraram que com o aumento da temperatura de tratamento dos pós, o sistema se mostrou mais ordenado e conseqüentemente houve um decréscimo da emissão fotoluminescente.

Os resultados DRX e Espectroscopia Raman para os pós de BCT20 tratados termicamente a 600 e 700 °C indicaram que o material está ordenado a curta e a longa distância, ou seja, apenas clusters  $TiO_6$  estão presentes. Conseqüentemente nestas temperaturas (600 e 700°C) a propriedade fotoluminescente praticamente desaparece quando excitado no comprimento de onda em 488,0 nm do laser.

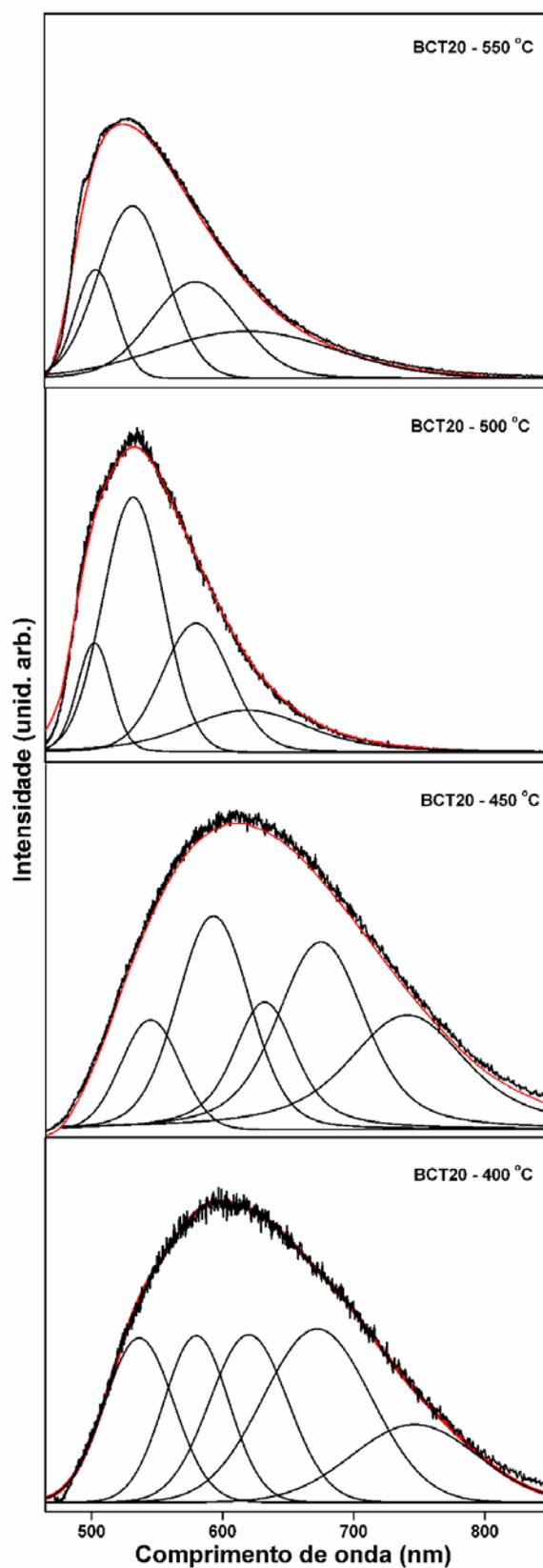


FIGURA 4.32- Decomposição das curvas de emissão FL para o BCT20 tratado termicamente a: (a) 400, (b) 450, (c) 500 e (d) 550 °C. Fit da curva experimenta em vermelho.

TABELA 4.8 - Parâmetros aproximados obtidos com a decomposição das curvas de FL, de acordo com a Figura 4.32.

T (°C)	CVD		CAM	CL	CVM	
	*504 % (a)	*532 % (a)	*580 % (a)	*619 % (a)	*662 % (a)	*728 % (a)
400	0	12	25	14	27	21
450	0	12	25	16	26	21
500	11	45	27	17	0	0
550	12	36	30	22	0	0

T = temperatura de tratamento. \* Pico máximo (nm). CVD = componente verde da FL, CAM = componente amarela da FL, CL = componente laranja e CVM componente vermelha da FL. % (a) = obtido pela divisão da área da componente da PL pela curva total da FL.

Foram realizadas medidas de fotoluminescência para as composições BCT5, BCT10, BCT15, BCT40 e BCT80 realizadas no comprimento de onda de excitação de 488,0 nm. A Figura 4.33 (a-e) apresenta respectivamente os espectros de emissão fotoluminescente. De acordo com as medidas realizadas, as composições estudadas seguiram um comportamento semelhante ao do BCT20 já discutido anteriormente. Os espectros revelam que os pós calcinados a 450 °C apresentaram emissão fotoluminescente. Os pós tratados termicamente a 500 °C apresentaram um aumento na emissão, o que indica que com o aumento da temperatura, aumentou a ordem estrutural, entretanto os pós não apresentam ordem a longa e a curta distância, de acordo com as análises realizadas por Difratomia de raios X e Raman. Em temperaturas maiores ocorre um decréscimo acentuado na emissão fotoluminescente indicando um aumento da ordem estrutural. A alta emissão do BCT80 pode ser relacionada com a alta quantidade de cálcio na rede o que resultou na assim a fase ortorrômbica de  $\text{CaTiO}_3$ .

A partir dos espectros de emissão foram realizadas as decomposições das curvas. A Figura 4.34 (a-e) ilustra as decomposições das emissões mais intensas das composições BCT5, BCT10, BCT15, BCT40 e BCT80. Em seguida, a Tabela 4.9 apresenta os valores aproximados encontrados, indicando a contribuição de cada cor nas emissões do BCT.

