

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

ORDEM-DESORDEM: UMA AVALIAÇÃO ESTRUTURAL DO
Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃

Laécio Santos Cavalcante*

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

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo

* Bolsista CAPES

São Carlos – SP

2009

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

C376od

Cavalcante, Laécio Santos.

Ordem-desordem : uma avaliação estrutural do $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ / Laécio Santos Cavalcante. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

132 f.

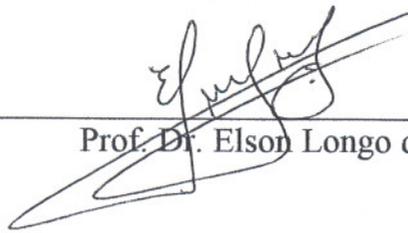
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Química inorgânica. 2. Ordem-desordem estrutural. 3. Titanato zirconato de bário. 4. Caracterização espectroscópica. 5. Clusters. 6. Fotoluminescência. I. Título.

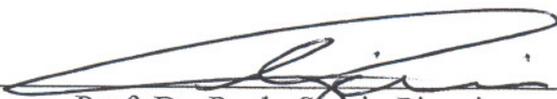
CDD: 546 (20^a)

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

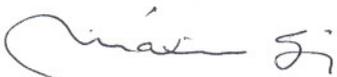
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato **Laécio Santos Cavalcante** realizada em 07 de agosto de 2009:*



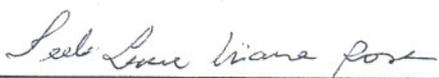
Prof. Dr. Elson Longo da Silva



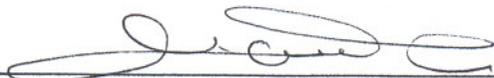
Prof. Dr. Paulo Sergio Pizani



Prof. Dr. Máximo Siu Li



Profa. Dra. Ieda Lucia Viana Rosa



Prof. Dr. Mario Cilense

Dedicado à minha família: Ana Cláudia Alves Cavalcante, Milena Alves Cavalcante, Lívio Santos Cavalcante, Luciano Santos Cavalcante, Leanor Maria dos Santos Cavalcante e Antônio Pereira Cavalcante Filho.

Sumário

Agradecimentos	vii
Publicações	ix
Resumo	xv
Abstract	xvii
Lista de Figuras	xix
Lista de Tabelas	xxiv
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações iniciais	1
1.2 Objetivos	8
2 REVISÃO DA LITERATURA	9
2.1 Propriedades dielétricas e ópticas do BaTiO ₃	9
2.2 Propriedades dielétricas e ópticas do Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃	10
2.3 Propriedades dielétricas e ópticas do BaZrO ₃	12
3 MATERIAIS E MÉTODOS	13
3.1 Reagentes, método de síntese utilizado e técnicas de caracterização	13
3.2 Preparação do citrato de titânio	15
3.3 Preparação do citrato de zircônio	17
3.4 Preparação das resinas poliméricas	18
3.5 Obtenção dos pós para verificar a formação das fases cristalinas	20
3.6 Técnicas de caracterização dos pós cerâmicos de Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃	22
3.6.1 Análise termogravimétrica	22
3.6.2 Análise termogravimétrica diferencial	23
3.6.3 Difração de raios-X	23
3.6.4 Espectroscopia Raman	23

3.6.5	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	24
3.6.6	Espectroscopia por absorção de raios-X	24
3.6.7	Espectroscopia óptica na região do ultravioleta-visível	26
3.6.8	Espectroscopia de fotoluminescência	27
3.6.9	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1	Caracterização dos pós cerâmicos	29
4.1.1	Citrato de titânio calcinado	29
4.1.2	Citrato de zircônio calcinado	30
4.2	Análise termogravimétrica e termogravimétrica diferencial	31
4.3	Difração de raios-X: A ordem estrutural a longa distância	33
4.4	Espectroscopia Raman: A ordem estrutural a curta distância	44
4.5	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho: Estiramento da ligação metal-oxigênio	49
4.6	Espectroscopia de absorção de raios-X: Estrutura local de coordenação dos clusters (Ti e Zr)	53
4.6.1	Análise por XANES: Coordenação local dos clusters	57
4.6.2	Análise por EXAFS: Esferas de coordenação dos clusters	70
4.7	Elétrons com spins desemparelhados: Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica	79
4.8	Espectroscopia óptica na região do ultravioleta-visível: Gap óptico direto e indireto	82
4.8.1	Cálculo do “gap” óptico de energia: Equação de Wood e Tauc	84
4.9	Fotoluminescência: Espectros de emissão	91
4.10	Modelos reportados para explicar a fotoluminescência de banda larga	95
4.10.1	Super-células modeladas com ordem e ordem-desordem estrutural para os sistemas $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$	97
4.10.2	Modelos baseados na quebra de simetria entre os clusters utilizados para explicar a fotoluminescência de banda larga para o BaTiO_3 , $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x = 0,25$; $0,50$ e $0,75$) e BaZrO_3	100
5	CONCLUSÕES	109
5.0.3	Sugestões para trabalhos futuros	112
	Referências Bibliográficas	113

Agradecimentos

Ao Deus todo poderoso pelo dom da vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Elson Longo, por toda a confiança neste trabalho, amizade, dedicação e discussões abertas em todos os campos da ciência.

A minha esposa Ana Cláudia Alves Cavalcante por toda sua paciência durante este período do doutorado e a minha filha Milena Alves Cavalcante por todo seu carinho.

Aos meus pais Antônio Pereira Cavalcante Filho e Leonor Maria dos Santos Cavalcante pelo apoio em todos os dias e meus irmãos Lívio Santos Cavalcante e Luciano Santos Cavalcante pelos momentos de alegria.

Em especial aos Profs. Dr. Fenelon Martino Pontes e Alexandre Zirpoli Simões pela grande ajuda na pesquisa dos materiais cerâmicos que tenho investigado durante todos estes anos.

Aos parceiros de pesquisa da Índia, China e Espanha: Dr. Tanmaya Badapanda, Prof. Dr. Sanjeb Kumar Rout, Prof. Dr. S. Panighisi, Dr. Shibing Ni, Prof. Dr. Deyan He e Prof. Dr. Juan Andrés.

À Universidade Federal de São Carlos e ao Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos (CMDMC) - Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) meu especial agradecimento, local onde foi realizado este trabalho.

Aos colegas do LIEC: Dra. Cris Vila, Prof. Dr. Adeilton, M.Sc. Júlio

César Sczancoski, Prof. Dr. Presley, M.Sc. Kírian, Dra. Fabiana, M.Sc. Diogo Volanti, M.Sc. Marcelo Motta, M.Sc. Marco Aurélio, Dr. Francisco Moura, Carolina Tamura, Rafael Erlo, Dr. Marcelo Zampieri, Prof. Dr. Mário Godinho, Dr. Marcos Anicete, M.Sc. Ana Paula, Márcia Valéria, Prof. Dr. Poty Lucena, M.Sc. Francini Picon, Prof. Dr. Iêdo (Dicas de LaTeX), Dra. Elaine Paris, Micheli, Dra. Ana Paula Marques, M.Sc. Rafael Silva, M.Sc. Ricardo Henrique, Luiz, Alexandre, Dra. Valéria Longo, Dra. Tânia, M.Sc. Mário Lúcio, Dr. Eduardo Lee, Dra. Rosana, Dra. Rosiana, M.Sc. Tatiane, Prof. Dra. Renata Lima, Dra. Viviane, Dr. Giovane, Prof. Dra. Márcia Escote, M.Sc. Elídia, Dra. Adaiane, Dr. Flávio, Dra. Graziela, Prof. Dra. Emanuelle Orhan, Prof. Dr. Sérgio Leal, Dra. Cauê, Dr. Fernando e outros.

Aos editores dos seguintes periódicos internacionais: Applied Physics Letters, Applied Surface Science, Chemical Engineering Journal, Chemistry Letters, Crystal Growth & Design, Journal of Alloys and Compounds, Journal of Applied Physics, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers, Journal of Nanoparticle Research, Journal of Non-Crystalline Solids, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Journal of Sol-Gel Science and Technology, Materials Chemistry and Physics, Materials Letters, Nuclear Instruments and Methods Section B: Beam Interaction with Materials and Atoms Nuclear, Optical Materials, Physica Status Solid A - Applied Research, Physica Status Solidi - Rapid Research Letters, Sensor and Actuator B: Chemical e Solid State Sciences pela confiança depositada em mim como revisor dos seus artigos científicos.

Aos técnicos e secretaria do LIEC: Madalena, Dani, Rorivaldo, Isma e João pela grande ajuda.

Aos aos amigos do Mocambinho-Teresina-PI: Paulinho, Dudu, Bernado Jr, Filipe Augusto, Antônio José, Eufrásio, Osmar, Jackson, Walmir Jr, Thiago, Klaus, Jedel, Afonsinho, Marcinho, Roberto, Clécio, Marlos e outros.

A CAPES, por ter me concedido a bolsa de estudos.

Publicações

- M. Anicete-Santos, **L.S. Cavalcante**, E. Orhan, E.C. Paris, L.G.P. Simões, M.R. Joya, I.L.V. Rosa, P.R. de Lucena, M.R.M.C. Santos, L.S. Santos-Júnior, P.S. Pizani, E.R. Leite, J.A. Varela, E. Longo, “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 (2005) 260–266.
- I.A. Souza, A.Z. Simões, S. Cava, **L.S. Cavalcante**, M. Cilense, E. Longo, J.A. Varela, “Ferroelectric and dielectric properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.80}\text{Sn}_{0.20}\text{O}_3$ thin films grown by the soft chemical method” *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 2972–2976.
- **L.S. Cavalcante**, A.Z. Simões, L.P.S. Santos, M.R.M. Santos, E. Longo, J.A. Varela, “Dielectric properties of $\text{Ca}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ thin films prepared by chemical solution deposition” *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 3739–3743.
- **L.S. Cavalcante**, A.Z. Simões, J.C. Sczancoski, V.M. Longo, R. Erlo, M.T. Escote, E. Longo, J.A. Varela, “ SrZrO_3 powders obtained by chemical method: Synthesis, characterization and optical absorption behaviour” *Solid State Sci.* 9 (2007) 1020–1027.
- L.G.A. Marques, **L.S. Cavalcante**, A.Z. Simões, F.M. Pontes, L.S. Santos-Júnior, M.R.M.C. Santos, I.L.V. Rosa, J.A. Varela, E. Longo, “Temperature dependence of dielectric properties for $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ thin films obtained from the soft chemical method” *Mater. Chem. Phys.* 105 (2007) 293–297.
- **L.S. Cavalcante**, M. Anicete-Santos, F.M. Pontes, I.A. Souza, L.P.S. Santos, I.L.V. Rosa, M.R.M.C. Santos, L.S. Santos-Júnior, E.R. Leite, E. Longo, “Effect of annealing time on morphological characteristics of $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films” *J. Alloys Compd.* 437 (2007) 269–273.
- D. Keyson, D.P. Volanti, **L.S. Cavalcante**, A.Z. Simões, I.A. Souza, J.S. Vasconcelos, J.A. Varela, E. Longo, “Domestic microwave oven adapted for fast heat

treatment of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Ti}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{O}_3$ powders” *J. Mater. Process. Technol.* 189 (2007) 316–319.

- A.Z. Simões, C.S. Riccardi, **L.S. Cavalcante**, E. Longo, J.A. Varela, B. Mizaikoff, “Impact of oxygen atmosphere on piezoelectric properties of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ thin films” *Acta Mater.* 9 (2007) 1020–1027.
- **L.S. Cavalcante**, M.F.C. Gurgel, A.Z. Simões, E. Longo, J.A. Varela, M.R. Joya, P.S. Pizani, “Intense visible photoluminescence in $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ thin films” *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 011901-011903.
- A.Z. Simões, C.S. Riccardi, M.A. Ramírez, **L.S. Cavalcante**, E. Longo, J.A. Varela, “Synthesis and characterization of $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ thin films annealed by microwave and conventional furnaces” *Solid State Sci.* 9 (2007) 756-760.
- V.M. Longo, E. Orhan, **L.S. Cavalcante**, S.L. Porto, J.W.M. Espinosa, J.A. Varela, E. Longo, “Understanding the origin of photoluminescence in disordered $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{WO}_4$: An experimental and first-principles study” *Chem. Phys.* 334 (2007) 180–188.
- A.Z. Simões, C.S. Riccardi, **L.S. Cavalcante**, E. Longo, J. A. Varela, B. Mizaikoff, D.W. Hess, “Ferroelectric fatigue endurance of $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films explained in terms of X-ray photoelectron spectroscopy” *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 084112–084117.
- **L.S. Cavalcante**, M.F.C. Gurgel, E.C. Paris, A.Z. Simões, M.R. Joya, J.A. Varela, P.S. Pizani, E. Longo, “Combined experimental and theoretical investigations of the photoluminescent behavior of $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ thin films” *Acta Mater.* 55 (2007) 6416–6126.
- A.Z. Simões, C.S. Riccardi, **L.S. Cavalcante**, C.S. Riccardi, E. Longo, J. A. Varela, “Ferroelectric characteristics of BiFeO_3 thin films prepared via a simple chemical solution deposition” *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 074108–0741013.
- A.Z. Simões, **L.S. Cavalcante**, E. Longo, J. A. Varela, C.S. Riccardi, B. Mizaikoff, “Nature of defects for bismuth layered thin films grown on Pt electrodes” *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 082910–082912.
- V.M. Longo, **L.S. Cavalcante**, A.T. de Figueiredo, L. P.S. Santos, E. Longo, J.A. Varela, J.R. Sambrano, C. A. Paskocimas, F.S. De Vicente, A.C. Hernandez “Nature of defects for bismuth layered thin films grown on Pt electrodes” *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 091906–091908.

- D.P. Volanti, **L.S. Cavalcante**, E.C. Paris, A.Z. Simões, D. Keyson, V.M. Longo, A.T. de Figueiredo, E. Longo, J.A. Varela, F.S. De Vicente, A.C. Hernandez, “Photoluminescent behavior of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ powders explained by means of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ phase” *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 261913–261915.
- A.Z. Simões, **L.S. Cavalcante**, C.S. Riccardi, J.A. Varela, E. Longo, “Ferroelectric and dielectric behaviour of $\text{Bi}_{0.92}\text{La}_{0.08}\text{FeO}_3$ multiferroic thin films prepared by soft chemistry route” *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 44 (2007) 269–273.
- A.H. Gonzalez, A.Z. Simões, **L.S. Cavalcante**, E. Longo, C.S. Riccardi, J.A. Varela, “Soft chemical deposition of BiFeO_3 multiferroic thin films” *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 052906–052908.
- **L.S. Cavalcante**, V.S. Marques, J.C. Sczancoski, M.T. Escote, M.R. Joya, J.A. Varela, M.R.M.C. Santos, P.S. Pizani, E. Longo, “Synthesis, structural refinement and optical behavior of CaTiO_3 powders: A comparative study of processing in different furnaces” *Chem. Eng. J.* 43 (2008) 299–307.
- D. Keyson, D.P. Volanti, **L.S. Cavalcante**, A.Z. Simões, J.A. Varela, E. Longo, “CuO urchin-nanostructures synthesized from a domestic hydrothermal microwave method” *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 771–775.
- **L.S. Cavalcante**, A.Z. Simões, M.O. Orlandi, M.R.M.C. Santos, J.A. Varela, E. Longo, “Dependence of annealing time on structural and morphological properties of $\text{Ca}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ thin films” *J. Alloys Compd.* 453 (2008) 386–391.
- V.M. Longo, **L.S. Cavalcante**, R. Erlo, V.R. Mastelaro, A.T. de Figueiredo, J.R. Sambrano, S. de Lázaro, A.Z. Freitas, L. Gomes, N.D. Vieira Jr., J.A. Varela, E. Longo, “Strong violet-blue light photoluminescence emission at room temperature in SrZrO_3 : Joint experimental and theoretical study” *Acta Mater.* 56 (2008) 2191–2202.
- **L.S. Cavalcante**, M. Anicete-Santos, J.C. Sczancoski, L.G.P. Simões, M.R.M.C. Santos, J.A. Varela, P.S. Pizani, E. Longo, “Intense and broad photoluminescence at room temperature in structurally disordered $\text{Ba}[\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}]\text{O}_3$ powders: An experimental/theoretical correlation” *J. Phys. Chem. Solids.* 69 (2008) 1782–1789.
- V.S. Marques, **L.S. Cavalcante**, J.C. Sczancoski, D.P. Volanti, J.W.M. Espinosa, M.R. Joya, M.R.M.C. Santos, P.S. Pizani, J.A. Varela, E. Longo, “Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of CaTiO_3 powders” *Solid State Sci.* 10 (2008) 1056–1061.