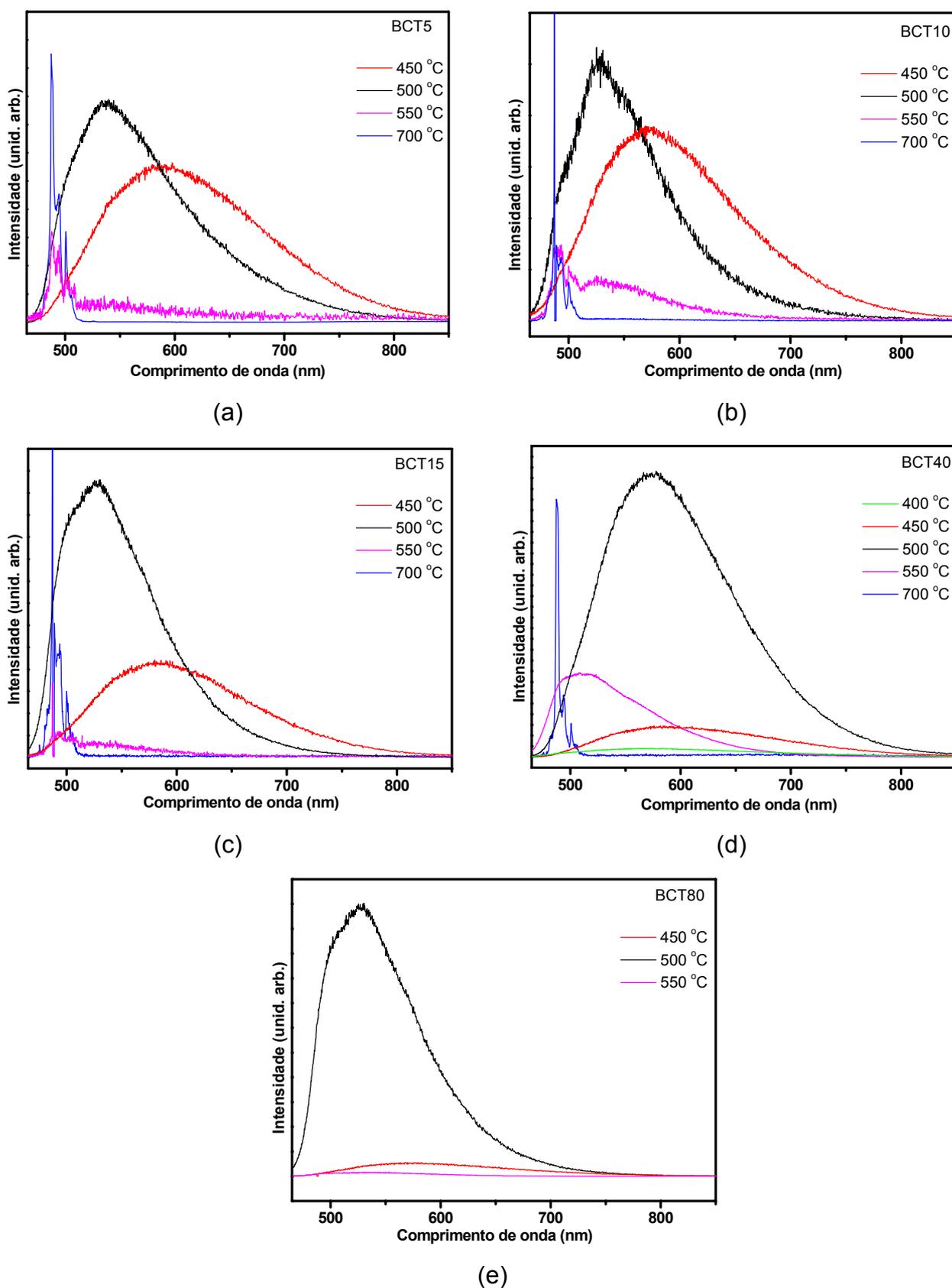


FIGURA 4.33- Espectros de fotoluminescência das seguintes composições BCT5, BCT10, BCT15, BCT40 e BCT80 em diferentes temperaturas.

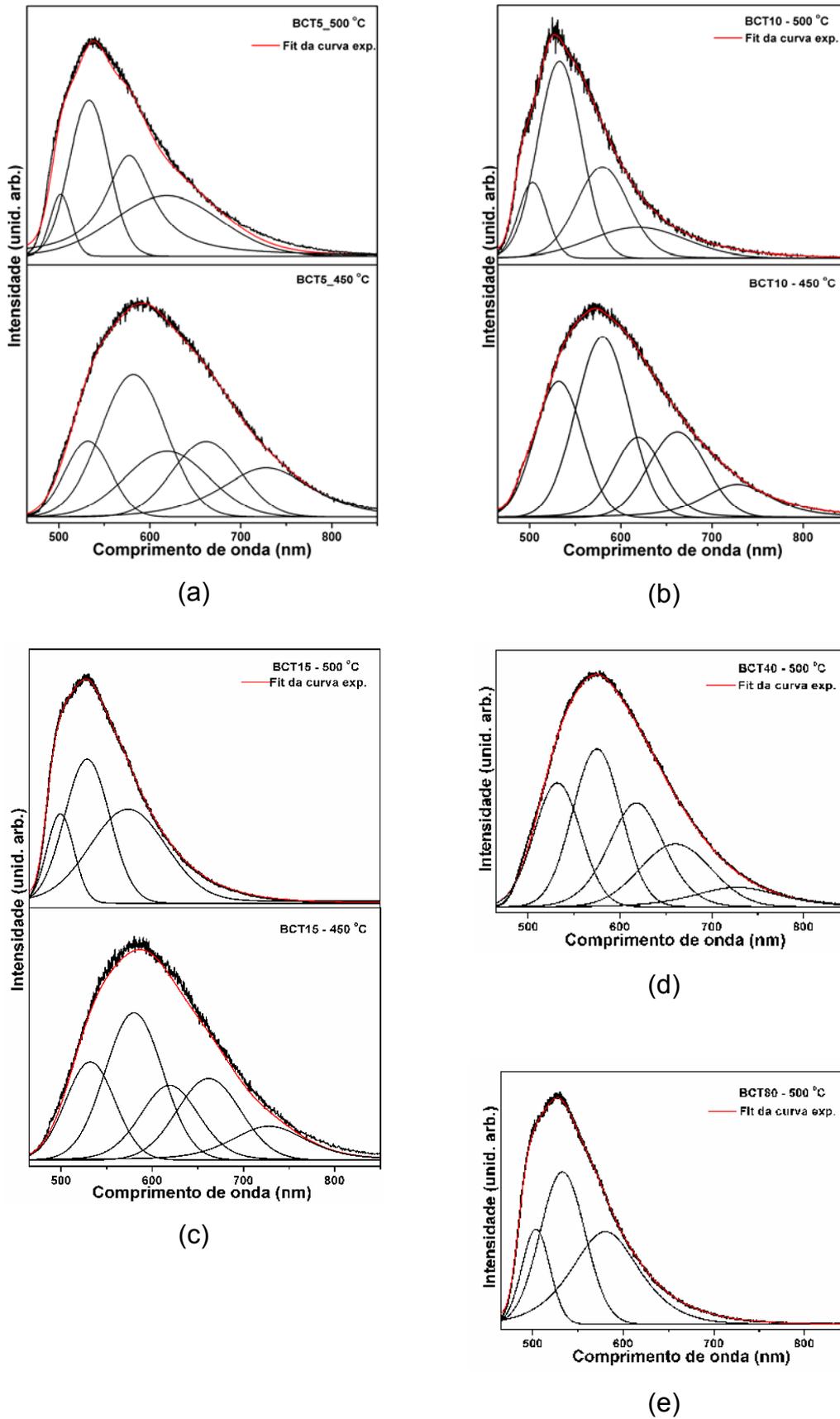


FIGURA 4.34- Decomposição das curvas de emissão fotoluminescente para: (a) BCT5; (b) BCT10; (c) BCT15; (d) BCT40 e (e) BCT80, tratados termicamente a 450 °C e 500 °C.

TABELA 4.9 - Parâmetros aproximados obtidos com a decomposição das curvas de FL, de acordo com a Figura 4.34

Amostras	T (°C)	CVD		CAM	CL	CVM	
		*504 % (a)	*532 % (a)	*580 % (a)	*619 % (a)	*662 % (a)	*728 % (a)
BCT5	450	0	12	33	19	18	17
	500	6	30	32	31	0	0
BCT10	450	0	23	34	15	18	10
	500	12	46	26	16	0	0
BCT15	450	0	19	33	18	20	11
	500	15	41	44	0	0	0
BCT40	500	0	22	30	23	17	7
BCT80	500	16	42	41	0	0	0

T = temperatura de tratamento. \* Pico máximo (nm). CVD = componente verde da FL, CAM = componente amarela da FL, CL = componente laranja e CVM componente vermelha da FL. % (a) = obtido pela divisão da área da componente da PL pela curva total da FL.

Os pós de BCT sintetizados pelo Método de Polimerização de Complexos quando desordenados apresentam uma fase inorgânica e outra orgânica. A literatura reporta que o aumento da temperatura ou o tempo do tratamento térmico promove uma diminuição da fase orgânica [54,83]. Gurgel et al. [62] reportou que a 450 °C por 12 horas de tratamento térmico a emissão fotoluminescente do BaTiO<sub>3</sub> dopado com manganês foi menor do que por 20 horas de tratamento. Portanto, os pós de BCT calcinados a 550 °C contém uma porção menor de carbonatos do que os calcinados a 450 °C. De acordo com os resultados de DRX na temperatura 550 °C ainda são verificados picos relativos a carbonatos.

De acordo com os resultados mostrados a emissão fotoluminescente a 450 °C é menor do que a 500 °C. Assim sendo não se pode atribuir a alta emissão na temperatura de 500 °C às fase de carbonatos verificadas por DRX, já que a 550 °C a emissão fotoluminescente decresce e também são identificados nos difratogramas de raios X picos relativos a carbonatos, o que é atribuído ao aumento da ordem estrutural do sistema.

Em resumo, pode-se atribuir a alta emissão fotoluminescente na temperatura de 500 °C nas composições estudadas como sendo uma propriedade intrínseca do BCT que nesta temperatura apresenta-se desordenado mais com alguma ordem estrutural no seu sistema.

#### **4.2.8.2 - Emissão fotoluminescente do BCT com comprimento de onda de excitação de 350,7 nm**

Para complementar os estudos da ordem-desordem estrutural do BCT, medidas de fotoluminescência foram realizadas no comprimento de onda de 350,7 nm para verificar se o espectro de fotoluminescência emitia no azul. Os experimentos foram realizados nos pós de  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  para as concentrações de  $x = 5$  e  $20$  % em mol, calcinados em atmosfera de ar estagnado de 400 a 600 °C em temperatura ambiente. Utilizando-se um comprimento de onda de 350,7 nm têm-se uma radiação de excitação mais energética que poderá promover os elétrons das amostras de BCT para os níveis intermediários mais próximos à banda de condução. A Figura 4.35 ilustra os espectros de emissão FL para o BCT5 (a) e BCT20 (b) excitados a 350,7 nm. Os espectros, assim como os obtidos com excitação com 488,0 nm, são típicos de uma emissão de banda larga com contribuição de 370 a 650 nm no espectro visível.

Os pós tratados termicamente a 400 e 450 °C apresentaram-se desordenados a curta e a longa distância. Os resultados de DRX não identificaram picos de difração nestas temperaturas. A espectroscopia Raman não identificou modos vibracionais nos pós calcinados a 400 e 450 °C. Confirmando que os pós tratados nestas temperaturas estão desordenados, o que indica que o titânio apresenta diferentes coordenações, ou seja,  $TiO_5$  e  $TiO_6$ .

De acordo com a Figura 4.35(a), de 400 °C para 500 °C houve um aumento crescente na emissão fotoluminescente. Para os pós de BCT20 foi verificado que quando calcinadas a 400°C e 450 °C apresentaram muito pouca FL na região do azul. Como já discutido anteriormente o material para exibir emissão fotoluminescente à temperatura ambiente é necessário que ele apresente-se desordenado, mas com alguma ordem estrutural, o que não foi verificado nestes pós. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico para 500 °C ocorre um

aumento da interação dos clusters  $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$ , o que proporcionou a maior intensidade fotoluminescente dentre as amostras investigadas.

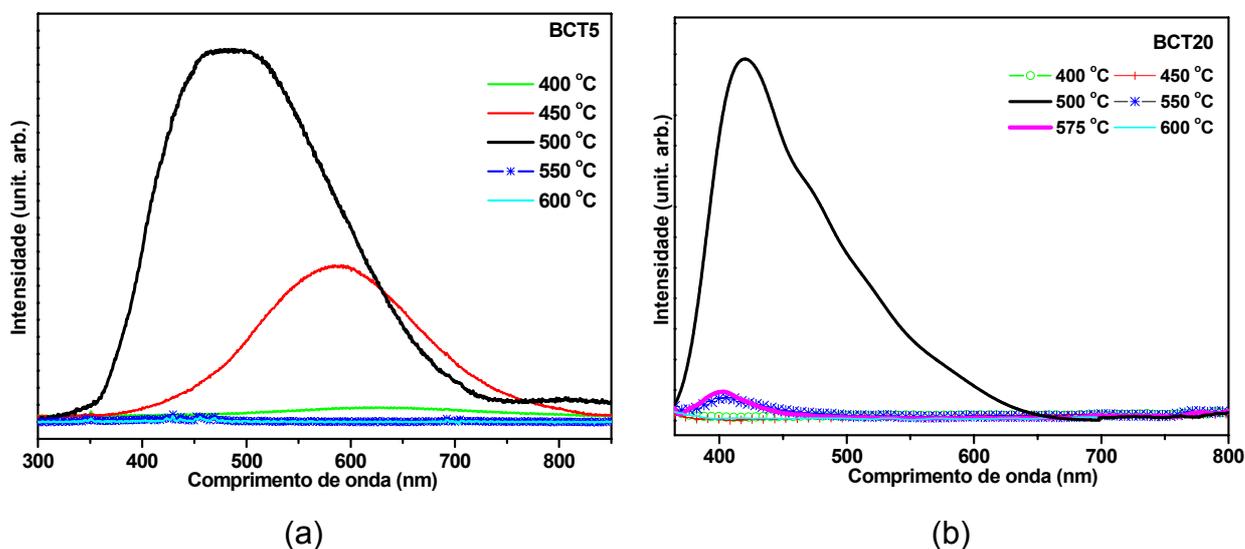


FIGURA 4.35- Espectros de FL para: (a) BCT5 e (b) BCT20 tratados termicamente de 400-600 °C, com excitação a 350,7 nm.