- **L.S. Cavalcante**, J.C. Sczancoski, V.M. Longo, F.S. De Vicente, J.R. Sambrano, A.T. de Figueiredo, C.J. Dalmaschio, M. Siu Li, J.A. Varela, E. Longo, “Intense violet-blue photoluminescence in BaZrO₃ powders: A theoretical and experimental investigation of structural order-disorder” *Opt. Commun.* 281 (2008) 3715–3720.
- J.C. Sczancoski, **L.S. Cavalcante**, M.R. Joya, J.A. Varela, P.S. Pizani, E. Longo, “SrMoO₄ powders processed in microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization and optical properties” *Chem. Eng. J.* 140 (2008) 632–637.
- A.Z. Simões, R.F. Pianno, C.S. Riccardi, **L.S. Cavalcante**, E. Longo, J.A. Varela, “Dielectric properties of pure and lanthanum modified bismuth titanate thin films” *J. Alloys Compd.* 454 (2008) 66–71.
- D.P. Volanti, D. Keyson, **L.S. Cavalcante**, A.Z. Simões, M.R. Joya, E. Longo, J.A. Varela, P.S. Pizani, A.G. Souza, “Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave” *J. Alloys Compd.* 459 (2008) 537–542.
- **L.S. Cavalcante**, V.M. Longo, M. Zampieri, J.W.M. Espinosa, P.S. Pizani, J.R. Sambrano, J.A. Varela, E. Longo, M.L. Simões, C.A. Paskocimas, “Experimental and theoretical correlation of very intense visible green photoluminescence in BaZrO₃ powders” *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 063527–063535.
- F. Moura, A.Z. Simões, **L.S. Cavalcante**, M. Zampieri, J.A. Varela, E. Longo, M.A. Zaghete, “Strain and vacancy cluster behavior of vanadium and tungsten-doped Ba[Zr_{0.10}Ti_{0.90}]O₃ ceramics” *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 032905–032907.
- A.Z. Simões, C.S. Riccardi, **L.S. Cavalcante**, A.H.M. Gonzalez, E. Longo, J.A. Varela, “Size effects of polycrystalline lanthanum modified Bi₄Ti₃O₁₂ thin films” *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 158–167.
- **L.S. Cavalcante**, J.C. Sczancoski, V.C. Albarici, J.M.E. Matos, J.A. Varela, E. Longo, “Synthesis, characterization, structural refinement and optical absorption behavior of PbWO₄ powders” *Mater. Sci. Eng. B.* 150 (2008) 18–25.
- **L.S. Cavalcante**, J.C. Sczancoski, R.L. Tranquilin, M.R. Joya, P.S. Pizani, J.A. Varela, E. Longo, “BaMoO₄ powders processed in domestic microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization and photoluminescence at room temperature” *J. Phys. Chem. Solids.* 69 (2008) 2674–2680.

- N.L. Amsei Júnior, A.Z. Simões, **L.S. Cavalcante**, F. Moura, E. Longo, J.A. Varela, “SrBi₂(Ta_{0.5}Nb_{0.5})₂O₉:W thin films obtained by chemical solution deposition: Morphological and ferroelectric characteristics” *J. Alloys Compd.* 461 (2008) 326–330.
- **L.S. Cavalcante**, A.Z. Simões, J.W.M. Espinosa, L.P.S. Santos, E. Longo, J.A. Varela, P.S. Pizani, “Study of structural evolution and photoluminescent properties at room temperature of Ca(Zr,Ti)O₃ powders” *J. Alloys Compd.* 464 (2008) 340–346.
- F. Moura, A.Z. Simões, **L.S. Cavalcante**, M.A. Zaguete, J.A. Varela, E. Longo, “Ferroelectric and dielectric properties of vanadium-doped Ba(Ti_{0.90}Zr_{0.10})O₃ ceramics” *J. Alloys Compd.* 464 (2008) 340–346.
- K.P. Lopes, **L.S. Cavalcante**, A.Z. Simões, R.F. Gonçalves, M.T. Escote, J.A. Varela, E. Longo, E.R. Leite, “NiTiO₃ nanoparticles encapsulated with SiO₂ prepared by sol-gel method” *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 45 (2008) 151–155.
- M.G.B. Nunes, **L.S. Cavalcante**, V. Santos, J.C. Sczancoski, M.R.M.C. Santos, L.S. Santos-Júnior, E. Longo, “Sol-gel synthesis and characterization of Fe₂O₃.CeO₂ doped with Pr ceramic pigments” *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 47 (2008) 38–43.
- K.P. Lopes, **L.S. Cavalcante**, A.Z. Simões, J.A. Varela, E. Longo, E.R. Leite, “NiTiO₃ powders obtained by polymeric precursor method: Synthesis and characterization” *J. Alloys Compd.* 468 (2009) 327–332.
- J.C. Sczancoski, **L.S. Cavalcante**, M.R. Joya, J.W.M. Espinosa, P.S. Pizani, J.A. Varela, E. Longo, “Synthesis, growth process and photoluminescence properties of SrWO₄ powders” *J. Colloid Interf. Sci.* 330 (2009) 227–236.
- **L.S. Cavalcante**, J.C. Sczancoski, L.F. Lima, Jr., J.W.M. Espinosa, P.S. Pizani, J.A. Varela, E. Longo, “Synthesis, characterization, anisotropic growth and photoluminescence of BaWO₄” *Crys. Growth & Des.* 9 (2009) 1002–1012.
- A.Z. Simões, **L.S. Cavalcante**, C.S. Riccardi, J.A. Varela, E. Longo, “Improvement of fatigue resistance on La modified BiFeO₃ thin films” *Curr. Appl. Phys.* 9 (2009) 520–523.
- **L.S. Cavalcante**, J.C. Sczancoski, J.W.M. Espinosa, J.A. Varela, P.S. Pizani, E. Longo, “Photoluminescent behavior of BaWO₄ powders processed in microwave-hydrothermal” *J. Alloys Compd.* 474 (2009) 195–200.

- **L.S. Cavalcante**, J.C. Sczancoski, J.W.M. Espinosa, A. Michalowicz, V.R. Mastelaro, P.S. Pizani, F.S. De Vicente, M.S. Li, J.A. Varela, E. Longo, “Intense blue and green photoluminescence emissions at room temperature in barium zirconate powders” *J. Alloys Compd.* 471 (2009) 253–258.
- **L.S. Cavalcante**, J.C. Sczancoski, F.S. De Vicente, M.T. Fabbro, M. Siu Li, J.A. Varela, E. Longo, “Microstructure, dielectric properties and optical band gap control on the photoluminescence behavior of Ba[Zr_{0.25}Ti_{0.75}]O₃ thin films” *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 49 (2009) 35–46.
- J.C. Sczancoski, M.R.D. Bomio, **L.S. Cavalcante**, M.R. Joya, P.S. Pizani, J.A. Varela, E. Longo, M. Siu Li, J. Andres “Morphology and blue photoluminescence emission of PbMoO₄ processed in conventional hydrothermal” *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 5812–5822.
- I.A. Souza, **L.S. Cavalcante**, J.C. Sczancoski, J.A. Varela, E. Longo, “Structural and dielectric properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Sn_xTi_{1-x})O₃ ceramics obtained by the soft chemical method” *J. Alloys Compd.* 477 (2009) 877–882.
- R.C. Oliveira, **L.S. Cavalcante**, J.C. Sczancoski, E.C. Aguiar, J.W.M. Espinosa, J.A. Varela, P.S. Pizani, E. Longo, “Synthesis and photoluminescence behavior of Bi₄Ti₃O₁₂ powders obtained by the complex polymerization method” *J. Alloys Compd.* 478 (2009) 661–670.
- M.D. Gonçalves, **L.S. Cavalcante**, J.C. Sczancoski, J.W.M. Espinosa, P.S. Pizani, E. Longo, I.L.V. Rosa, “(Sr,Tm)ZrO₃ powders prepared by the polymeric precursor method: Synthesis, optical properties and morphological characteristics” *Opt. Mater.* 31 (2009) 1134–1143.
- S.K. Rout, **L.S. Cavalcante**, J.C. Sczancoski, T. Badapanda, S. Panigrahi, M. Siu Li and E. Longo, “Photoluminescence property of Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O₃ powders prepared by solid state reaction and polymeric precursor method”. *Phys. B.* 404 (2009) 3341–3347.
- E.A.V. Ferri, J.C. Sczancoski, **L.S. Cavalcante**, E.C. Paris, J.W.M. Espinosa, A.T. de Figueiredo, P.S. Pizani, V.R. Mastelaro, J.A. Varela, E. Longo, “Photoluminescence behavior in MgTiO₃ powders with vacancy/distorted clusters and octahedral tilting”. *Mat. Chem. Phys.* 117 (2009) 192–198.
- **L.S. Cavalcante**, J.C. Sczancoski, R.L. Tranquilin, J.A. Varela, E. Longo, M.O. Orlandi, “Growth mechanism of octahedron-like BaMoO₄ microcrystals processed in microwave-hydrothermal: Experimental observations and computational modeling”. *Particuology.* 7 (2009) 353–362.

Resumo

ORDEM-DESORDEM: UMA AVALIAÇÃO ESTRUTURAL DO

Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃: Este trabalho tem como objetivo, a síntese de pós cerâmicos de Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) pelo método dos precursores poliméricos e investigar o grau de ordem-desordem estrutural destes sistemas por diferentes técnicas de caracterização, tais como: análise termogravimétrica (AT), análise termogravimétrica diferencial (ATD), difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, estrutura próximo a borda de absorção de raios-X (XANES), estrutura fina de absorção de raios-X estendida (EXAFS), espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), espectroscopia óptica de absorção de ultravioleta-visível (UV-vis) e fotoluminescência (FL). As técnicas de AT e ATD indicaram uma grande perda de massa dos precursores e que o aumento na concentração de Zr na rede dos sistemas eleva a temperatura de cristalização. Os padrões de DRX e espectros Raman mostraram que os pós de BaTiO₃ apresentam estrutura tetragonal e os outros sistemas tem estrutura cúbica. Os espectros de infravermelho indicaram um deslocamento para regiões de maior número de onda, com a substituição de Ti por Zr na rede. Os espectros de XANES evidenciaram localmente a presença de clusters [TiO₅]/[TiO₆] e [ZrO₅]/[ZrO₆]. Além disso, ocorre uma redução no deslocamento do átomo de Ti está para fora do centro do octaedro devido o aumento da concentração de Zr na rede BaTiO₃. Com o espectro de EXAFS do BaZrO₃ foi possível determinar o número de coordenação aproximado

para os clusters de Zr. Os resultados obtidos pela técnica de EPR indicam que nos pós de BaZrO₃ com defeitos estruturais existe uma possível presença de espécies que apresentam elétrons com spins desemparelhados. Os espectros de absorção no UV-vis mostraram a presença de níveis eletrônicos intermediários entre a banda de valência e a banda de condução nos pós com ordem-desordem estrutural, enquanto os pós cristalinos não temos a presença destes níveis. Por meio das análises dos espectros de emissão fotoluminescente foi possível verificar que a presença de ordem-desordem estrutural a média distância é fundamental para estes sistemas apresentem esta propriedade. Também, foi notado que a substituição de Ti por Zr na rede do BaTiO₃ promove um aumento considerável na intensidade de FL e diferentes máximos de emissão na região do visível (vermelho, laranja, amarelo, verde e azul). Além disso, modelos baseados na quebra de simetria entre os clusters de Ti e/ou Zr são apresentados para explicar a FL de banda larga e dupla banda larga para os pós cerâmicos. Todos os modelos de banda larga são propostos baseados na presença de defeitos ou quebra de simetria na rede destes materiais que promovem condições favoráveis para a emissão de FL a temperatura ambiente antes do processo de excitação.

Abstract

ORDER-DISORDER: AN EVALUATION STRUCTURAL OF $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$: This work have as aim, the synthesis of ceramic powders of $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1) by the polymeric precursor method and investigate the degree of structural order-disorder of these systems by different characterization techniques, such as: thermogravimetric analysis (TA), differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, infrared vibrational spectroscopy, X-ray absorption near edge structure (XANES), extended X-ray absorption fine structure (EXAFS), electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy, ultraviolet visible (UV-vis) absorption spectroscopy and photoluminescence (PL) measurements. The techniques of TA and DTA indicated a large mass loss of the precursors and that the increase in concentration of Zr in the lattice of the systems raises the crystallization temperature. The XRD patterns and Raman spectra showed that the powders of $BaTiO_3$ have tetragonal structure and other systems have cubic structure. The infrared spectra showed a shift toward regions of higher wave number, with the substitution of Ti by Zr in the lattice. XANES spectra evidenced the presence of local clusters $[TiO_5]/[TiO_6]$ and $[ZrO_5]/[ZrO_6]$. Moreover, there is a reduction in the displacement of Ti atom is outside of the center of the octahedron due to the increasing concentration of Zr in $BaTiO_3$ lattice. With the EXAFS spectrum of $BaZrO_3$ was possible to determine the approximate coordination number for the Zr clusters. The results obtained by EPR technique indicate that in the $BaZrO_3$ with structural defects are possible the presence of species with electrons of unpaired spins. The absorption spectra in the UV-vis showed the presence of intermediate electronic levels between the valence band and conduction band in the powders with structural order-disorder, while the crystalline powders do not have the presence of these levels. Through the analysis of PL emission spectra was

possible to verify the presence of order-disorder structural at medium range is fundamental for these systems have this property. Also, it was noted that the replacement of Ti by Zr in BaTiO₃ lattice promotes a considerable increase in the PL intensity and different maximum emission in the visible (red, orange, yellow, green and blue). Moreover, models based on symmetry breaking among the Ti and/or Zr clusters are presented to explain the PL wide band and dual wide band for the ceramic powders. All the wide band models are proposed based on the presence of defects or symmetry breaking into lattice of these materials that promotes favorable conditions for the PL emission at room temperature before the excitation process.

Lista de Figuras

1.1	Curva de histerese de uma cerâmica ferroelétrica.	3
1.2	Espectros de fotoluminescência a temperatura ambiente para os pós cerâmicos desordenados: (a) titanato de bário, (b) titanato de chumbo e (c) titanato de estrôncio.	6
3.1	Método dos precursores poliméricos.	14
3.2	Estrutura molecular do ácido cítrico.	15
3.3	Fluxograma para a preparação do citrato de titânio	17
3.4	Fluxograma para a preparação do citrato de zircônio	18
3.5	Fluxograma para a preparação das resinas poliméricas.	19
3.6	Temperaturas, tempos e taxas de aquecimento/resfriamento utilizados no tratamento térmico dos pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$	21
3.7	Fluxograma geral para obtenção dos pós cerâmicos dos sistemas de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ pelo método dos precursores poliméricos.	21
3.8	Foto digital do béquer com resina polimérica pré-tratada: (a) frontal e (b) superior.	22
4.1	Padrões de DRX do pó de TiO_2 obtido após a calcinação do citrato de titânio a 950°C por 2 h.	29
4.2	Padrões de DRX do pó de ZrO_2 obtido após calcinação do citrato de zircônio a 950°C por 2 h.	30
4.3	Curvas de AT e ATD para os pós precursores dos sistemas $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$: (a) $x = 0,25$; (b) $x = 0,50$ e (c) $x = 0,75$	32
4.4	Padrões de DRX para os pós cerâmicos amorfos de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$	34

4.5	Padrões de DRX para os pós cerâmicos cristalinos de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$: (a) $x = 0,25$; (b) $x = 0,50$; (c) $x = 0,75$	35
4.6	Padrões de DRX para o precursor de BaTiO_3 tratados termicamente a 375°C por 48 h.	36
4.7	Padrões de DRX para os pós cerâmicos cristalinos de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$	37
4.8	Padrões de DRX para os pós de BaTiO_3 tratados termicamente a: (a) 400°C , (b) 500°C , (c) 600°C e (d) 700°C por 2 h em atmosfera ambiente.	38
4.9	Padrões de DRX para os sistemas de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$ tratados termicamente a: (a) diferentes temperaturas e (b) em forno de micro-ondas por 10 min e convencional por 2 h.	40
4.10	Padrões de DRX para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$ tratados termicamente a: (a) 400°C , (b) 500°C , (c) 600°C , e (d) 700°C por 2 h em atmosfera ambiente.	41
4.11	Padrões de DRX para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50})\text{O}_3$ tratados termicamente a: (a) 400°C , (b) 500°C , (c) 600°C e (d) 700°C por 2 h em atmosfera ambiente.	42
4.12	Padrões de DRX dos pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,75}\text{Ti}_{0,25})\text{O}_3$ tratados termicamente a: (a) 400°C , (b) 500°C , (c) 600°C e (d) 700°C por 2 h em atmosfera ambiente.	43
4.13	Padrões de DRX para os pós de BaZrO_3 tratados termicamente a: (a) 400°C , (b) 500°C , (c) 600°C e (d) 700°C por 2 h em atmosfera de atmosfera ambiente.	43
4.14	Espectros Raman para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com diferentes composições (x) tratados termicamente a: (a) 400°C , (b) 500°C e (c) 700°C todos por 2 h em atmosfera ambiente.	47
4.15	Espectros de infravermelho para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com diferentes composições: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$. Tratados termicamente em diferentes temperaturas (400°C , 500°C e 700°C) por 2 h em atmosfera ambiente.	51