Nas temperaturas de calcinação de 550-600 °C os pós de BCT apresentaram um decréscimo na emissão FL quando comparada com os pós calcinados a 500 °C. Podemos atribuir este comportamento ao aumento de clusters  $\text{TiO}_6\text{-TiO}_6$ , ou seja, a estrutura destes pós está mais ordenada do que as tratadas a 500 °C. Consequentemente os pós tratados termicamente a 600 °C indicam apresentar somente clusters  $\text{TiO}_6\text{-TiO}_6$ , o que provoca a ausência da emissão fotoluminescente.

O comportamento da emissão FL obtido com comprimento de onda de excitação de 350,7 nm é semelhante em parte ao obtido quando o BCT foi excitado com comprimento de onda de 488,0 nm. Em resumo, somente é observada emissão fotoluminescente intrínseca ao material quando esse apresenta desordem estrutural. Se o material está totalmente ordenado, ele não mais apresenta emissão FL.

O pós de BCT5 e BCT20 tratados termicamente a 500 °C e excitados com laser de comprimento de onda de 350,7 nm apresentaram uma banda larga no espectro de emissão fotoluminescente. Este comportamento é atribuído a sistemas nos quais o processo de relaxação ocorre por vários modos diferentes, envolvendo estados intermediários no “gap” do material. As curvas de emissão fotoluminescente nestas condições foram decompostas em cinco componentes utilizando uma função

Gaussiana, ilustrado na Figura 4.36. Cada cor representa um conjunto de transições eletrônicas diferentes e estão relacionadas a um arranjo estrutural específico. De acordo com as decomposições realizadas os picos máximos de cada componente, a percentagem das áreas e a cor correspondente são descritas na Tabela 4.10.

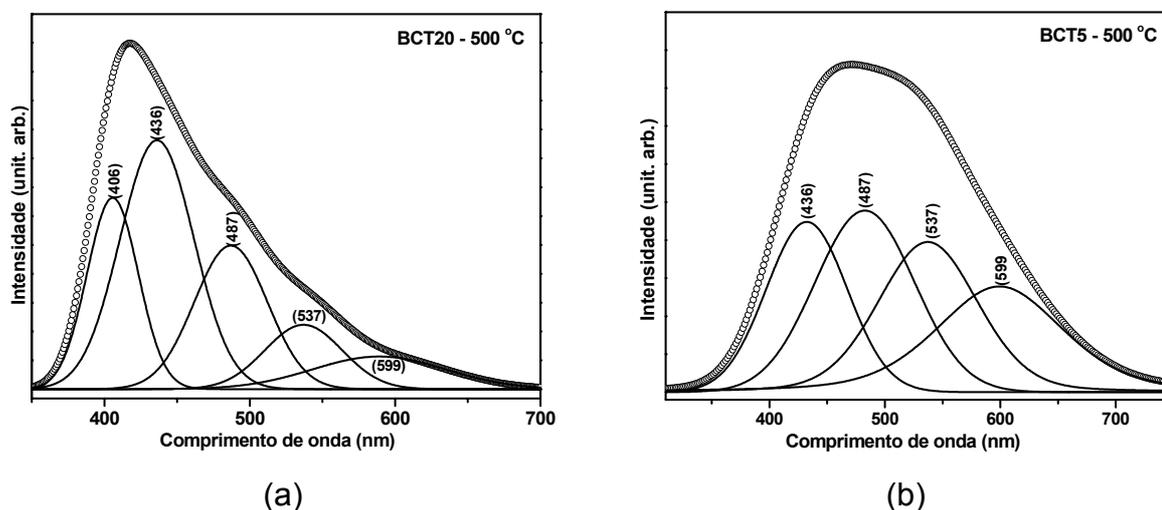


FIGURA 4.36- Decomposição das curvas de emissão FL para o BCT5 e BCT20 tratados termicamente a 500 °C.

TABELA 4.10 - Parâmetros aproximados obtidos com a decomposição das curvas de FL, de acordo com a Figura 4.36

	CVI	CVI	CA	CVD	CAM
Amostra	(406 nm)*	(436 nm)*	(487 nm)*	(537 nm)*	(599 nm)*
	% [a]				
BCT5	0	22	29	25	24
BCT20	20	38	22	10	9

\* Pico máximo (nm). CVI = componente violeta, CA = componente azul da FL, CVD = componente verde da FL, e CAM = componente amarela. % [a] = obtido pela divisão da área da componente da PL pela curva total da FL.

Antes da cristalização do BCT, a estrutura é uma mistura de clusters  $TiO_5$  e  $TiO_6$ . Quanto maior a temperatura do tratamento térmico maior é a concentração de  $TiO_6$ , e conseqüentemente, mais ordenada é a estrutura. Para temperatura de tratamento de 600 °C a estrutura é ordenada indicando que apenas clusters  $TiO_6$  estão presentes. Os pós de BCT5 e BCT20 calcinados a 500 °C apresentaram um máximo de contribuição da componente azul para a curva de

emissão FL. De acordo com a Tabela 4.10, foi verificado que existe um aumento da contribuição de regiões de menores comprimentos de onda com o aumento da concentração de 5 para 20 % mol de cálcio. Este comportamento é atribuído ao aumento da simetria que o cálcio proporciona, ou seja, um aumento na ordem a curta distância. Isto indica a permanência apenas dos estados intermediários no “gap” que estejam próximos às bandas de condução e de valência, e com isso são favorecidas as transições mais energéticas. Este resultado mostra que a FL pode ser um forte indicativo do grau de ordem-desordem estrutural e também do aumento de simetria do cristal, nesse caso, uma tendência da transição de uma estrutura tetragonal para uma cúbica.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

De acordo com o estudo realizado neste trabalho os precursores mais adequados para a síntese do titanato de bário e cálcio (BCT) pelo método de Polimerização de Complexos (MPC) são: carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ ) e carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ).

Utilizando as análises de difratometria de raios X foi verificado que a obtenção da fase ordenada de BCT é obtida na temperatura  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por um tempo mínimo de 2 horas. Foi verificado que mesmo em maiores tempos de tratamento ocorre à formação de uma fase intermediária metaestável de oxicarbonato de bário antes da formação da fase de BCT. Nos pós de BCT de 5 a 20% mol de Ca ordenados estruturalmente foram indexados somente picos de difração da fase de titanato de bário e cálcio, confirmando-se assim a formação de uma solução sólida. Nos pós com 40 % mol de cálcio foram identificados duas fases: BCT40 e  $\text{CaTiO}_3$ . Com 80 % mol de cálcio houve formação de solução sólida, entretanto foram indexados somente picos da  $\text{CaTiO}_3$ .

De acordo, com os parâmetros de rede calculados nos pós calcinados a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  não foi possível afirmar que a tetragonalidade diminui com o aumento da concentração de cálcio. Entretanto, as medidas de espectroscopia Raman indicaram uma diminuição dos picos característicos da fase tetragonal com o aumento da concentração de cálcio, indicando que este promove um aumento da simetria na rede do BCT. Em adição, análises realizadas por DSC mostraram que a área do pico endotérmico característico da transformação da fase tetragonal para cúbica diminui com o aumento de Ca na rede. Muito embora os resultados de DSC e Raman indicam uma tendência da diminuição do grau de tetragonalidade do BCT com aumento da concentração de cálcio, não houve a transformação para a fase cúbica dentro do limite de solubilidade do cálcio.

Estudos de XANES 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  $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$ . Foi apresentado que os pós de BCT5 e BCT20 tratados termicamente a 500 °C apresentam clusters  $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$  e estes, apresentaram alta emissão fotoluminescente. Assim, é atribuído a emissão fotoluminescente nos pós de BCT a presença de clusters  $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$ .

As medidas de UV-vis para o BCT5 e BCT20 desordenados apresentaram uma curva de absorção óptica exponencial e cauda. As fases ordenadas apresentaram valores de “gaps” maiores que os desordenados. Isso indica a existência de níveis intermediários de pares de defeitos elétron-buraco, correspondendo a níveis intermediários rasos e profundos, nos pós desordenados. Esses níveis intermediários são responsáveis pela banda larga de emissão fotoluminescente nos pós de titanato de bário e cálcio.

O espectro fotoluminescente emitido por pós de BCT depende da concentração de cálcio. Do estado de ordem-desordem e do comprimento de onda do laser de excitação. Os espectros de fotoluminescência apresentaram bandas largas características de titanatos desordenados. No comprimento de onda de excitação de 350,7 nm os pós de BCT5 e BCT20 apresentam emissão na região do violeta e azul. Os pós totalmente ordenados, obtidos a partir de 600 °C não apresentaram fotoluminescência em temperatura ambiente. Foi observado, que quanto maior a concentração de cálcio e maior a energia do laser excitante é observado um deslocamento do máximo de emissão para a região do azul do espectro visível.

## CAPÍTULO 6

### SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar o limite de solubilidade do cálcio na rede do  $\text{BaTiO}_3$  pelo Método de Polimerização de Complexos (MPC);
- Sintetizar filmes finos de BCT e estudar suas propriedades fotoluminescentes;
- Desenvolvimento de cálculos mecânico-quânticos para confirmar a presença dos níveis intermediários dentro do “gap”, bem como confirmar a presença dos clusters  $\text{TiO}_5$  e  $\text{TiO}_6$  em acordo com os dados já obtidos por XANES;
- Estudar o tamanho crítico de grão para cinética de crescimento–nucleação e a relação com a transição de fase de tetragonal-cúbica.

## CAPÍTULO 7

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PONTES, F. M. L. *Filmes finos de (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> para capacitores de alta densidade de memórias*. São Carlos, São Carlos, Programa de pós-graduação em Química UFSCar, 2001. Tese de doutorado, 151 p.
- [2] LEAL, SÉRGIO HENRIQUE BEZERRA DE SOUZA, *Preparação e caracterização de pós e filmes finos cerâmicos de titanato de chumbo e estrôncio obtidos por método químico*. São Carlos, Programa de pós-graduação em Química UFSCar, 2006. Tese de doutorado, 183 p.
- [3] 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<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>: Photoluminescent properties and structural disorder". *Phys. Rev. B*, **69** (12): 125115, 2004.
- [4] WANG, Z; Jiang, S.; Li, G.; Xi, M. & Li T. "Synthesis and characterization of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> nanopowders by citric acid gel method". *Ceram. Int.*, **33** (6): 1105, 2007.
- [5] PONTES, F. M.; LONGO E.; RANGEL, J. H. G.; BERNARDI, M. I.; LEITE E. R. & VARELA J. A. "Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> thin films by polymeric precursor method". *Mater. Letter.*, **43** (5-6): 249, 2000.
- [6] CIOMAGA, C.; Massimo, V.; Buscaglia, M. T.; Buscaglia, V.; Mitoseriu, L.; Stancu, A.; & Nanni P. "Preparation and characterisation of the Ba(Zr,Ti)O<sub>3</sub> ceramics with relaxor properties". *J. Euro. Ceram. Soc.*, **27** (13-15): 4061, 2007.
- [7] PONTES, F. M.; ESCOTE, M. T.; ESCUDEIRO C. C.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; CHIQUITO, A. J.; PIZANI, P. S.; & VARELA, J. A. "Characterization of BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> thin films obtained by a soft chemical spin-coating technique". *J. Appl. Phys.*, **96** (8): 4386, 2004.
- [8] HAERTLING, G. H. Ferroelectric ceramics: history and technology. *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (4) 797, 1999.
- [9] WU, Y. C. & LU, H. Y. "Crystallographic orientation relationships between hexagonal and tetragonal barium titanate". *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** (11): 3154, 2005.
- [10] YASHIMA, M.; HOSHINA, T.; ISHIMURA, D.; KOBAYASHI, S.; NAKAMURA, W.; TSURUMI, T. & WADA, S. "Size effect on the crystal structure of barium titanate nanoparticles". *J. Appl. Phys.*, **98** (1): 014313, 2005.

- [11] CALLISTER, WILLIAM D., *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução*. LTC Editora, 2000.589p.
- [12] MITSUI, T. & WESTPHAL, W. B. "Dielectric and X-Ray studies of  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$  and  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ". *Phys. Rev.* **124** (5): 1354, 1961.
- [13] ZHANG, L.; THAKUR, O. P.; FETEIRA, A.; KEITH, G. M.; MOULD, A. G.; SINCLAIR, D. C. & WEST, A. R. "Comment on the use of calcium as a dopant in X8R  $\text{BaTiO}_3$ -based ceramics". *Appl. Phys.Lett.*, **90**: 142914, 2007.
- [14] MAZON, T.; HERNANDES, A. C.; SOUZA, A. G.; MORAES, A. P. A.; AYALA, A. P.; FREIRE, P. T. C. & MENDES, J. "Structural and dielectric properties of  $\text{Nd}^{3+}$  doped  $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$  ceramics". *J. Appl. Phys.*, **97** (10): 104113, 2005.
- [15] CHEN, X. M.; WANG, I. & LI, J. "Dielectric characteristics and their field dependence of (Ba, Ca) $\text{TiO}_3$  ceramics". *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.*, **113** (2): 117, 2004.
- [16] JAYANTHI, S. & KUTTY, T. R. N. "Extended phase homogeneity and electrical properties of barium calcium titanate prepared by the wet chemical methods". *Mater. Sci. Eng. B*, **110** 202, 2004.
- [17] CHENG, XIAORONG & SHEN, MINGRONGs "Different microstructure and dielectric properties of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  ceramics and pulsed-laser-ablated films". *Mater. Res. Bull.*, **42** 1662, 2007.
- [18] DEVRIES, R. C. & ROY, R. "Phase Equilibria in the system  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{CaTiO}_3$ ". *J. Am. Ceram. Soc.*, **38** (4): 142, 1955.
- [19] TIWARI, V. S.; PANDEY, D. & GROVES, P. "The Influence of a powder processing technique on chemical homogeneity and the diffuse phase-transition behavior of  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$  ceramics". *J. Phys. D-Appl. Phys.*, **22** (6): 837, 1989.
- [20] TIWARI, V. S.; SINGH, N. & PANDEY, D. "Structure and properties of (Ba,Ca) $\text{TiO}_3$  ceramics prepared using (Ba,Ca) $\text{CO}_3$  precursors: I, Crystallographic and microstructural studies". *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (7): 1813, 1994.
- [21] TIWARI, V. S. & PANDEY, D. "Structure and Properties of (Ba,Ca) $\text{TiO}_3$  Ceramics Prepared Using (Ba,Ca) $\text{CO}_3$  Precursors .2. Diffuse Phase-Transition Behavior". *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (7): 1819, 1994.
- [22] SILVA, R. S.; ANTONELLI, E. & HERNANDES, A. C. "Síntese de pós nanométricos e sinterização de cerâmicas de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  a baixas temperaturas". *Cerâmica*, **52** 168, 2006.