- 4.16 Espectro de XANES normalizado para TiO_2 -Rutilo na borda-K do átomo de Ti. A inserção ilustra a cela unitária do TiO_2 e a ampliação indica a região da pré-borda. 53
- 4.17 Efeito fotoelétrico no qual um feixe de raios-X com energia específica é utilizado para promover um elétron da camada K (nível profundo) para a camada M (nível raso). 54
- 4.18 Espalhamento de ondas do átomo central de (Ti) aos seus átomos vizinhos de (O): (a) [XANES] e (b) [EXAFS] 56
- 4.19 (a) Espectros de XANES normalizado na borda-K do átomo de Ti para os pós de BaTiO_3 tratados termicamente em diferentes temperaturas (400°C , 500°C e 700°C) na região de 4900 a 5200 eV, (b) espectro de XANES ampliado na região entre 4960 a 4977 eV. A inserção ilustra os clusters com coordenação $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$, (c,d) espectros de XANES normalizados e comparativo entre as diferentes temperaturas. A área do 1º pico da pré-borda considera-se a presença de 100% de clusters $[\text{TiO}_6]$ para amostra a 700°C e (e) análise semi-quantitativa em (%) para cada clusters a partir da integral da area do 1º pico da pré-borda. 58
- 4.20 (a) Espectros de XANES normalizado na borda-K do átomo de Ti para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$ tratados termicamente em diferentes temperaturas (400°C , 500°C e 700°C) na região de 4900 a 5200 eV, (b) espectro de XANES ampliado na região entre 4960 a 4977 eV. A inserção ilustra os clusters com coordenação $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$, (c,d) espectros de XANES normalizados e comparativo entre as diferentes temperaturas. A área do 1º pico da pré-borda considera-se a presença de 100% de clusters $[\text{TiO}_6]$ para amostra a 700°C e (e) análise semi-quantitativa em (%) para cada clusters a partir da integral da area do 1º pico da pré-borda. 62

- 4.21 (a) Espectros de XANES normalizado na borda-K do átomo de Ti para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50})\text{O}_3$ tratados termicamente em diferentes temperaturas (400°C, 500°C e 700°C) na região de 4900 a 5200 eV, (b) espectro de XANES ampliado na região entre 4960 a 4977 eV. A inserção ilustra os clusters com coordenação $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$, (c,d) espectros de XANES normalizados e comparativo entre as diferentes temperaturas. A área do 1º pico da pré-borda considera-se a presença de 100% de clusters $[\text{TiO}_6]$ para amostra a 700°C e (e) análise semi-quantitativa em (%) para cada clusters a partir da integral da area do 1º pico da pré-borda. 64
- 4.22 (a) Espectros de XANES normalizado na borda-K do átomo de Ti para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,75}\text{Ti}_{0,25})\text{O}_3$ tratados termicamente em diferentes temperaturas (400°C, 500°C e 700°C) na região de 4900 a 5200 eV, (b) espectro de XANES ampliado na região entre 4960 a 4977 eV. A inserção ilustra os clusters com coordenação $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$, (c,d) espectros de XANES normalizados e comparativo entre as diferentes temperaturas. A área do 1º pico da pré-borda considera-se a presença de 100% de clusters $[\text{TiO}_6]$ para amostra a 700°C e (e) análise semi-quantitativa em (%) para cada clusters a partir da integral da area do 1º pico da pré-borda. 66
- 4.23 Espectros de XANES normalizados na borda-K do átomo de Zr para os pós de BaZrO_3 tratados termicamente a 500°C e 700°C por 2 h na região de 17990 a 18125 eV. 69
- 4.24 Espectros de EXAFS em função de distribuição radial para os pós cerâmicos de BaTiO_3 tratados termicamente a 400°C, 500°C e 700°C por 2 h. A inserção ilustra os clusters de $[\text{TiO}_6]$ para a 1º esfera de coordenação (Ti-O) e os clusters de $[\text{TiO}_6]$ - $[\text{TiO}_6]$ para a 2º esfera de coordenação (Ti-Ti). 73

- 4.25 Espectros de EXAFS em função de distribuição radial para os pós cerâmicos de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (a) $x = 0,25$, (b) $x = 0,50$ e (c) $x = 0,75$ tratados termicamente a 400°C , 500°C e 700°C por 2 h. A inserção ilustra os clusters de $[\text{TiO}_6]$ para a 1^o esfera de coordenação (Ti–O) e os clusters de $[\text{TiO}_6]$ – $[\text{TiO}_6]$ para a 2^o esfera de coordenação (Ti–Ti). 75
- 4.26 Espectros de EXAFS em função de distribuição radial para os pós cerâmicos de BaZrO_3 tratados termicamente a 500°C e 700°C por 2 h. A inserção ilustra os clusters de $[\text{ZrO}_6]$ para a 1^o esfera de coordenação (Zr–O) e os clusters de $[\text{ZrO}_6]$ – $[\text{ZrO}_6]$ para a 2^o esfera de coordenação (Zr–Zr). 77
- 4.27 Espectros de EPR para os pós de BaZrO_3 tratados termicamente a: (a) 400°C , (b) 450°C , (c) 500°C e (d) 700°C por 2 h. 80
- 4.28 Tipos de gap de energia para um semicondutor: (a) *direto* e (b) *indireto*. 83
- 4.29 Espectros de absorção óptica em função da energia do fóton para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com diferentes composições: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$, tratados termicamente a 400°C por 2 h. 86
- 4.30 Espectros de absorção óptica em função da energia do fóton para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com diferentes composições: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$, tratados termicamente a 500°C por 2 h. 88
- 4.31 Espectros de absorção óptica em função da energia do fóton para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com diferentes composições: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$, tratados termicamente a 700°C por 2 h. 89
- 4.32 E_{gap} experimental e teórico para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com diferentes composições: $x = 0$; $x = 0,25$; $x = 0,50$; $x = 0,75$ e $x = 1$, tratados termicamente a 400°C , 500°C e 700°C por 2 h. 91
- 4.33 Espectros de FL para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com diferentes composições tratados termicamente a: (a,d) 400°C , (b,e) 500°C e (c,f) 700°C por 2 h. Excitados com as linhas 350 nm e 482 nm de um laser de criptônio. 93

- 4.34 Representação esquemática dos diferentes modelos para a interpretação da emissão de FL com banda larga: a) modelo de Blasse: transferência de carga de A para B. b) modelo de Korzhik: estados localizados devido à vacâncias de oxigênios e c) modelo de Leonelli: estados localizados devido à impurezas. 96
- 4.35 Super-células para os sistemas $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ estruturalmente ordenados: (a) $x = 0$; (c) $x = 0,25$; (f) $x = 0,50$; (i) $x = 0,75$ e (l) $x = 1$ e sistemas com ordem-desordem estrutural: (b) $x = 0$; (d,e) $x = 0,25$; (g,h) $x = 0,50$; (j,k) $x = 0,75$ e (m) $x = 1$ 98
- 4.36 (a) Laser empregado na excitação do BaTiO_3 , (b) antes da excitação temos uma assimetria entre os clusters ($[\text{TiO}_5]$ - $[\text{TiO}_6]$) devido a presença de defeitos e distribuição não-homogênea de cargas, (c) presença de estados localizados no gap (O 2p e Ti 3d), (d) após a excitação temos a absorção de $h\nu$ e a formação dos EAA, (e) processo de recombinação do par $e' \rightarrow h^\bullet$ e (f) espectros com os máximos de emissão de FL com regiões do espectro visível. 101
- 4.37 (a) Laser empregado na excitação do BZT, (b) antes da excitação temos uma assimetria entre os clusters ($[\text{TiO}_5]$ - $[\text{ZrO}_6]$ - $[\text{ZrO}_5]$ - $[\text{TiO}_6]$) devido a presença de defeitos e distribuição não-homogênea de cargas, (c) presença de estados localizados no gap (O 2p e Ti 3d e/ou Zr 4d), (d) após a excitação temos a absorção de $h\nu$ e a formação dos EAA, (e) processo de recombinação do par $e' \rightarrow h^\bullet$ e (f) espectros com os máximos de emissão de FL com regiões do espectro visível. 104
- 4.38 (a) Laser empregado na excitação do BaZrO_3 , (b) antes da excitação temos uma assimetria entre os clusters ($[\text{ZrO}_5]$ - $[\text{ZrO}_6]$) devido a presença de defeitos e distribuição não-homogênea de cargas, (c) presença de estados localizados no gap (O 2p e Zr 4d), (d) após a excitação temos a absorção de $h\nu$ e a formação dos EAA, (e) processo de recombinação do par $e' \rightarrow h^\bullet$ e (f) espectros com os máximos de emissão de FL com regiões do espectro visível. 106

Lista de Tabelas

1.1	Temperaturas, tempos e métodos utilizados na preparação das cerâmicas.	7
3.1	Reagentes utilizados na obtenção dos sistemas $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$	13
4.1	Parâmetros de rede das fichas JCPDS e obtidos por refinamento de Rietveld.	38
4.2	Modos vibracionais Raman ativos: longitudinais e transversais.	48
4.3	Dados de XANES obtidos a partir do pico da pré-borda-K do Ti.	67
4.4	Dados quantitativos obtidos para os espectros de EXAFS dos pós de BaZrO_3	78

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

Os materiais cerâmicos, tais como o titanato de bário (BaTiO_3), titanato zirconato de bário $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ e zirconato de bário (BaZrO_3) são classificados como cerâmicas eletrônicas do tipo perovskita. A estrutura das perovskitas apresentam uma fórmula geral (ABO_3), em que A são denominados “modificadores de rede” e B são denominados “formadores de rede” [1]. Em geral os modificadores de rede são cátions metálicos mono, di ou trivalentes ($A = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ e Al^{3+}) e os formadores de rede são cátions tri, tetra ou pentavalente ($B = \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}$ e Nb^{5+}) [2].

Na literatura, existem vários trabalhos que abordam sobre as propriedades ferroelétricas, dielétricas e piezoelétricas destes materiais com estrutura tipo perovskita [3–7]. Entretanto, as propriedades ópticas destes materiais são pouco reportadas na literatura [8–11].

Um material é considerado ferroelétrico ou possui ferroeletricidade se exhibe em um limitado intervalo de temperatura uma polarização espontânea, ou seja, existe uma polarização mesmo na ausência de um campo elétrico externo. Essa polarização pode ser revertida ou reorientada pela aplicação de um campo elétrico, devido

o deslocamento do átomo no centro do octaedro nas unidades cristalinas para cima ou para baixo, além de se mostrar sensível ou influenciado pela temperatura (efeito piezoelétrico), tensão mecânica (efeito piezoelétrico) e luz (efeito eletroóptico) [12].

Um material “bulk” ferroelétrico divide-se em regiões polarizadas espontaneamente denominadas de domínios ferroelétricos, no qual as celas unitárias são orientadas identicamente dando origem a uma polarização espontânea macroscópica de cada domínio. Desde a descoberta do fenômeno da ferroeletricidade em 1921, filmes finos ferroelétricos com estrutura perovskita, tais como os titanatos, têm sido estudados em áreas que necessitam de alta permissividade, como células capacitores para memórias de acesso aleatório dinâmico (DRAM) para Gbite, capacitor cerâmico de multicamadas, memórias de acesso aleatório ferroelétrico (FeRAM) etc... [13, 14]. É bem conhecido na literatura que o Zr ou Sr, podem ser efetivamente substituídos na rede do BaTiO_3 para diminuir a temperatura de Curie para temperatura ambiente [15].

Dentre estas diversas aplicações podemos destacar os capacitores de alta constante dielétrica, transdutores e motores ultra-sônicos, sonar piezoelétrico, filtros de comunicação, rádio, wireless, dispositivos de segurança piezoelétricos, transdutores de diagnóstico médico, campainhas, sensores de gases, interruptores, sensores de coeficiente de temperatura positiva (PTC – “positive temperature coefficient”), dispositivos eletroópticos, fibras ópticas, antenas, moduladores de frequências acústica, memórias DRAM e FeRAM. Filmes finos sólidos apresentam uma infinidade de aplicações tecnológicas dentre elas, podemos citar: dispositivos electrocrômicos, células fotovoltaicas, dispositivos luminescentes, sensores, baterias de estado sólido, células solares, células combustíveis, gravadores e leitores magneto-ópticos [16–18].

A Figura 1.1 ilustra a representação esquemática da cela unitária do BaTiO_3 , uma das cerâmicas mais exploradas do ponto de vista tecnológico devido a sua alta polarização remanescente.

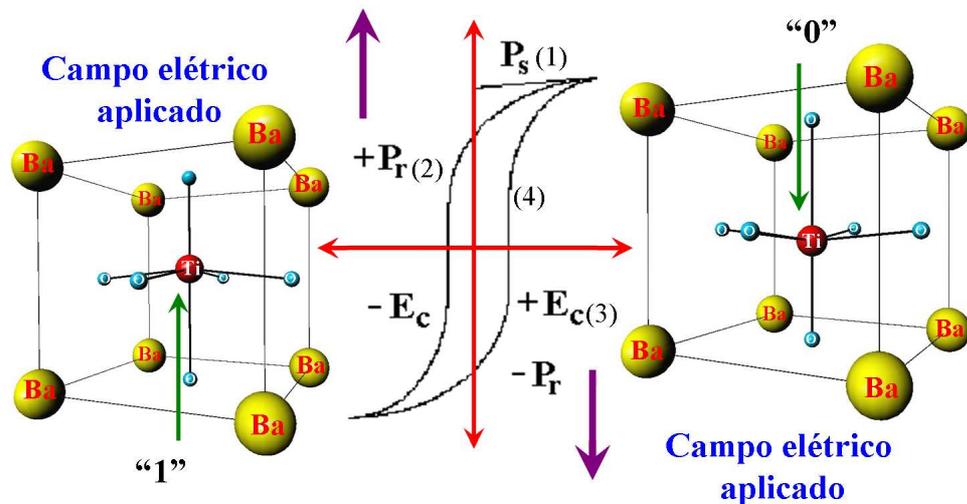


Figura 1.1: Curva de histerese de uma cerâmica ferroelétrica.

De (1-4) temos os pontos que descrevem o comportamento da curva de histerese (polarização versus campo elétrico): (1) Polarização espontânea (P_s), que existe quando o campo elétrico externo é nulo; (2) Polarização remanescente (P_r), que permanece mesmo após a anulação do campo elétrico externo, (3) Campo elétrico coercitivo (E_c), aquele necessário para inverter o sentido da polarização, ou seja, anulá-la e (4) O comportamento da curva de histerese de um sistema ferroelétrico é característica de cada material, sendo que no caso de alguns materiais, a curva de histerese depende da espessura do filme e das características estruturais e microestruturais [19].

Emissões de luminescência como a aurora boreal, a fluorescência do mar, a luminosidade de animais e insetos, e as fosforescências em madeiras foram as primeiras observações espectrais, pois foram observadas a olho nu. Os primeiros registros escritos sobre fenômenos luminescentes apareceram na literatura chinesa por volta de 1500-1000 A.C., e tratavam sobre a luminosidade dos vaga-lumes. Na Grécia antiga Aristóteles registrou observações de emissões luminosas vindas de peixes deteriorados. A primeira observação registrada de fluorescência em um líquido foi

feita por Nicolas Monardes em 1565, que observou uma luz azul sendo emitida de um extrato de madeira conhecido como *lignum nephriticum* quando misturado com água. A luminescência de extratos vegetais em meio aquoso foi objeto de pesquisa de muitos cientistas do século XVI, como Athanasius Kircher, Robert Boyle, Issac Newton e Robert Hooke [20].

A luminescência em sólidos foi descoberta acidentalmente por Bolognian Vincenzo Cescariolo, em 1603, após aquecer uma pedra (depois identificada como sulfato de bário), ele observou que a pedra emitia uma luz vermelha por um certo tempo depois de colocada no escuro. Já por volta do ano de 1700, diversos tipos de luminescência tinham sido observadas e suas origens reportadas a fenômenos distintos [21].

A fotoluminescência é a emissão de radiação eletromagnética (fótons) de um material, após este ter sido submetido a uma excitação luminosa. A frequência do fóton emitido pela amostra está intimamente relacionado com a característica do material, pois é resultante de uma transição eletrônica. A excitação do sistema é um pré-requisito para a emissão de luminescência. Assim, um material excitado apresenta elétrons ocupando um nível de energia elevado, fora das condições de equilíbrio. Como os elétrons excitados estão em uma posição instável, eles podem fazer uma transição para um nível de energia mais baixa a fim de alcançarem o equilíbrio. Desta forma, toda ou parte da diferença de energia entre os níveis pode ser eliminada na forma de radiação eletromagnética. O fenômeno de emissão envolve transições entre estados eletrônicos que são característicos de cada material radiante, que por aproximação são dependentes da energia de excitação [22].

No entanto, a origem dos processos que regem a fotoluminescência tornou-se um tópico polêmico, pois surgiram muitos modelos baseados em observações específicas da microestrutura do material e da natureza espectroscópica do processo de emissão de luz [23]. A fotoluminescência em titanatos cristalinos preparados pelo

método de reação de estado sólido foi observada a baixa temperatura (≈ 15 K) e com o aumento da temperatura a propriedade desaparecia [24, 25]. Nestes materiais, a emissão fotoluminescente foi associada à presença de um tipo de ligação curta relacionada ao átomo de titânio e ao átomo de oxigênio no cluster (TiO_6) [26]. A fotoluminescência em titanatos ordenados à baixa temperatura já foi mais explorada do que a fotoluminescência à temperatura ambiente em materiais desordenados. Entretanto, Canham [27] observou pela primeira vez fotoluminescência à temperatura ambiente com emissão vermelha em silício altamente poroso. No campo das aplicações tecnológicas, a utilização deste material como emissor de luz apresenta limitações devido à sua instabilidade química e fragilidade mecânica [28].

A fotoluminescência em titanatos na forma cristalina só podia ser observada à temperatura ambiente, apenas quando estes são excitados por radiação acima da banda de energia gap, chamada de banda-banda [29, 30]. Por outro lado, este fenômeno tem sido notado em cristais do tipo perovskita quando excitados com uma radiação menor que a energia do gap, a banda larga de luminescência foi observada à baixa temperatura e foi associada à presença de imperfeições ou defeitos [31]. Nosso grupo, observou pela primeira vez a fotoluminescência em titanatos desordenados ou na forma amorfa à temperatura ambiente, quando excitaram os pós cerâmicos com um laser de argônio ($\lambda = 488$ nm ≈ 2.54 eV). Assim, foi observada uma banda larga com emissão na região do visível. Pizani e colaboradores [32] associaram esta emissão a presença de transição de energia não linear devido a formação de estados intermediários na banda proibida. Também os autores sugeriram que ocorre uma forte interação entre fóton-elétron-fóton.

A Figura 1.2 ilustra o espectro de fotoluminescência para diferentes titanatos preparados pelo método dos precursores poliméricos e tratados termicamente a 400°C por 4 horas [32].

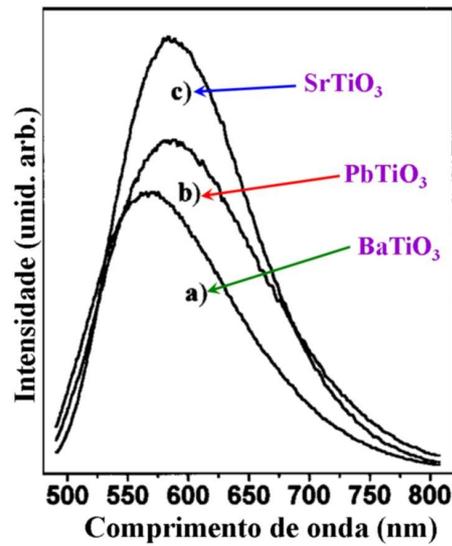


Figura 1.2: Espectros de fotoluminescência a temperatura ambiente para os pós cerâmicos desordenados: (a) titanato de bário, (b) titanato de chumbo e (c) titanato de estrôncio.

Recentemente, nosso grupo está realizando novas investigações experimentais para tentar compreender o comportamento da emissão de banda larga à temperatura ambiente em titanatos desordenados. Mas, também estas investigações têm sido extendidas a zirconatos, niobatos, molibdatos e tungstatos [33–36].

Neste contexto, estes materiais cerâmicos modificados têm despertado muito interesse nos últimos anos por parte dos pesquisadores, desde que sejam livres de metais pesados (Pb) em sua composição, devido o seu alto nível de toxicidade e volatilidade. Desta forma, a busca por novos materiais ambientalmente amigáveis com boas propriedades dielétricas/ópticas são de extrema importância para o desenvolvimento de materiais que não prejudiquem o meio ambiente como um todo. Assim a pesquisa com estas cerâmicas foi iniciada, tendo como foco principal investigar as propriedades ópticas destes sistemas à temperatura ambiente. As pesquisas destes materiais semicondutores com estas propriedades, podem levar ao desenvolvimento de futuros dispositivos eletro-ópticos com melhor eficiência e menor custo de preparação

do que os já existentes [37, 38]

Todos os materiais cerâmicos que serão apresentados nesta tese com as seguintes fórmulas: BaTiO_3 , $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ e BaZrO_3 podem ser obtidos por diferentes métodos de preparação como reportados na literatura [39–47]. A Tabela 1.1 apresenta as temperaturas, tempos de processamento e os diferentes métodos empregados para obtenção destes materiais.

Tabela 1.1: Temperaturas, tempos e métodos utilizados na preparação das cerâmicas.

Material cerâmico	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Método de preparação*	Referência []
BaTiO_3	1100	8	RES	[39]
BaTiO_3	900	2	SG	[40]
BaTiO_3	700	2	PP	[41]
$\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$	1250	2	SG	[42]
$\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$	800	4	AC	[43]
$\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$	700	8	PP	[44]
BaZrO_3	1300	6	RES	[45]
BaZrO_3	900	4	OXC	[46]
BaZrO_3	700	2	PP	[47]

* RES = Reação do estado sólido, SG = Sol-gel; PP = Precursores Poliméricos; AC = Auto-Combustão e OXC = Oxalato calcinação.

Pela Tabela 1.1, nota-se uma significativa redução na temperatura e tempo de processamento para obtenção destas cerâmicas monofásicas. Dentre os vários métodos utilizados para a preparação destes materiais optou-se em utilizar o método dos precursores poliméricos, baseado na patente de Pechini [48]. Pois, este método utiliza precursores de baixo custo e permite uma excelente homogeneidade em nível molecular com razoável controle estequiométrico na faixa de aproximadamente 0,01 mols.

As cerâmicas apresentadas neste trabalho possuem dois tipos de estrutura, tetragonal para o BaTiO_3 e cúbica para os demais sistemas $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x = 0,25, 0,50; 0,75$ e 1), pois todas as composições utilizadas nesta tese são $x \geq 0,20$, composição em que a cerâmica apresenta estrutura pseudo-cúbica. Assim, será investigada a influência da substituição de Ti por Zr nas propriedades fotoluminescentes.

1.2 Objetivos

Sintetizar pós cerâmicos de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com ($x = 0; 0,25, 0,50; 0,75$ e 1) pelo método dos precursores poliméricos e investigar a influência de diferentes concentrações de Zr na rede do BaTiO_3 visando analisar as mudanças estruturais e ópticas destes pós cerâmicos. Os resultados obtidos serão interpretados com base em cálculos teóricos nível *ab-initio* e através desta associação teórica-experimental, procurar o entendimento do fenômeno físico-químico denominado **fotoluminescência**.

Capítulo 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Propriedades dielétricas e ópticas do BaTiO₃

O BaTiO₃ é uma cerâmica eletrônica que apresenta interessantes propriedades e aplicações tais como: memórias dielétricas/ferroelétricas, capacitores de multicamadas, geração de pulsos de sinais, transdutores e detectores de infravermelho [49–55]. Este material tem uma estrutura do tipo tetragonal à temperatura ambiente e em torno de 120°C (temperatura de Curie- T_c), o material começa a perder suas propriedades elétricas, pois a sua estrutura passa a ser do tipo cúbica. Esta estrutura não possui capacidade para aplicações em capacitores [56]. Também, este material já foi testado na forma de diferentes capacitores para possíveis aplicações em memórias do tipo: DRAM e FeRAM's [57].

Na literatura, existem alguns trabalhos sobre as propriedades ópticas do BaTiO₃ na forma pura e livre de dopantes, com enfoque na “fotoluminescência” à temperatura ambiente. Meng e colaboradores [58] observaram fotoluminescência em BaTiO₃ cristalino preparado pelo método sol-gel, sendo que estes autores atribuíam o comportamento fotoluminescente deste material ao processo de transferência de carga entre as espécies $Ti^{3+}O^-$ e $Ti^{4+}-O-Ti^{4+}$ e também ao tamanho das nanopartículas. Pontes e colaboradores [59], observaram fotoluminescência somente para os filmes finos de BaTiO₃ na forma desordenada, preparado pelo método dos precursores poliméricos. Orhan e co-autores [60] investigaram a fotoluminescência em pós

cerâmicos de BaTiO_3 , também preparados pelo método dos precursores poliméricos e atribuíram o comportamento fotoluminescente deste material a existência de estados localizados, presentes na região proibida da banda de “gap” que são afetados pela desordem estrutural da rede. Este fato é decorrente de uma quebra de simetria local, resultando em uma estabilização dos orbitais de condução e desestabilização dos orbitais de valência, estas observações foram possíveis por meio de cálculos teóricos por intermédio de deslocamentos dos formadores de rede (Ti).

Recentemente, Moreira e colaboradores [61] reportaram sobre a fotoluminescência no BaTiO_3 cristalino preparado por sistema hidrotérmico de micro-ondas e atribuíram o comportamento fotoluminescente deste material a inclinação do octaedro dentro da cela, causando modificações entre os ângulos diedrais e também devido a alterações na estrutura eletrônica devido à presença de níveis de energia intermediários dentro da banda de “gap”. Baseado nas explanações dos autores acima, pode-se observar que esta propriedade é muito sensível ao método de preparação utilizado e ao grau de ordem-desordem estrutural da rede. Desta forma, neste trabalho será investigado a influência de diferentes temperaturas de tratamento na evolução estrutural e ordem-desordem presente na rede do sistema de BaTiO_3 monitorado suas propriedade fotoluminescente.

2.2 Propriedades dielétricas e ópticas do $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

Nos últimos anos, o $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ têm sido escolhido como material alternativo para substituir o titanato de bário e estrôncio $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ na fabricação de cerâmicas e filmes finos capacitores. O $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ apresenta alta constante dielétrica, porém a sua perda dielétrica é muito mais alta em relação ao $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ para altas frequências, o que impossibilita a utilização do $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ para capacitores na frequência de micro-ondas [18]. Os sistemas sólidos de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ são

formados entre a fusão ou solução sólida do BaTiO_3 e BaZrO_3 . A substituição dos íons Ti^{4+} por íons Zr^{4+} é facilmente realizada neste sistema, devido aos íons Zr^{4+} ser quimicamente mais estáveis que os íons Ti^{4+} [62, 63].

O $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ pode apresentar diferentes tipos de estruturas e respostas dielétricas e/ou ferroelétricas que são dependentes da concentração de zircônio (x) na rede. Quando o material apresenta composição: $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,05}\text{Ti}_{0,95})\text{O}_3$, este apresenta estrutura do tipo ortorrômbica com boas propriedades ferroelétricas e piezoelétricas, quando a composição é $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,08}\text{Ti}_{0,92})\text{O}_3$, o material apresenta estrutura romboedral com aumento das propriedades dielétricas e perda nas propriedades piezoelétricas. Para a composição: $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ a estrutura: passa a ser do tipo pseudo-cúbica e o material apresenta aumento no tamanho de grãos, com limite das boas propriedades dielétricas e ferroelétricas. Quando a composição é $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$, o material apresenta estrutura cúbica e não apresenta mais propriedades ferroelétricas, sendo então chamado de relaxor dielétrico [64–67].

As propriedades dielétricas e ferroelétricas dos filmes finos de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ podem ser modificadas por diferentes fatores como reportados na literatura: efeito do tamanho médio de grãos [68–70], orientação cristalográfica preferencial [71–73], óxido intermediário como suporte [74, 75] e presença de dopantes. Geralmente, filmes finos de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ têm sido dopados com cério, neodímio, lantânio e manganês [76–80].

Entretanto, apenas alguns poucos trabalhos têm reportado as propriedades ópticas de filmes finos cristalinos e/ou não cristalinos de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. As propriedades ópticas que têm sido reportadas são: propriedades de infravermelho [81, 82], índice de refração complexo [83–85] e fotoluminescência [44, 86–89]. Por isso, a importância de realizar um estudo sistemático das propriedades ópticas dos pós cerâmicos de $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ em suas estruturas ordenada e desordenada.

2.3 Propriedades dielétricas e ópticas do BaZrO₃

O BaZrO₃ é um material cerâmico que apresenta estrutura do tipo cúbica à temperatura ambiente, com alta estabilidade química e física [90]. Este material puro ou dopado é bastante promissor para ser aplicado em refratários cerâmicos na indústria eletrocerâmica, devido ao seu alto ponto de fusão que é acima de 2000°C [91]. Por apresentar ao alto ponto de fusão, o BaZrO₃ é um material cerâmico muito utilizado como suporte para supercondutores, tais como o YBa₂Cu₃O_{7- δ} [92]. Além disso, esta cerâmica é um excelente condutor de prótons, sensor e célula combustível, devido a sua boa capacidade de armazenar espécies carregadas com X³⁺. Por outro lado, possui estrutura cúbica, não podendo, portanto apresentar propriedades ferroelétricas.

As propriedades ópticas do BaZrO₃ puro na forma desordenada, ainda não têm sido reportadas na literatura, apenas as propriedades fotoluminescentes do BaZrO₃ dopados com ao terra-rara (Eu³⁺) [93–96] e na forma cristalina foram publicados recentemente por Moreira e co-autores [97]. As propriedades fotoluminescentes deste material na forma pura foram analisadas, sendo importante enfatizar que foi observada uma forte emissão na região do azul, possibilitando a utilização deste material como diodo emissor de luz azul. Nesta tese de doutorado foram analisados e abordados os resultados para as propriedades fotoluminescentes do BaZrO₃ e uma correlação com modelos teóricos.

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes, método de síntese utilizado e técnicas de caracterização

Nesta parte serão apresentados os materiais, reagentes e método de síntese que foram utilizados para a preparação dos sistemas cerâmicos de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1. Além disso, também serão descritos os equipamentos utilizados para a realização deste trabalho. As resinas precursoras de todos os sistemas acima foram preparadas por intermédio do método dos precursores poliméricos, baseado na Patente de Pechini [48].

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, seus fornecedores e graus de pureza são mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Reagentes utilizados na obtenção dos sistemas $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$.

Regentes	Fórmula	Fornecedores	Pureza (%) [*]
Ácido cítrico anidro	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Synth	99,5%
Isopropóxido de titânio (IV)	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	Sigma-Aldrich	99,0%
<i>n</i> -propóxido de zircônio (IV)	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Zr}$	Sigma-Aldrich	99,0%
Etileno glicol	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	J.T. Baker	99,5%
Nitrato de bário	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Sigma-Aldrich	99,5%
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Mallinckrodt	30%

^{*} Fornecida pelo fabricante do reagente químico.

O método dos precursores poliméricos é uma variante do método Pechini [48], este método sol-gel modificado baseia-se na complexação de alcóxidos metálicos e na reação de esterificação e polimerização [98,99]. Este método tem sido utilizado com sucesso para sintetizar várias fases perovskitas na forma de pós cerâmicos [100–103]. A partir deste método de síntese, preparou-se os sistemas de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1. Inicialmente, obteve-se um complexo metálico de titânio e/ou zircônio, sendo utilizada água destilada como solvente, ácido cítrico como agente complexante e um sal de bário foi utilizado como modificador de rede. Esta solução foi polimerizada com etileno glicol (poliálcool) após a reação é formado o poliéster e água. A Figura 3.1 ilustra o método dos precursores poliméricos utilizado na preparação dos sistemas cerâmicos de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$.

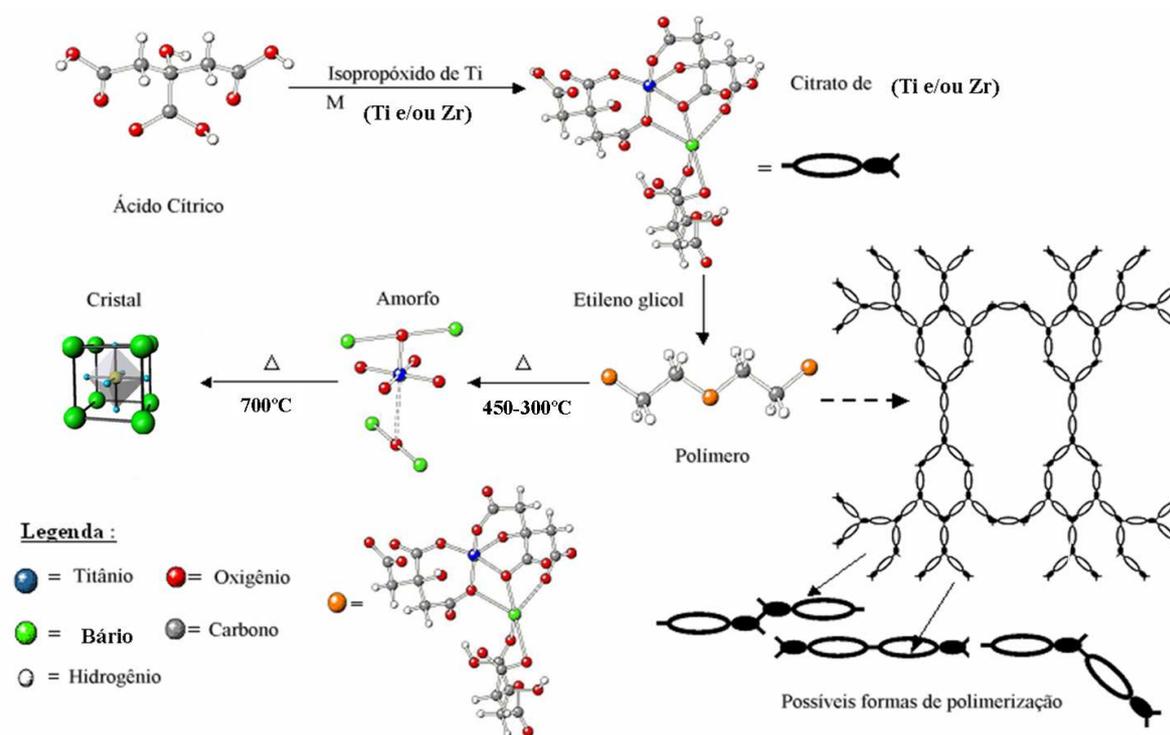


Figura 3.1: Método dos precursores poliméricos.

3.2 Preparação do citrato de titânio

Inicialmente, preparou-se uma solução aquosa de ácido cítrico, em que uma massa conhecida deste ácido foi dissolvida em água destilada com agitação a uma temperatura constante de 75°C, obtendo-se assim, uma solução aquosa de ácido cítrico com concentração conhecida.