- [23] ZHANG, W. W.; SHEN, Z. G. & CHEN, J. F. "Preparation and characterization of nanosized barium calcium titanate crystallites by low temperature direct synthesis". *J. Mater. Sci.*, **41** (17): 5743, 2006.
- [24] Y. H. HAN; J. B. APPLEBY & SMYTH, D. M. "Calcium as an acceptor impurity in BaTiO<sub>3</sub>". *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (2): 96, 1987.
- [25] ZHANG., X. W.; HAN, Y. H.; LAL, M. & M.SMYTH, D. "Defect chemistry of BaTiO<sub>3</sub> with additions of CaTiO<sub>3</sub>". *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (2): 100, 1987.
- [26] PECHINI, M.P., Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor 3330697 July 11 (1967).
- [27] ZANETTI, S. M., *Filmes finos de SrTiO<sub>3</sub> obtidos através de precursores poliméricos*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química UFSCar, São Carlos, 1997. Dissertação de mestrado, 111 p.
- [28] CAMARGO, E. R., *Síntese do Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>, (PMN) utilizando niobato de magnésio preparado pelo método pechini modificado*. São Carlos, Programa de Pós-graduação em Química UFSCar, 1998. Dissertação de mestrado, 72 p.
- [29] ARIMA, M.; KAKIHANA, M.; NAKAMURA, Y.; YASHIMA, M. & YOSHIMURA, M. "Polymerized complex route to barium titanate powders using barium-titanium mixed-metal citric acid complex". *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (11): 2847, 1996.
- [30] KUMAR, S.; MESSING, G. L. & WHITE, W. B. "Metal-Organic Resin Derived Barium-Titanate .1. Formation of Barium Titanium Oxycarbonate Intermediate". *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (3): 617, 1993.
- [31] KUMAR, S. & MESSING, G. L. "Metal-organic resin derived barium-titanate .2. kinetics of BaTiO<sub>3</sub> formation". *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (11): 2940, 1994.
- [32] DURÁN, P.; CAPEL, F.; TASTAJ, J. & MOURE, C. "BaTiO<sub>3</sub> Formation by Thermal Decomposition of a (Ba-Ti) Citrate Polyester Resin in Air". *J. Mater. Res.*, **16** (1): 197, 2001.
- [33] RAMAJO, L.; PARRA, R.; REBOREDO, M.; ZAGHETE, M. & CASTRO, M. "Heating rate and temperature effects on the BaTiO<sub>3</sub> formation by thermal decomposition of (Ba,Ti) organic precursors during the Pechini process". *Mater. Chem. Phys.*, **107** 110–114, 2008.
- [34] VINOTHINI, V.; SINGH, P. & BALASUBRAMANIAN, M. "Synthesis of barium titanate nanopowder using polymeric precursor method". *Ceram. Int.*, **32** (2): 99, 2006.

- [35] KAKIHANA, M. & YOSHIMURA, M. "Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method". *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72** 1427, 1999.
- [36] FIGUEIREDO, ALBERTHMEIRY TEIXEIRA DE, *Influência da Ordem-Desordem Estrutural na Fotoluminescência do CaTiO<sub>3</sub>*. São Carlos, Programa de Pós Química em Química UFSCar, 2007. Tese de doutorado, 95 p.
- [37] 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 CaTiO<sub>3</sub> lattice modifier". *Appl. Phys. Lett.*, **90** (11): 111904, 2007.
- [38] 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** (20): 203115, 2006.
- [39] KIM, Y. I.; JUNG, J. K. & RYU, K. S. "Structural study of nano BaTiO<sub>3</sub> powder by Rietveld refinement". *Mater. Res. Bull.*, **39** (7-8): 1045, 2004.
- [40] PONTES, F. M.; ARAÚJO E. B.; LEITE E. R.; EIRAS, J. A., LONGO, E.; VARELA, J. A. & PEREIRA-DA-SILVA, M. A. "Microstructure and dielectric properties of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin film produced by the polymeric precursor method". *J. Mater. Res.*, **15** (5): 1176, 2000.
- [41] 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. Mat. Opt. Electron.*, **10** 235, 2000.
- [42] DE FIGUEIREDO, A. T.; LONGO, V. M.; DE LAZARO, S.; MASTELARO, V. R.; DE VICENTE, F. S.; HERNANDES, A. C.; SIU L., MAXIMO; VARELA, A. J. & LONGO, E. "Blue-green and red photoluminescence in CaTiO<sub>3</sub>:Sm". *J. Lumines.*, **126** (2): 403, 2007.
- [43] ALBARICI, V. C., *Síntese e caracterização de pós de Li<sub>2</sub>TiSiO<sub>5</sub> e Na<sub>2</sub>TiSiO<sub>5</sub>*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química UFSCar, 2004. Dissertação de mestrado, 80 p.
- [44] ZENATTI, A., *Pigmentos e fotoluminescência de materiais cerâmicos*. São Carlos, Programa de pós-graduação da Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da EESC, IFSC e IQSC - USP, 2006. Tese de doutorado, 145 p.
- [45] G. BLASSE & B. C. GRABMAIER, *Luminescent Materials*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1994).
- [46] CANHAM, L. T. "Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers". *Appl. Phys. Lett.*, **57** (10) 1046, 1990.

[47] PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; PARIS, E. C.; RANGEL, J. H.; LEE, E. J. H.; LONGO, E.; DELEGA, P. & VARELA, J. A. "Photoluminescence of disordered ABO(3) perovskites". *Appl. Phys. Lett.*, **77** (6): 824, 2000.