Após a obtenção da solução aquosa de ácido cítrico, que atua nesta reação como um agente complexante ou quelante para o metal (Ti), adicionou-se lentamente a esta solução, 100 mL de isopropóxido de titânio (IV), com agitação contínua do sistema em alta rotação e com aquecimento constante de 90°C, havendo uma complexação do titânio (IV) pelo ácido cítrico. Para manter a homogeneidade do sistema houve uma constante adição de água destilada, evitando assim as perdas por evaporação. Após 12 h de agitação e aquecimento pode-se garantir uma complexação confiável do cátion metálico, pois uma reação de complexação é lenta. Depois de formado o complexo metálico citrato de titânio, efetuou-se três filtrações sucessivas por gravidade em papel de filtro, obtendo assim uma solução homogênea e límpida. O citrato de titânio obtido foi armazenado em frasco escuro, por ser fotossensível a luz. A estrutura da molécula do ácido cítrico é ilustrada pela Figura 3.2.

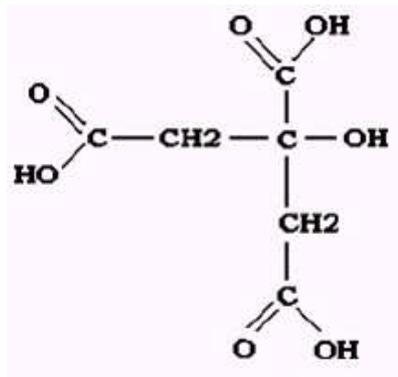


Figura 3.2: Estrutura molecular do ácido cítrico.

Para cada três moléculas de ácido cítrico presentes na solução inicial, uma permanece sem combinar com nenhum elemento e pode ser removida da mistura por evaporação ou decomposição [104]. Assim a proporção de moles de ácido cítrico e isopropóxido de titânio (IV) foi fixada em 3:1.

Com o citrato de titânio obtido, realizou-se o procedimento de gravimetria para a determinação da relação entre a quantidade de mols do metal e a massa de citrato, determinando desta maneira uma precisa concentração do cátion metálico na forma de dióxido de titânio (TiO_2). Para determinar com maior precisão a massa de titânio na solução de citrato foi efetuada uma análise de massa constante. Para isto utilizou-se cinco cadinhos de porcelana não porosos que foram aquecidos em um forno elétrico (EDGCON 3P-1800) tipo mufla, por 2 h a 900°C , para retirar toda a água e impurezas. Depois do resfriamento os cadinhos foram armazenados em um dessecador por 10 min e em seguida suas massa foram determinadas por pesagem. Após esta etapa, pipetou-se 5 mL do citrato de titânio para cada um dos cinco cadinhos que foram colocados sobre numa placa de aquecimento por 1 h para formar uma resina escura. Depois desta etapa, colocou-se os cinco cadinhos em um forno elétrico (EDGCON 3P-1800) tipo mufla a uma temperatura de 950°C por 2 h para calcinação da matéria orgânica e formação do óxido de titânio (TiO_2) determinada por difração de raios-X, a uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Os cinco cadinhos, após resfriados com os pós de TiO_2 foram pesados para verificar a massa constante de TiO_2 formado. Como anteriormente pesamos a massa de cada cadinho, e depois temos a massa do cadinho mais a massa dos pós de TiO_2 . Finalmente, podemos obter os valores das massas de TiO_2 em cada um dos cinco cadinhos. Depois, por uma média tem-se o valor de TiO_2 presente no citrato de Ti (VI). Após esta etapa, com o valor médio TiO_2 presente no citrato, calcula-se a concentração de titânio nesta solução e assim obteve-se a concentração em mols de TiO_2 em cada grama de citrato de titânio (mols/g). A Figura 3.3 ilustra o fluxograma

de preparação do citrato de titânio.

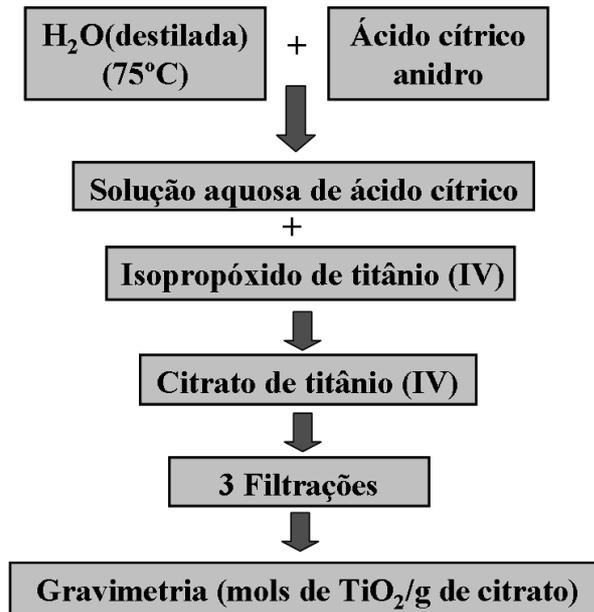


Figura 3.3: Fluxograma para a preparação do citrato de titânio

3.3 Preparação do citrato de zircônio

O mesmo procedimento foi efetuado para a preparação do citrato de zircônio, com os dados do número de moles de ácido cítrico. Calcula-se a quantidade de moles de *n*-propóxido de zircônio (IV), com base nos dados da proporção do número de moles exigidos na reação. A proporção do número de moles de ácido cítrico e *n*-propóxido de zircônio (IV) foi de 3:1. Para determinação da massa de óxido zircônio (ZrO_2) na solução de citrato foi efetuada a análise gravimétrica, seguindo o mesmo procedimento descrito para o citrato de titânio, obtendo-se assim a concentração em mols de ZrO_2 em cada grama de citrato de zircônio (mols/g). A estrutura do ZrO_2 também foi determinada por difração de raios-X. A Figura 3.4 ilustra o fluxograma de preparação do citrato de zircônio.

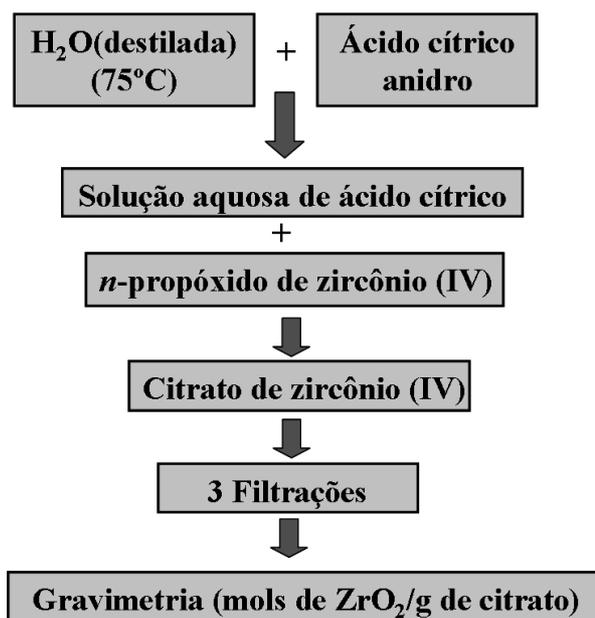


Figura 3.4: Fluxograma para a preparação do citrato de zircônio

3.4 Preparação das resinas poliméricas

As resinas poliméricas de BaTiO₃, Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ ($x = 0,25, 0,50$ e $0,75$) e BaZrO₃, foram preparadas a partir das concentrações das soluções de citrato de titânio e zircônio. A partir da quantidade de ácido cítrico utilizado para preparar os dois citratos, foi obtida a quantidade de etileno glicol a ser adicionada ao sistema em uma porcentagem em massa de 40% e 60% de ácido cítrico.

A quantidade de 1 mol nitrato de bário Ba(NO₃)₂ dever ser adicionado aos sistemas aquosos e após a sinterização temos a formação das soluções sólidas dadas pelas seguintes equações abaixo:



O $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ foi adicionado lentamente ao sistema, com agitação e aquecimento constante, e sucessivas adições de água destilada. Recomenda-se a utilização de nitrato para facilitar a solubilização do bário no sistema, devido a sua alta constante de solubilidade comparada ao sal de carbonato de bário [105]. Em seguida, 20 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH) foi adicionado ao sistema para evitar a formação de citrato de bário como precipitado, assim o pH da resina é ajustado com um valor entre 7-8. Após a completa solubilização do sal adicionou-se o etileno glicol para promover a poliesterificação do sistema elevando a temperatura do sistema a 120°C para promover a completa polimerização do sistema através de reações de poliesterificação entre o poliálcool e as carboxilas livres dos sais complexos. O contínuo aquecimento e agitação fazem com que ocorra a eliminação total do excesso de água e NH_3 , obtendo-se uma resina polimérica de aspecto viscoso e transparente.

Os mesmos procedimentos foram efetuados para a preparação das resinas de BaTiO_3 , $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x = 0,25, 0,50$ e $0,75$) e BaZrO_3 . A Figura 3.5 ilustra o fluxograma de preparação das resinas poliméricas a partir dos dois citratos.

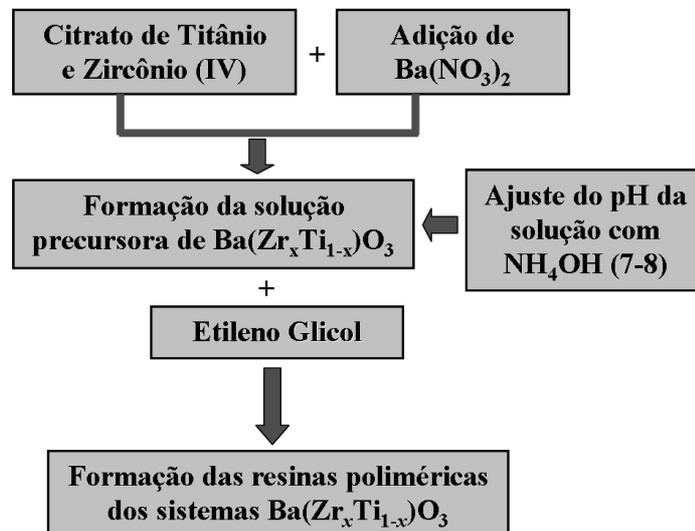


Figura 3.5: Fluxograma para a preparação das resinas poliméricas.

3.5 Obtenção dos pós para verificar a formação das fases cristalinas

Antes do ajuste de viscosidade da resina polimérica, separou-se uma alíquota de 50 mL das três resinas poliméricas dos sistemas $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ e calcinações a uma temperatura de 350°C por 4 h. Após o tratamento térmico é formado o “puff” ou carvão, uma espécie de orgânico calcinado, obtido pela calcinação da matéria orgânica presente no sistema (ácido cítrico e etileno glicol) que foi posteriormente desaglomerado com almofariz e pistilo.

O material desaglomerado é um pó escuro, este foi submetido a calcinações em diferentes temperaturas em forno do tipo mufla (modelo EDGCON 3P - 1800 da EDG equipamentos) sem utilização de fluxo de gases.

Os tratamentos térmicos dos pós cerâmicos foram realizados em duas etapas: a primeira com aquecimento a 350°C , patamar de 4 h e taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, para promover a eliminação de parte da matéria orgânica remanescente; e a segunda com aquecimentos distintos em temperaturas de 400, 500, 600 e 700°C por 2 h com taxa de aquecimento e resfriamento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Em ambas etapas de tratamento térmico foi utilizada uma barquinha cerâmica sinterizada e após o resfriamento os pós foram acondicionados em eppendorf devidamente rotulados. Esse procedimento foi realizado para verificar qual a melhor temperatura o material apresenta picos com alta intensidade relativa, que indicam uma melhor periodicidade ou grau de organização estrutural a longa distância do material.

A Figura 3.6 ilustra as temperaturas, tempo e taxa de aquecimento utilizados no tratamento térmico para os pós cerâmicos dos sistemas $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, preparados pelo método dos precursores poliméricos.

Os sistemas foram preparados a partir da mistura dos citratos de Ti e/ou Zr para obtenção dos pós. Após a calcinação, o material cristalino foi analisado

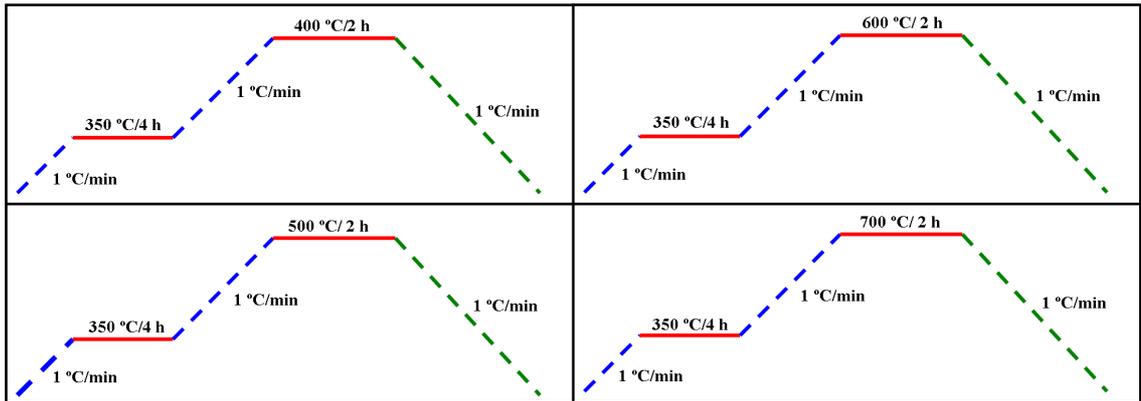


Figura 3.6: Temperaturas, tempos e taxas de aquecimento/resfriamento utilizados no tratamento térmico dos pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$.

por difração de raios-X, e a fase desejada foi confirmada com indexação da respectiva ficha cristalográfica do material. A Figura 3.7 ilustra o fluxograma de obtenção dos pós cerâmicos para os sistemas $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$.

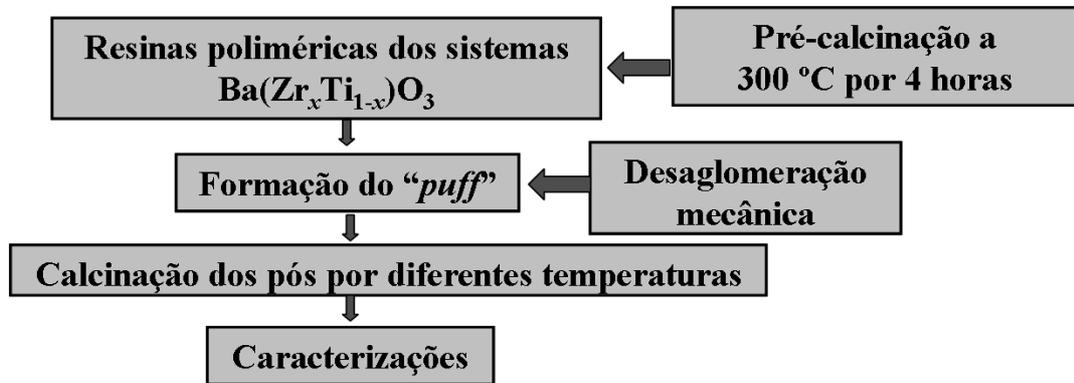


Figura 3.7: Fluxograma geral para obtenção dos pós cerâmicos dos sistemas de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ pelo método dos precursores poliméricos.

3.6 Técnicas de caracterização dos pós cerâmicos de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

3.6.1 Análise termogravimétrica

As resinas de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ foram calcinadas à temperatura de 350°C por 4 h, formando o “puff”, proveniente da matéria orgânica residual presente no sistema (ácido cítrico e etileno glicol) como pode ser observado na Figura 3.8.



Figura 3.8: Foto digital do béquer com resina polimérica pré-tratada: (a) frontal e (b) superior.

Estes pós foram caracterizados por análise termogravimétrica, para verificar a decomposição térmica do pó nas dadas composições. Para estes pós amorfos foram realizados ensaios em um analisador térmico da NETZSCH, modelo STA 409. Para obter as curvas termogravimétricas, foi utilizada uma massa de aproximadamente 10 mg dos pós, em atmosfera de ar com fluxo constante de $30\text{ cm}^3/\text{min}$, taxa de aquecimento e resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, até a temperatura máxima de 800°C e α -alumina como material de referência.

3.6.2 Análise termogravimétrica diferencial

Os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ foram analisados por análise termogravimétrica diferencial (ATD), com pré-calcinação à 350°C por 4 h, e depois os pós amorfos foram aquecidos até 800°C a fim de verificar a presença de picos exotérmicos, que possam apresentar informações sobre o material. Este ensaio foi realizado em um analisador térmico da NETZSCH, modelo STA 409, com sistema ATD, em que a massa do pó foi de aproximadamente 10 mg, em atmosfera de ar com fluxo constante de $30\text{ cm}^3/\text{min}$, taxa de aquecimento e resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, até a temperatura máxima de 800°C e α -alumina como material de referência.

3.6.3 Difração de raios-X

A determinação das fases dos sistemas $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ e a verificação do grau de organização estrutural ou cristalinidade dos pós cerâmicos, foram realizadas por difração de raios-X em um difratômetro RIGAKU-ROTALEX com ânodo rotatório, modelo Dmax/2500PC, com radiação $\text{Cu-K}\alpha$, monocromador de grafite. Utilizou-se uma variação de 2θ de 5° a 75° para os pós cerâmicos. As análises foram feitas com tensão de 40 kV e corrente de filamento de 150 mA, no qual os difratogramas das amostras foram analisados e comparados com as respectivas fichas “JCPDS-ICDD” (Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Center for Diffraction Data”), presente no software JADE 5.0. A varredura foi realizada com ângulo de incidência θ igual a 2° , com passo angular (“step scan”) de $0,02^\circ$ e tempo de passo (“step time”) de 2 segundos.

3.6.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização de materiais que consiste no espalhamento inelástico da luz visível pela matéria. Como resultado deste fenômeno físico, verifica-se uma modificação entre as frequências da luz espalhada e

incidente, permitindo desta maneira, identificar as estruturas moleculares por meio de seus modos chamados de fónons que vibram na rede do sólido. As medidas de espectroscopia Raman para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ foram realizadas à temperatura ambiente por meio de um espectrômetro da marca Bruker modelo RFS100, utilizando como fonte de excitação um laser de Nd-YAG com comprimento de onda contínuo de 1064 nm e potência de 95 mW.

3.6.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A técnica por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier é utilizada na identificação das unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas e óxidos. As bandas registradas são decorrentes da absorção da radiação eletromagnética resultante dos movimentos de torção, deformação, rotação e vibração dos átomos constituintes de uma molécula. No caso de sólidos há um grande número de bandas, onde cada uma corresponde a um tipo de vibração específica de um material. Para poder realizar as caracterizações na região do infravermelho em transmitância dos pós, os mesmos foram desaglomerados em um almofariz para tornarem-se mais finos e homogêneos. Em seguida, estes pós foram misturados ao brometo de potássio (KBr) previamente seco que foi utilizado como padrão. Com 100 mg de KBr como branco padrão e 1 mg de cada amostra de pó do material. Os pós cerâmicos foram analisados por esta técnica, no equipamento BRUKER, modelo EQUINOX/55 na faixa de número de ondas de 400 a 4000 cm^{-1} , utilizando o acessório de reflectância especular a 30° em modo “drift”.

3.6.6 Espectroscopia por absorção de raios-X

Os espectros de absorção de X-ray Absorption Near Edge structure (XANES) na borda K do Ti e Zr foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), utilizando a linha D04B-XASF1 [108], com a colaboração do Prof.

Dr. Valmor Mastelaro do Instituto de Física da USP - Campus de São Carlos. Os espectros de Edge X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) foram coletados apenas para a borda K do Ti e K do Zr. A espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios-X (XAFS) se refere aos detalhes nos quais os raios-X são absorvidos por um átomo em energias próximas e acima do núcleo com nível de energia preenchidos de um dado átomo selecionado por energia específica (Ti = 4966 eV e Zr = 17998 eV). Os espectros de XAFS são especialmente sensíveis ao estado de oxidação formal, à coordenação química, as distâncias de ligação, número de coordenação e espécies que estão ao redor do átomo central que foi selecionado.

O anel do LNLS foi operado a 1,36 GeV e com amperagem entre 100 – 160 mA. Os materiais analisados foram depositados sobre uma membrana polimérica com poros de 200 nm. Os espectros de XANES das amostras foram coletados para a borda da camada K do Ti e Zr no modo de transmissão, utilizando um monocromador tipo channel-cut Si (111). Os espectros das amostras 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 e zircônio metálico. O intervalo de energia da borda K do titânio dos espectros de XANES variam entre 4900–5200 eV. Os dados foram coletados utilizando um intervalo de energia de 2 eV e um tempo de integração de 3 s e intervalo de energia da borda K do zircônio dos espectros de XANES variam entre 17900–18900 eV. Os dados foram coletados à temperatura ambiente utilizando um intervalo de energia de 2 eV e um tempo de integração de 3s. Três espectros de EXAFS foram coletados para cada amostra e a média dos dados foram analisados utilizando os softwares “ATHENA”, “ARTEMIS” e “HEPHAESTUS” por meio de IFEFFIT [109]

Os espectros de EXAFS foram analisados quantitativamente de acordo com os procedimentos recomendados e descritos pelo Report of the international workshop on standards and criteria in X-ray absorption spectroscopy [110]. Devido

ao baixo sinal e alto nível de ruído nos valores de k , as análises dos espectros de EXAFS foram limitados aos valores de 11 \AA^{-1} . Após a remoção da absorção atômica e normalização do sinal $k\chi(k)$ de EXAFS, procedeu-se uma transformada Fourier em relação à distância R no espaço, no intervalo k de 2.68 a 10.24 \AA^{-1} . Para a possibilidade de comparação entre amostras diferentes, todos os espectros tiveram o background removido e foram normalizados ($\Delta\mu_0$). Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. Esta técnica pode ser utilizada para uma grande variedade de sistemas. Recentemente, a literatura tem aumentado o número de artigos científicos utilizando esta técnica, incluindo: biologia, ciência ambiental, analítica, catálise e materiais [111–116]. A técnica de XANES é usada como técnica semi-quantitativa para mostrar mudança de coordenação em titanatos e zirconatos [47, 117] e a técnica de EXAFS é usada como quantitativa para determinar número de coordenação dos átomos de Ti e Zr para os clusters.

3.6.7 Espectroscopia óptica na região do ultravioleta-visível

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível dos pós cerâmicos foram realizadas com equipamento da marca Varian, modelo Cary 5G, com um intervalo de comprimento de onda na faixa de 200 a 800 nm e programado para o modo de refletância difusa. Um porta-amostra especial será empregado para as medidas dos pós. O óxido de magnésio (MgO) será adotado como o material de referência como branco para os pós cerâmicos. A partir dos resultados obtidos dos espectros de reflectância dos pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ será possível estimar o valor de energia da “banda de gap óptico” destes materiais. O “band gap” óptico dos pós foram determinados através dos espectros de UV-vis.

3.6.8 Espectroscopia de fotoluminescência

As medidas de emissão fotoluminescente foram realizadas com dois diferentes comprimentos de onda para a excitação dos pós cerâmicos. O comprimento de onda de excitação de 482 e 350 nm foram obtidos por meio de um laser de kriptônio (Coherent Innova), com uma potência de saída de 200 mW. As larguras das fendas utilizadas no monocromador foram de 200 nm. Utilizou-se um monocromador Thermal Jarrel-Ash Monospec 27 e uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um lock-in SR-530 controlado por meio de um microcomputador. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo-Campus de São Carlos com a colaboração do Prof. Dr. Máximo Siu Li.

3.6.9 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

O princípio físico básico da técnica de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) é a absorção de energia pelos elétrons desemparelhados de um material, molécula ou íon, que se dá pela interação com a radiação eletromagnética, quando se encontram sujeitos a aplicação de um campo magnético externo (H_0). A espectroscopia de EPR, assim como todas as outras formas de espectroscopias, está monitorando a absorção de energia das moléculas, íons ou material. Para ocorrer a absorção, tem que haver as seguintes condições: o pacote de energia contida na quantização da radiação deverá corresponder a separação entre níveis de energia da transição ocorrida e quando a componente magnética das microondas é polarizada perpendicularmente em direção do campo magnético estático na frequência das microondas. A partir disto a energia (ΔE) será distribuída como função deste campo magnético aplicado através do efeito Zeeman [118].

Esta técnica detecta espécies que apresentam spins com elétrons desemparelhados, que são chamadas de paramagnética, tais como: radicais livres, íons de metais de transição (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}), cristais com defeitos e moléculas como o

NO . As espécies que apresentam spins com elétrons emparelhados são chamadas de diamagnéticas e não podem ser identificadas por EPR. Pode-se chegar à identificação e determinação do grau de concentração de spins eletrônicos em metais de transição, radicais livres, bi-radicais, existência do estado triplete e interações de tipo hiperfinas como no W^{5+} ($5d^1$), etc... [119]. As medidas de espectroscopia de EPR foram realizadas na EMBRAPA Agricultural Instrumentation, São Carlos em colaboração do Prof. Dr. Marcelo L. Simões. Esta tem sido utilizada em várias partes e aplicações biomédicas, medida de distância entre spins, espécies intermediárias de radicais orgânicos e monitorar defeitos em sólidos inorgânicos [120].

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos pós cerâmicos

4.1.1 Citrato de titânio calcinado

Após a análise gravimétrica do citrato do titânio foi obtido um pó branco. A sua análise por difração de raios-X (DRX) indica a presença da fase de dióxido de titânio (TiO_2) cristalino. O difratograma de DRX do pó é ilustrado na Figura 4.1.

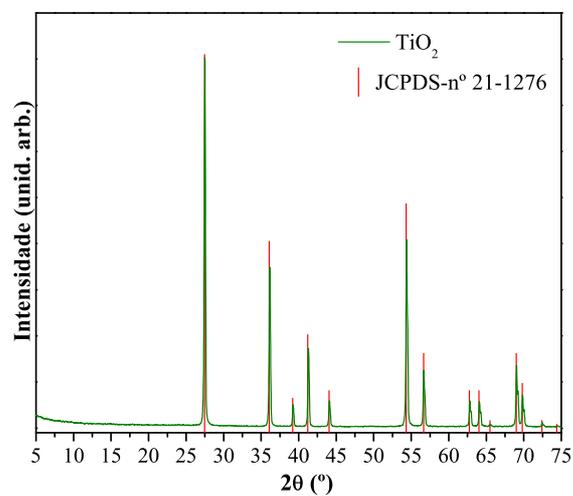


Figura 4.1: Padrões de DRX do pó de TiO_2 obtido após a calcinação do citrato de titânio a 950°C por 2 h.

Pelo difratograma de DRX apresentado na Figura 4.1, pode-se observar um sistema monofásico, no qual apresenta picos de difração sobrepostos por linhas verticais da respectiva ficha cristalográfica do material “Joint Committee on Powder Diffraction Standards” (JCPDS) n° 21-1276 [121]. Confirmou-se por esta análise que o TiO_2 obtido é do tipo rutilo com estrutura tetragonal. O TiO_2 é um pó branco não-higroscópico, anfótero e polimórfico, que pode apresentar-se com três formas alotrópicas e estruturais distintas: (ortorrômbica) brookita, (tetragonal) anatase e rutilo (tetragonal) [122].

4.1.2 Citrato de zircônio calcinado

O pó obtido após gravimetria do citrato do zircônio foi caracterizado por DRX para verificar a formação da fase de dióxido de zircônio (ZrO_2) cristalino. O difratograma de DRX do pó de ZrO_2 é ilustrado na Figura 4.2.

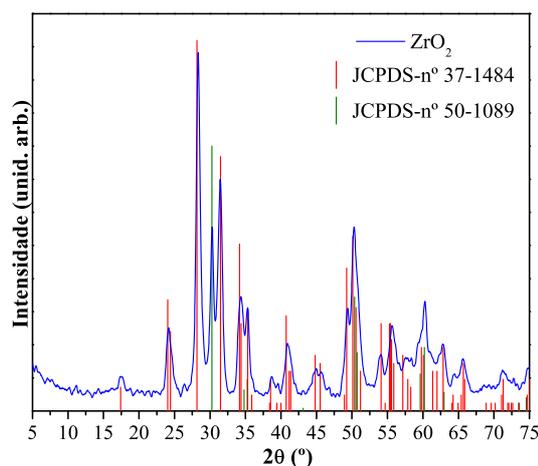


Figura 4.2: Padrões de DRX do pó de ZrO_2 obtido após calcinação do citrato de zircônio a 950°C por 2 h.

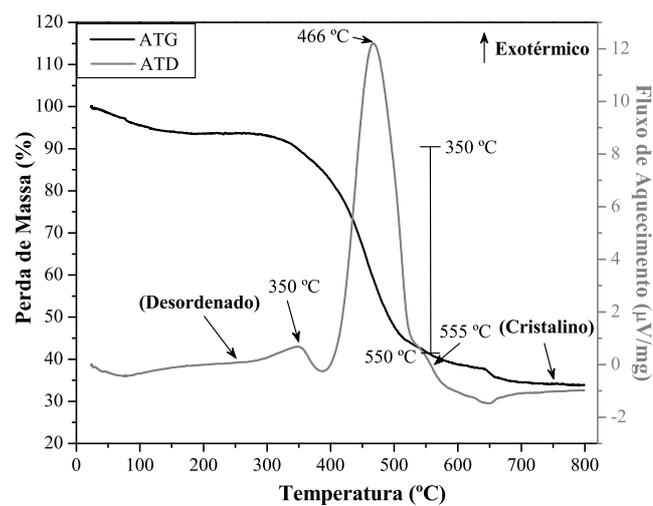
Pelo difratograma da Figura 4.2, pode-se observar a presença de alguns picos referentes à fase adicional de ZrO_2 (cúbico), os picos com maior intensidade

relativa representam a fase mais estável que é o ZrO_2 badeleite (monoclínico), com as respectivas fichas cristalográfica do material JCPDS n° 37-1484 e n° 50-1089 [123,124]. Entretanto, a presença desta outra fase de ZrO_2 não interfere na preparação dos sistemas de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com fase estequiométrica.

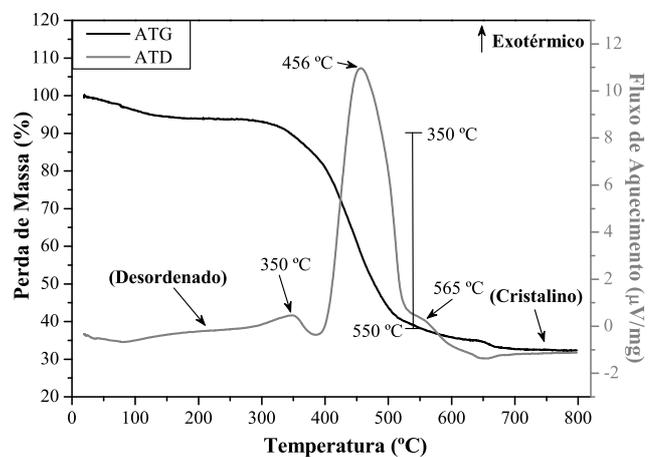
4.2 Análise termogravimétrica e termogravimétrica diferencial

As técnicas de análise termogravimétrica (AT) e análise termogravimétrica diferencial (ATD) foram utilizadas para verificar as temperaturas de decomposição dos precursores orgânicos e também possíveis temperaturas de transição de fase (desordem \rightarrow ordem) e de cristalização dos sistemas $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com ($x = 0,25; 0,50$ e $0,75$) (Figura 4.3(a–c)). Pode-se verificar a partir da decomposição térmica dos precursores orgânicos alguns picos referentes a parâmetros térmicos.

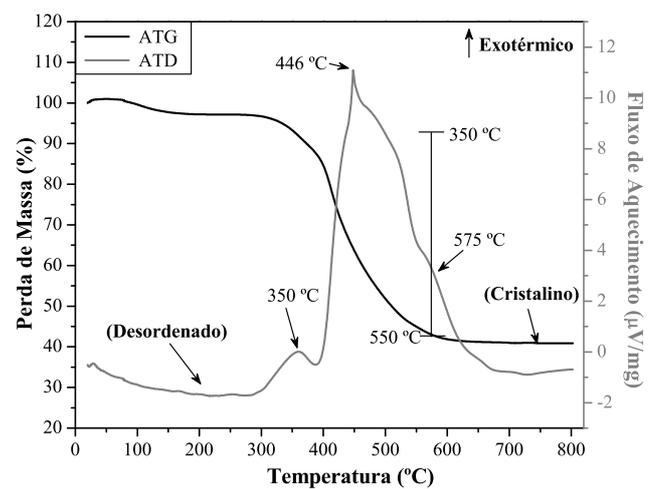
Pela Figura 4.3(a) pode-se observar o processo de decomposição térmica para o pó cerâmico precursor de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$ estruturalmente desordenado pela curva de AT. Nesta curva é notada uma perda de massa com aproximadamente 48% do pó precursor entre $350\text{--}550^\circ\text{C}$, que pode-se atribuir à perda de material orgânico. Pela curva de ATD observa-se um pico exotérmico pouco intenso ao redor de 350°C que corresponde à perda residual de compostos orgânicos provenientes do ácido cítrico e etileno glicol. O pico exotérmico mais intenso em 466°C pode ser atribuído à maior perda de compostos orgânicos ainda não decompostos do precursor desordenado. Um ombro de baixa intensidade em 555°C pode ser relacionado à possível temperatura de transição de fase do $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$ ou cristalização. Após a temperatura de 700°C não se observa praticamente nenhuma perda de massa, este comportamento é devido à completa formação do material e alta estabilidade térmica deste óxido [44].



(a)



(b)



(c)

Figura 4.3: Curvas de AT e ATD para os pós precursores dos sistemas $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$: (a) $x = 0,25$; (b) $x = 0,50$ e (c) $x = 0,75$.

De maneira semelhante, observa-se na Figura 4.3(b), o processo de decomposição térmica para o pó cerâmico de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50})\text{O}_3$ amorfo ou estruturalmente desordenado pela curva de AT. Entretanto, temos uma elevada perda de massa com aproximadamente 51% entre 350–550°C, que é devido à grande quantidade de material orgânico. Também observa-se um pico exotérmico pouco intenso ao redor de 350°C, referentes aos materiais orgânicos. Um pico exotérmico mais intenso em 456°C é notado para o $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50})\text{O}_3$, este comportamento também pode ser atribuído à maior perda dos precursores orgânicos ainda não decompostos. Um ombro de baixa intensidade em 565°C também pode ser relacionado ao aumento da temperatura de transição de desordenado para ordenado do material com maior concentração de Zr na rede. Após a temperatura de 700°C, também não se observa mais perda de massa. Na Figura 4.3(c) para o sistema $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,75}\text{Ti}_{0,25})\text{O}_3$ nota-se algumas pequenas diferenças para uma perda de massa de aproximadamente 47% do pó precursor entre 350–550°C. Também observa-se uma redução na temperatura do pico exotérmico para 446°C, nesta temperatura ocorre uma maior perda de compostos orgânicos ainda não decompostos do precursor amorfo. Um pequeno ombro em 575°C pode ser relacionado a possível temperatura de transição (desordenado para ordenado) do pó de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,75}\text{Ti}_{0,25})\text{O}_3$, desta forma pode-se observar por meio das curvas de ATD que o aumento da concentração de Zr na rede destes sistemas promove possivelmente um aumento na temperatura de cristalização.