[48] BOUMA, B. & BLASSE, G. "Dependence of luminescence of titanates on their crystal structure". *J. Phys. Chem. Solids*, **56** (2): 261, 1995.

[49] HAART, L. G. J.; VIRES, A. J. DE & BLASSE, G. "On the photoluminescence of semiconducting titanates applied in photoelectronical cells". *J. Solid State Chem.*, **59** 291, 1985.

[50] ALARCON, J. & BLASSE, G. "On the factors determining the titanate luminescence in solids". *Phy. Stat. Sol.*, **78** (55): 627, 1993.

[51] 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. Euro. Ceram. Soc.*, **25**: 2337, 2005.

[52] 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** (12): 2904, 2006.

[53] ORHAN, E.; VARELA, J. A.; ZENATTI, A.; GURGEL, M. F. C.; PONTES, F. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; BELTRAN, A. & ANDRES, J. "Room-temperature photoluminescence of BaTiO<sub>3</sub>: Joint experimental and theoretical study". *Phys. Rev. B*, **71** (8): 085113, 2005.

[54] PONTES, F. M.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; LEE, E. J. H.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; CAMPOS, C. E. M.; LANCIOTTI, F.; MASTELARO, V. & PINHEIRO, C. D. "Photoluminescence at room temperature in amorphous SrTiO<sub>3</sub> thin films obtained by chemical solution deposition". *Mater. Chem. Phys.*, **77** (2): 598, 2003.

[55] 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)O-3 thin films". *Acta Materialia*, **55** 6416, 2007.

[56] 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 BaWO<sub>4</sub> powder". *Journal of Luminescence*, 126 (2): 741, 2007.

[57] 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 BaWO<sub>4</sub> and PbWO<sub>4</sub> thin films prepared by a chemical route". *J. Euro. Ceram. Soc.*, **23** (16): 3001, 2003.

- [58] MARQUES, A. P. A.; DE MELO, D. M. A.; LONGO, E.; PASKOCIMAS, C. A.; PIZANI, P. S. & LEITE, E. R. "Photoluminescence properties of BaMoO<sub>4</sub> amorphous thin films". *J. Solid State Chem.*, **178** (7): 2346, 2005.
- [59] MARQUES, A. P. D.; DE MELO, D. M. A.; PASKOCIMAS, C. A.; PIZANI, P. S.; JOYA, M. R.; LEITE, E. R. & LONGO, E. "Photoluminescent BaMoO<sub>4</sub> nanopowders prepared by complex polymerization method (CPM)". *J. Solid State Chem.*, **179** (3): 671, 2006.
- [60] 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<sup>3+</sup> Doped in BaMoO<sub>4</sub>". *J. Fluoresc.*, **18**: 239, 2008.
- [61] 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 SrZrO<sub>3</sub> powders". *Appl. Phys. Lett.*, **90** (9): 091906, 2007.
- [62] GURGEL, M. F. C.; ESPINOSA, J. W. M.; CAMPOS, A. B.; ROSA, I. L. V.; JOYA, M. R.; SOUZA, A. G.; ZAGHETE, M. A.; PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Photoluminescence of crystalline and disordered BTO : Mn powder: Experimental and theoretical modeling". *J. Lumines.*, **126** (2): 771, 2007.
- [63] ZHANG, W. F.; YIN, Z. & ZHANG, M. S. "Study of photoluminescence and electronic states in nanophase strontiumtitanate". *Appl Phys A*, **70**: 93, 2000.
- [64] PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; DE LAZARO, S. R.; MAGNANI, R.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M. & LANCIOTTI, F. "Theoretical and experimental study on the photoluminescence in BaTiO<sub>3</sub> amorphous thin films prepared by the chemical route". *J Lumin*, **104**: 175, 2003.
- [65] LIMA, R. C.; PARIS, E. C.; LEITE, E. R.; ESPINOSA, J. W. M.; SOUZA, A. G. & LONGO, E. "Structural Order–Disorder Transformations Monitored by X-ray Diffraction and Photoluminescence". *J. Chem. Educ.*, **84** (5): 814, 2007.
- [66] PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; MAGNANI, R.; VARELA, J. A.; PIZANNI, P. S.; BOSCHI, T. M. & LANCIOTTI, F. "The role of defect states in the creation of photoluminescence in SrTiO<sub>3</sub>". *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.*, **77** (1): 81, 2003.
- [67] SOLEDADE, L. E. B.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; LANCIOTTI, F.; CAMPOS, C. E. M.; PIZANI, P. S. & VARELA, J. A. "Room-temperature photoluminescence in amorphous SrTiO<sub>3</sub> - the influence of acceptor-type dopants". *Appl Phys A-Mater Sci Process*, **75** 629, 2002.

- [68] LEITE, E. R.; PARIS, E. C.; PONTES, F. M.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E.; SENSATO, F.; PINHEIRO, C. D.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; CAMPOS, C. E. M. & LANCIOTTI, F. "The origin of photoluminescence in amorphous lead titanate". *J. Mater. Sci.*, **38** 1175, 2003.
- [69] WOOD, D. L. & TAUC, J.s "Weak absorption tails in amorphous semiconductors". *Phys. Rev. B*, **5** (8): 3144, 1972.
- [70] ORHAN, E.; ALBARICI, V. C.; ESCOTE, M. T.; MACHADO, M. A. C.; PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; SAMBRANO, J. R.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "A DFT rationalization of the room temperature photoluminescence of  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ ". *Chem. Phys. Lett.*, **398** (4-6): 330, 2004.
- [71] 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  $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  thin films". *Chem. Phys.*, **316** 260, 2005.
- [72] ANDRES, J. & BELTRAN, A., Química teórica y computacional, Cap. 4
- [73] KELLENDONK, F. & BLASSE, G.s "Luminescence and Energy-Transfer in  $\text{EuAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ ". *J. Chem. Phys.*, **75** 561, 1981.
- [74] ASOKAN, K.; JAN, J. C.; CHIOU, J. W.; PONG, W. F.; TSAI, M. H.; CHANG, Y. K.; CHEN, Y. Y.; HSIEH, H. H.; LIN, H. J.; YANG, Y. W.; LAI, L. J. & LIN, I. N. "The electronic structure of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  probed by X-ray absorption spectroscopy". *J. Solid State Chem.*, **177** (8): 2639, 2004.
- [75] FARGES, F.; BROWN, G. E. & REHR, J. J. "Ti K-edge XANES studies of Ti coordination and disorder in oxide compounds: Comparison between theory and experiment". *Phys. Rev. B*, **56** (4): 1809, 1997.
- [76] 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. *J. Appl. Phys.* **104** 023515, 2008.
- [77] LEONELLI, R. & BREBNER, J. L. "Time-Resolved Spectroscopy of the Visible Emission Band in Strontium-Titanate". *Phys Rev B*, **33** 8649, 1986.
- [78] PAIVA-SANTOS, C. O., *Aplicações do método de Rietveld-2000*. Araraquara, Instituto de Química Araraquara, 2000. Tese de livre docência.
- [79] DING, T.; ZHENG, W. T.; TIAN, H. W.; ZANG, J. F.; ZHAO, Z. D.; YU, S. S.; LI, X. T.; MENG, F. L.; WANG, Y. M. & KONG, X. G. "Temperature-dependent photoluminescence in  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ". *Solid State Commun.*, **132** (12): 815, 2004.

- [80] RAJENDRAN, M. & RAO, M. S. "Formation of BaTiO<sub>3</sub> from Citrate Precursor". *J. Solid State Chem.*, **113** (2): 239, 1994.
- [81] YASODHAI, S.; SIVAKUMAR, T. & GOVINDARAJAN, S. "Preparation, characterisation and thermal reactivity of transition metal complexes of hydrazine with citric acid". *Thermochim. Acta*, **338** (1-2): 57, 1999.
- [82] FANG, T. T. & TSAY, J. D. "Effect of pH on the chemistry of the barium titanium citrate gel and its thermal decomposition behavior". *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** (11): 2475, 2001.
- [83] DURAN, P.; GUTIERREZ, D.; TARTAJ, J.; BANARES, M. A. & MOURE, C. "On the formation of an oxycarbonate intermediate phase in the synthesis of BaTO<sub>3</sub> from (Ba,Ti)-polymeric organic precursors". *J. Euro. Ceram. Soc.*, **22** (6): 797, 2002.
- [84] KAKIHANA, M.; ARIMA, M.; NAKAMURA, Y.; YASHIMA, M. & YOSHIMURA, M. "Spectroscopic characterization of precursors used in the Pechini-type polymerizable complex processing of barium titanate". *Chem. Mat.*, **11** (2): 438, 1999.
- [85] FANG, Z.; ASSAAOUDI, H.; GUTHRIE, R. I. L.; KOZINSKI, J. A. & BUTLER, I. S. "Continuous synthesis of tin and indium oxide nanoparticles in sub- and supercritical water". *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** (8): 2367, 2007.
- [86] ZAMPIERI, M., *Análise teórico-experimental dos complexos de citratos precursores para a síntese química de compostos do tipo ABO<sub>3</sub> pela rota de Pechini modificada*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química UFSCar, São Carlos, 2002. Dissertação de mestrado.
- [87] GABLENZ, S.; ABICHT, H. P.; PIPPEL, E.; LICHTENBERGER, O. & WOLTERS DORF, J. "New evidence for an oxycarbonate phase as an intermediate step in BaTiO<sub>3</sub> preparation". *J. Euro. Ceram. Soc.*, **20** (8): 1053, 2000.
- [88] DURAN, P.; CAPEL, F.; TARTAJ, J.; GUTIERREZ, D. & MOURE, C. "Heating-rate effect on the BaTiO<sub>3</sub> formation by thermal decomposition of metal citrate polymeric precursors". *Solid State Ion.*, **141** 529, 2001.
- [89] CHO, W. S. "Structural evolution and characterization of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles synthesized from polymeric precursor". *J. Phys. Chem. Solids*, **59** (5): 659, 1998.
- [90] CHEN, J. C. & CHEN, C. Y. "Growth of Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> single-crystal fibers by a laser heated pedestal method". *J. Cryst. Growth*, **236** (4): 640, 2002.
- [91] DENG, X. Y.; WANG, X. H.; WEN, H.; KANG, A. G.; GUI, Z. L. & LI, L. T. "Phase transitions in nanocrystalline barium titanate ceramics prepared by spark plasma sintering". *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** 1059, 2006.
- [92] PERRY, C. H. & HALL, D. B. "Temperature dependence of the Raman spectrum of BaTiO<sub>3</sub>". *Phys. Rev. Lett.*, **15** (17): 700, 1965.

- [93] FREIRE, J. D. & KATIYAR, R. S. "Lattice dynamics of crystals with tetragonal BaTiO<sub>3</sub> structure". *Phys. Rev. B*, **37** (4): 2074, 1988.
- [94] CHANG, M. C. & YU, S. C. "Raman study for (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> and Ba(Ti<sub>1-y</sub>Ca<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> crystalline ceramics". *J. Mater. Sci. Lett.*, **19** (15): 1323, 2000.
- [95] ZHENG, H.; REANEY, I. M.; DE GYORGYFALVA, GDCC; UBIC, R.; YARWOOD, J.; SEABRA, M. P. & FERREIRA, V. M. "Raman spectroscopy of CaTiO<sub>3</sub>-based perovskite solid solutions". *J. Mater. Res.*, **19** (2): 488, 2004.
- [96] VÖLTTZKE, H. & ABICHT, H-P. "Investigations related to the incorporation of Ca<sup>2+</sup> ions into the BaTiO<sub>3</sub>". *J. Mater. Sci.*, **30** 4896, 1995.
- [97] SUZUKI, K. & KIJIMA, K. "Phase transformation of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles synthesized by RF-plasma CVD". *J. Alloys Compds*, **419** (1-2): 234, 2006.
- [98] TAKEUCHI, T.; TABUCHI, M.; ADO, K.; HONJO, K.; NAKAMURA, O.; KAGEYAMA, H.; SUYAMA, Y.; OHTORI, N. & NAGASAWA, M. "Grain size dependence of dielectric properties of ultrafine BaTiO<sub>3</sub> prepared by a sol-crystal method". *J. Mater. Sci.*, **32** (15): 4053, 1997.
- [99] BAETEN, F.; DERKS, B.; COPPENS, W. & VAN KLEEF, E. "Barium titanate characterization by differential scanning calorimetry". *J. Euro. Ceram. Soc.*, **26** (4-5): 589, 2006.
- [100] UOZUMI, T.; OKADA, K.; KOTANI, A.; DURMEYER, O.; KAPPLER, J. P.; BEAUREPAIRE, E. & PARLEBAS, J. C. "Experimental and Theoretical Investigation of the Pre-Peaks at the Ti K-Edge Absorption-Spectra in TiO<sub>2</sub>". *Euro. Lett.*, **18** (1): 85, 1992.
- [101] ASOKAN, K.; JAN, J. C.; CHIOU, J. W.; PONG, W. F.; TSAI, M. H.; SHIH, H. L.; CHEN, H. Y.; HSUEH, H. C.; CHUANG, C. C.; CHANG, Y. K.; CHEN, Y. Y. & LIN, I. N. "Electronic structures of Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> studied by x-ray absorption spectroscopy and theoretical calculation". *J. Phys.-Condes. Matter*, **13** (48): 11087, 2001.
- [102] JASTRABIK, L.; KAPPAN, S. E.; TREPANOV, V. A.; KUDYK, I. B. & PANKRATH, R. "Luminescence of Ba<sub>0.77</sub>Ca<sub>0.23</sub>TiO<sub>3</sub>: Cr". *J. Lumines.*, **102** 657, 2003.