4.3 Difração de raios-X: A ordem estrutural a longa distância

Após confirmar a temperatura de cristalização para os pós cerâmicos de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ por AT e ATD. Realizou-se os tratamentos térmicos em diferentes temperaturas e tempos para os materiais. Os pós cerâmicos obtidos, foram analisados por DRX para verificar a formação das fases (transformação de amorfo/desordenado

para cristalino/ordenado) e suas respectivas estruturas. A presença de picos de difração de raios-X, pode ser usada para verificar a ordem estrutural do material a longa distância ou a sua periodicidade [125].

A Figura 4.4 ilustra os padrões de DRX dos pós cerâmicos de todos os sistemas tratados termicamente a 350°C por 2 h em atmosfera ambiente. Pode-

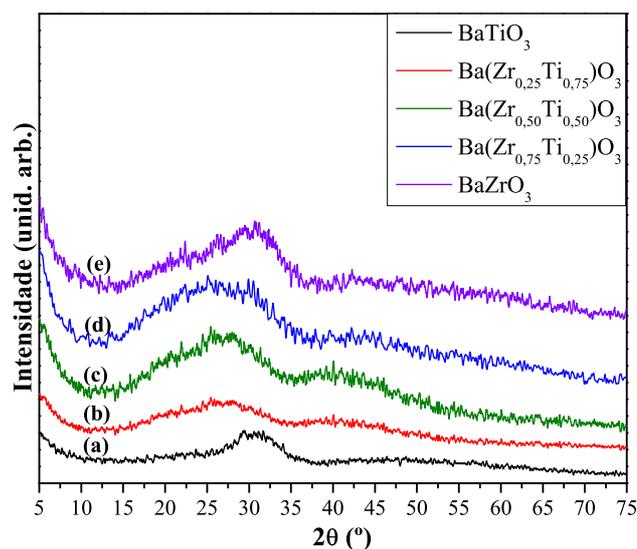


Figura 4.4: Padrões de DRX para os pós cerâmicos amorfos de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$.

se observar pelo DRX que todos os pós tratados termicamente a 350°C por 2 h apresentam-se amorfos ou estruturalmente desordenados a longa distância (Figura 4.4). Este comportamento indica uma grande quantidade de defeitos em todos estes sistemas cerâmicos. Também observa-se o mesmo comportamento para todos os pós tratados termicamente a 350°C por 4 h. Entretanto, quando os pós são tratados termicamente a 375°C por longos tempos (24 ou 48 h), observa-se o aparecimento de uma fase intermediária. Esta fase é o carbonato de bário (BaCO_3) cristalino que permanece nos sistemas que ainda estão no estado amorfo e desordenados a longa distância.

A Figura 4.5 ilustra os padrões de DRX dos pós cerâmicos de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com $x = 0,25$; $0,50$ e $0,75$ tratados termicamente a 700°C por 2 h em atmosfera ambiente.

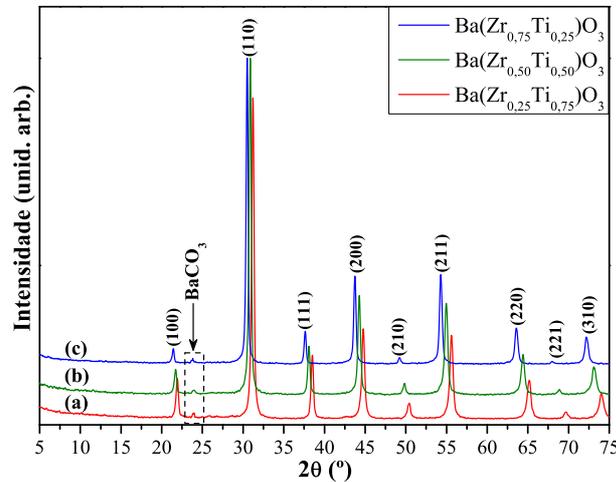


Figura 4.5: Padrões de DRX para os pós cerâmicos cristalinos de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$: (a) $x = 0,25$; (b) $x = 0,50$; (c) $x = 0,75$.

Pode-se observar pela Figura 4.5 que os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com $x = 0,25$; $0,50$ e $0,75$ apresentam-se periódicos a longa distância todos com estrutura do tipo cúbica, entretanto não são sistemas monofásicos, devido a presença de uma pequena quantidade de fase adicional de BaCO_3 . O BaCO_3 é formado durante o processo de calcinação, devido à presença de material orgânico residual utilizado na síntese que leva à formação de uma atmosfera redutora dentro do forno.

A Figura 4.6 ilustra os padrões de DRX para o pó cerâmico de BaTiO_3 tratados termicamente a 375°C por 48 h em atmosfera ambiente.

Pela Figura 4.6 observa-se que todos os padrões de DRX indicam a presença de uma única fase relacionada ao BaCO_3 , tendo uma boa indexação com a ficha cristalográfica em linhas verticais. Entretanto, o sistema com fase pura de BaTiO_3 pode ser obtido sem fase adicional de BaCO_3 quando tratados termicamente a 700°C

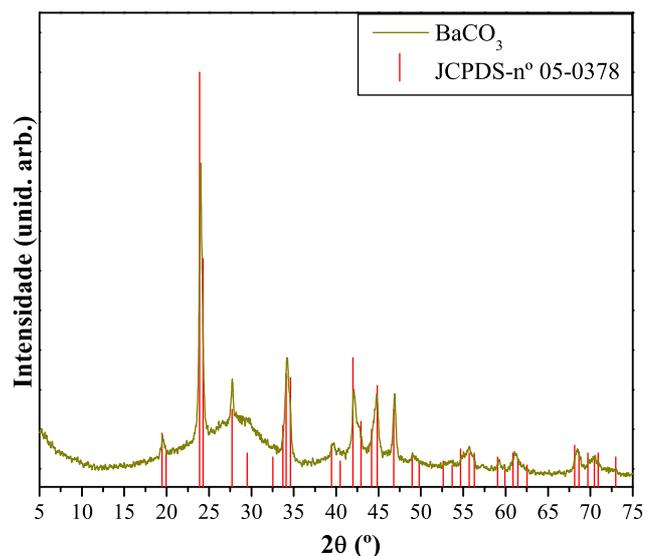


Figura 4.6: Padrões de DRX para o precursor de BaTiO_3 tratados termicamente a 375°C por 48 h.

por 2 h e 4 h. Estes resultados indicam a possível presença de um sistema de Ti amorfo ou estruturalmente desordenado a longa distância (Figura 4.6).

As Figuras 4.7(a-e) ilustram os padrões de DRX para todos os sistemas de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ tratados termicamente a 700°C por 4 h em atmosfera ambiente.

Pode-se observar pelas Figuras 4.7(a-e) que todos os sistemas são ordenados ou periódicos à longa distância e monofásicos sem fases deletérias. As estruturas dos respectivos sistemas foram indexadas com as fichas cristalográficas em linhas verticais. O BaTiO_3 apresenta estrutura tetragonal e os demais sistemas $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com $x = 0,25; 0,50; 0,75$ e 1 tem estrutura cúbica. Por meio do refinamento Rietveld ficou comprovado que quando o sistema $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$ é tratado termicamente a 1100°C por 2 h, apresenta estrutura cúbica com um sistema monofásico e completamente livre da fase intermediária de BaCO_3 . Para todos os sistemas cristalinos apresentados na Figuras 4.7(a-e) foram calculados os parâmetros de rede com o programa GSAS [126]. Os valores dos parâmetros de rede foram comparados com os respectivos

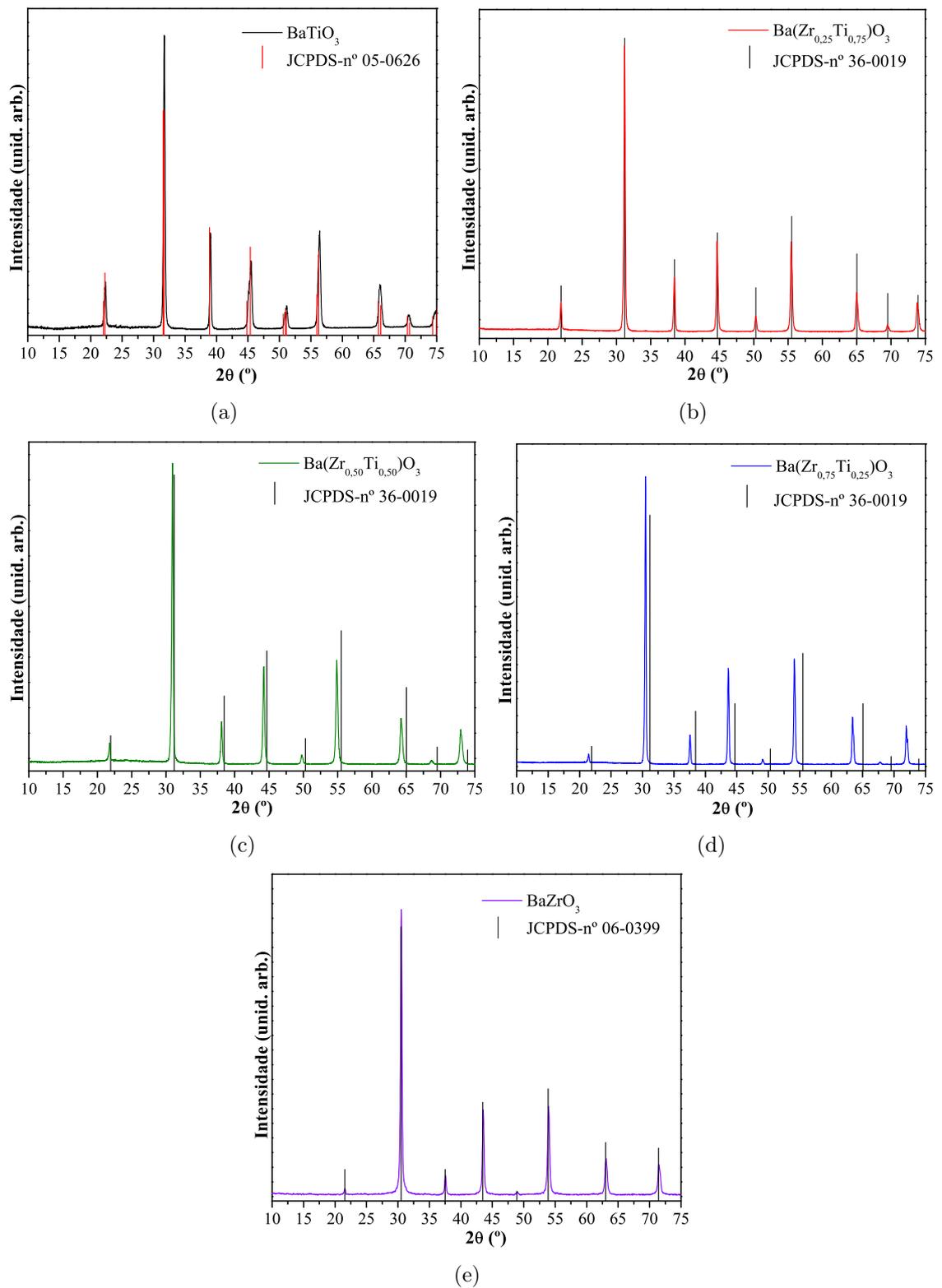


Figura 4.7: Padrões de DRX para os pós cerâmicos cristalinos de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$.

valores encontrados nas fichas cristalográficas e são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Parâmetros de rede das fichas JCPDS e obtidos por refinamento de Rietveld.

$\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$	Parâmetros de rede (JCPDS) [Å]	Parâmetros de rede (Refinados) [Å] [126]
$x = 0$	$a = b = 3,994$ e $c = 4,038$	$a = b = 3.9997$ e $c = 4.0311$
$x = 0,25$	$a = b = c = 4.0520$	$a = b = c = 4,0580$
$x = 0,50$	$a = b = c = 4,1031$	$a = b = c = 4,1041$
$x = 0,75$	$a = b = c = 4,1339$	$a = b = c = 4,1498$
$x = 1$	$a = b = c = 4.1930$	$a = b = c = 4.1930$

Como é possível observar pelos dados dos parâmetros de rede apresentados na Tabela 4.1, os resultados experimentais refinados obtidos para estes sistemas cerâmicos estão bem próximos aos parâmetros de rede teóricos reportados nas respectivas fichas cristalográficas dos materiais [127–129].

A Figura 4.8 ilustra os padrões de DRX dos pós cerâmicos de BaTiO_3 tratados termicamente a 400°C , 500°C , 600°C e 700°C por 2 h.

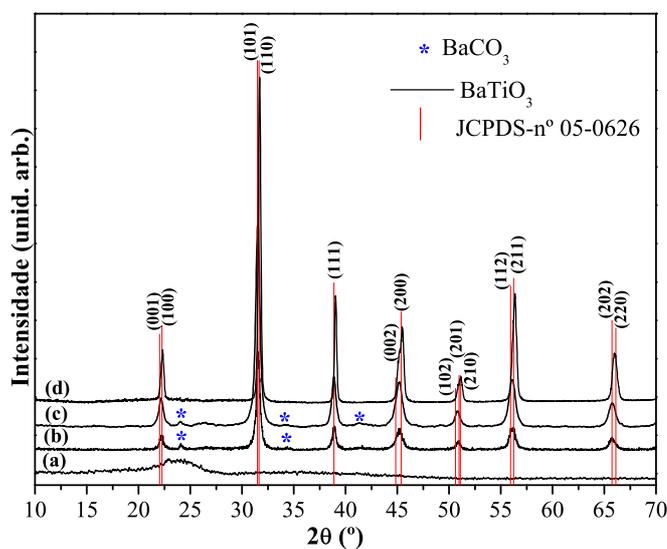


Figura 4.8: Padrões de DRX para os pós de BaTiO_3 tratados termicamente a: (a) 400°C , (b) 500°C , (c) 600°C e (d) 700°C por 2 h em atmosfera ambiente.

Os pós de BaTiO_3 tratados termicamente a 400°C não apresentam picos de difração, caracterizando um material estruturalmente desordenado à longa distância (Figura 4.8(a)). Entretanto, quando o pó de BaTiO_3 foi tratado a 500°C pode-se notar a presença de muitos picos de difração, indicando que o material está se organizando (Figura 4.8(b)). Neste caso, nota-se que os picos não estão completamente divididos, por exemplo: $(001)/(100)$ e $(002)/(200)$. Também têm-se a presença de uma fase secundária referente ao BaCO_3 , a presença desta fase é devido a presença de atmosfera redutora formada pela decomposição dos compostos orgânicos residuais (Figura 4.8(b,c)). Com o aumento da temperatura observa-se um aumento na intensidade dos picos de difração e também divisão dos picos (Figura 4.8(d)). Todos os picos encontrados são relacionados à fase tetragonal do material em bom acordo com a literatura [61] e a respectiva ficha cristalográfica JCPDS n° 05-0626 [127].

A Figura 4.9(a) ilustra os padrões de DRX para os pós cerâmicos de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$ tratados termicamente a 400 , 500 , 600 e 700°C por 2 h e (b) os padrões de DRX para os pós cerâmicos de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$ tratados termicamente a 700°C em forno convencional por 2 h com taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ e em forno de micro-ondas por 10 min com taxa de aquecimento de $50^\circ\text{C}/\text{min}$.

Pelos padrões de DRX ilustrados pelas Figuras 4.9(a,b) pode-se observar em ambas as condições a presença da fase adicional de BaCO_3 . A Figura 4.9(a) indica que o pó de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$ tratado termicamente a 400°C é estruturalmente desordenado a longa distância. Por outro lado, quando o pó é tratado termicamente a 500°C temos uma maior quantidade da fase de BaCO_3 , enquanto a fase desejada permanece em estado amorfo. Após tratamento térmico a 600 e 700°C por 2 h, ocorre a formação do $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$ com aumento na quantidade de fase intermediária de BaCO_3 , esta fase só é eliminada quando os pós são tratados termicamente a 700°C por 4 h. Duran e colaboradores [130] e também recentemente Ramajo e co-autores [131] reportaram que a taxa de aquecimento e temperatura exercem influência na formação

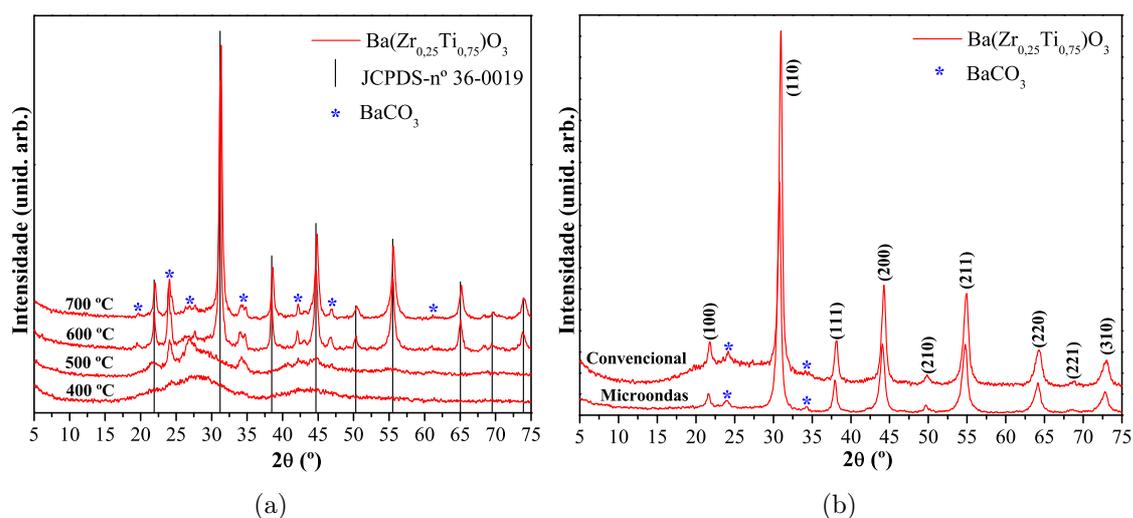


Figura 4.9: Padrões de DRX para os sistemas de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$ tratados termicamente a: (a) diferentes temperaturas e (b) em forno de micro-ondas por 10 min e convencional por 2 h.

da fase pura de BaTiO_3 e eliminação da fase intermediária. Entretanto, os ensaios realizados com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ em forno convencional e a $50^\circ\text{C}/\text{min}$ em forno de micro-ondas indicam que esta fase intermediária ainda permanece na matriz do $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$ (Figura 4.9(b)). Desta forma, nossos resultados indicam que o tempo de processamento ≥ 4 h em elevadas temperaturas $\geq 700^\circ\text{C}$ são ótimos para eliminação desta fase intermediária.

A Figura 4.10 ilustra o DRX para os pós cerâmicos de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$ tratados termicamente a 400°C , 500°C , 600°C e 700°C por 2 h.

Os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$ tratados termicamente a 400°C também não apresentam picos de difração, sendo desordenados a longa distância (Figura 4.10(a)). Nota-se a presença de picos de difração com baixa intensidade, a partir de 500°C . Este comportamento, caracteriza a presença de ordem-desordem estrutural a longa distância (Figura 4.10(b)). O aumento da temperatura promove a redução nos defeitos estruturais, aumento na intensidade dos picos de difração e decomposição da

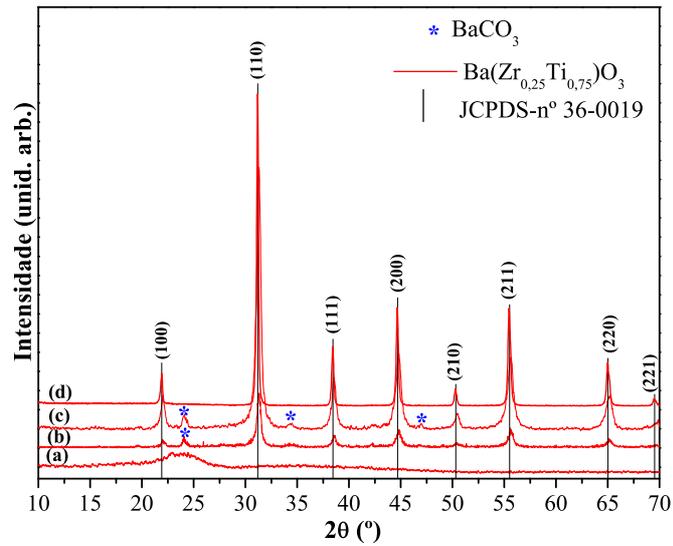


Figura 4.10: Padrões de DRX para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$ tratados termicamente a: (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C, e (d) 700°C por 2 h em atmosfera ambiente.

fase intermediária ($\text{BaCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{BaO} + \text{CO}_2$) com o rearranjo dos clusters de bário dentro da rede do $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$ (Figura 4.10(c,d)). Todos os picos de difração encontrados estão relacionados a estrutura cúbica do material em boa concordância com a literatura [132] e a respectiva ficha cristalográfica JCPDS n° 36-0019 [128].

A Figura 4.11 ilustra os padrões de DRX para os pós cerâmicos de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50})\text{O}_3$ tratados termicamente a 400°C, 500°C e 700°C por 2 h em atmosfera ambiente.

Pela Figura 4.11(a) pode-se notar que o pó de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50})\text{O}_3$ tratado termicamente a 400°C apresenta-se desordenado à longa distância. Quando o pó precursor é tratado termicamente a 500°C e a 600°C por 2 h observa-se a presença da fase de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50})\text{O}_3$ e da fase intermediária de BaCO_3 (Figura 4.11(b,c)). Como mostrado anteriormente, o aumento da temperatura promove a decomposição do BaCO_3 e formação do sistema monofásico a 700°C por 2 h (Figura 4.11(d)). Pode-se perceber um deslocamento dos picos para a esquerda em relação a ficha JCPDS card

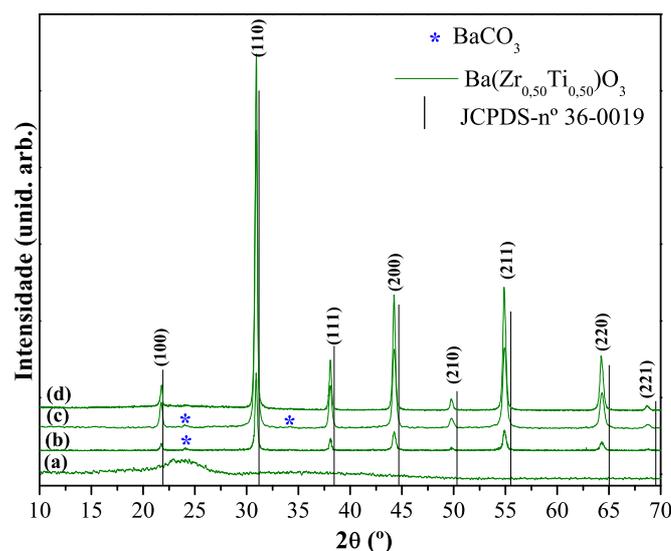


Figura 4.11: Padrões de DRX para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50})\text{O}_3$ tratados termicamente a: (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C e (d) 700°C por 2 h em atmosfera ambiente.

n°. 36-0019, este comportamento é devido ao aumento nos valores dos parâmetros de rede. Também, todos os picos são relacionados a estrutura cúbica do material em bom acordo com a literatura [133].

A Figura 4.12 ilustra os padrões de DRX para os pós cerâmicos de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,75}\text{Ti}_{0,25})\text{O}_3$ tratados termicamente a 400°C, 500°C, 600°C e 700°C por 2 h.

Os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,75}\text{Ti}_{0,25})\text{O}_3$ tratados termicamente a 400°C, também não apresentam picos de difração o que caracteriza como um material desordenado (Figura 4.12 (a)). Entretanto, quando os pós cerâmicos são tratados termicamente a 500 e a 600°C temos a coexistência das fases de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,75}\text{Ti}_{0,25})\text{O}_3$ e BaCO_3 (Figura 4.12 (b,c)). Quando os pós precursores são tratados a 700°C por 2 h (Figura 4.12 (d)), pode-se notar somente a presença do sistema monofásico e todos os picos são relacionados à estrutura cúbica de acordo com a literatura [134].

A Figura 4.13 ilustra o DRX para os pós cerâmicos de BaZrO_3 tratados termicamente a 400°C, 500°C, 600°C e 700°C por 2 h em atmosfera ambiente.

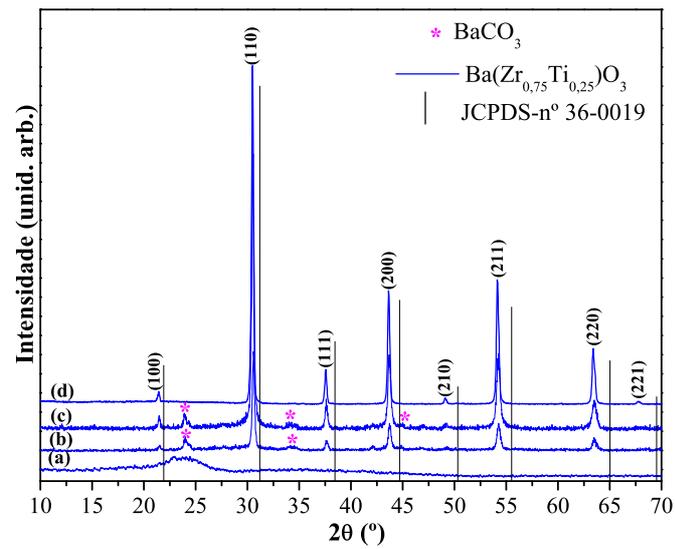


Figura 4.12: Padrões de DRX dos pós de Ba(Zr_{0.75}Ti_{0.25})O₃ tratados termicamente a: (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C e (d) 700°C por 2 h em atmosfera ambiente.

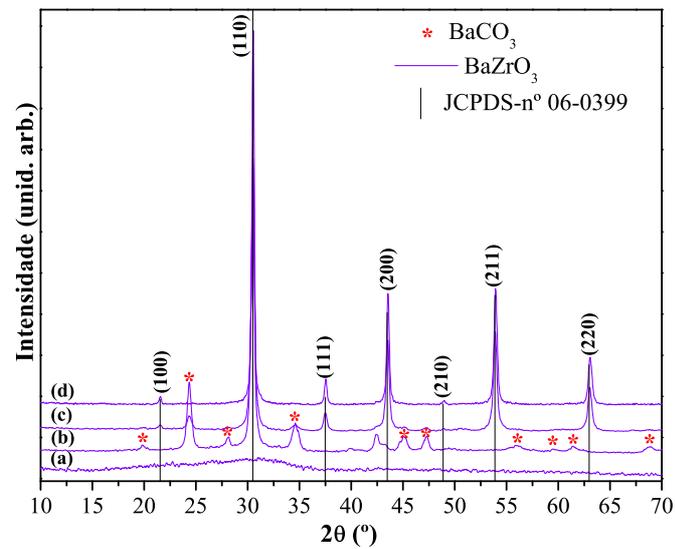


Figura 4.13: Padrões de DRX para os pós de BaZrO₃ tratados termicamente a: (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C e (d) 700°C por 2 h em atmosfera ambiente.

Os pós de BaZrO_3 tratados termicamente a 400°C não apresentam picos de difração o que também caracteriza um material desordenado à longa distância (Figura 4.13(a)). Na Figura 4.13(b,c) observa-se que nos pós tratados termicamente a 500°C e a 600°C apresenta a fase de BaZrO_3 , mas também têm-se a presença de uma fase intermediária relacionada ao * BaCO_3 , esta fase é formada antes da fase BaZrO_3 . Por outro lado, quando o pó é tratado à temperatura de 700°C por 2 h (Figura 4.13(d)), pode-se observar que todos os picos então em boa concordância com a literatura [135,136] e com a respectiva ficha cristalográfica JCPDS n° 06-0399 [129] relacionados à estrutura cúbica. Também nota-se que o pico (221) desaparece para este material em relação às fases cúbicas dos sistemas de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,50})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,50})\text{O}_3$ e $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,75}\text{Ti}_{0,25})\text{O}_3$. Este comportamento é devido a um elevado aumento na simetria da rede do material, causado pelo aumento dos parâmetros de rede e do volume da cela unitária devido ao zircônio [137].

4.4 Espectroscopia Raman: A ordem estrutural a curta distância

A espectroscopia Raman foi utilizada porque diferentes estruturas com diferentes simetrias são observadas para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. Os pós de BaTiO_3 apresentam uma estrutura tetragonal à temperatura ambiente com grupo espacial $P4mm$ (n° 99) e simetria C_{4v} . Desta forma, os espectros de espalhamento Raman apresentam modos vibracionais ativos com intensidade relativa considerável para este material. Quando ocorre a substituição de titânio por zircônio na rede, ou seja, quando a composição estequiométrica do material é $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$ a estrutura passa a ser cúbica à temperatura ambiente com grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (n° 221) e simetria O_h [138].

A espectroscopia Raman é uma técnica espectroscópica de boa precisão que proporciona, em poucos segundos, informação estrutural dos materiais, composto

orgânico ou inorgânico, permitindo assim sua identificação estrutural à curta distância. Sua análise baseia-se no espalhamento inelástico da luz monocromática com determinada frequência, ao incidir sobre o material a ser estudado, cuja maior parte da luz espalhada também apresenta a mesma frequência daquela incidente. Somente uma pequena porção da luz é espalhada inelasticamente frente a vibração da rede do sólido a temperatura ambiente e devido à interação da luz com a matéria. Esta característica é intrínseca do material analisado e independe da frequência da luz incidente [139].

A luz que manteve a mesma frequência da incidente é chamada de dispersão Rayleigh, mas aquela que mudou revela a composição molecular ou estrutural deste mesmo e é conhecido como espalhamento Raman. Esta técnica é aplicada diretamente sobre a amostra em questão (pós cerâmicos), não sendo necessário fazer uma preparação especial do material, podendo ser utilizado um simples porta amostra. Além do mais, não há alteração na superfície do material [140].

Para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ são observadas diferentes simetrias, dependendo da composição estequiométrica dos materiais, sendo designados dois tipos de modos: ópticos longitudinal (LO) e ópticos transversal (TO). Os cristais simples bem como os pós cerâmicos apresentam estes modos vibracionais, que podem ser utilizados na determinação das frequências destes modos [141]. O “soft mode” foi utilizado como monitoramento do modo vibracional em menor número de onda $E(\text{TO}_1)$. Este modo serve para verificar uma possível transição de fase no material se o “soft mode” sofrer um deslocamento [142].

Os espectros Raman deste trabalho foram obtidos em um espectrômetro FT-Raman com um comprimento de onda de excitação (1064 nm), a temperatura ambiente. De acordo com Sanjurjo e colaboradores [143] e também Taguchi e co-autores [144] o “soft mode” é assim chamado porque seu valor se desloca para as regiões de mais baixas frequências e apresentam um “softening” ou simplesmente uma

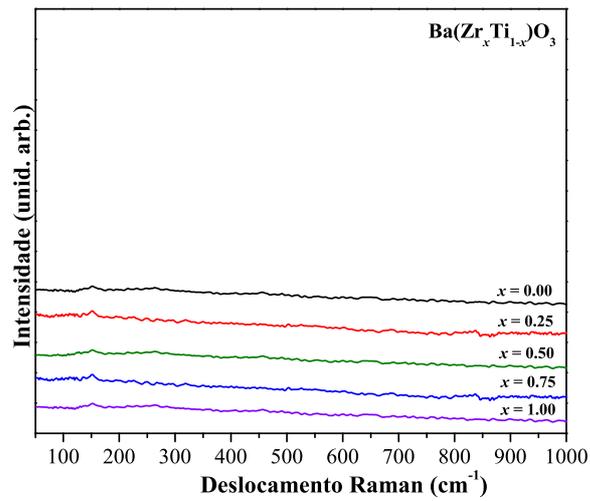
suavização, sendo muito utilizado na literatura para verificar mudanças de simetria em cristais.

A Figura 4.14 ilustra os espectros Raman para os pós cerâmicos de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, com diferentes composições tratados termicamente em diferentes temperaturas: 400°C, 500°C e a 700°C por 2 h.

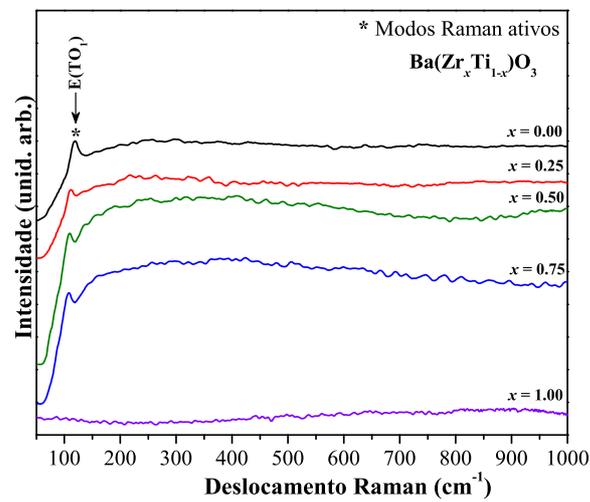
Pela Figura 4.14(a) pode-se observar que pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com diferentes composições tratados termicamente a 400°C por 2 h não apresentam modos vibracionais Raman ativos, ou seja, estes materiais estão desordenados à curta distância e não espalham a luz do laser que as incide.

Os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com diferentes composições tratados termicamente a 500°C, apresentam fase adicional de BaCO_3 , com um pico em torno de 1064 cm^{-1} , apesar de não estar apresentado na Figura 4.14(b). Este resultados estão em boa concordância com a literatura [145]. A presença de fases cristalinas para os sistemas de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ pode ser observado pelo modo Raman ativo $\text{E}(\text{TO}_1)$ em torno de $(118\text{--}108\text{ cm}^{-1})$. Este é um modo transversal de baixa intensidade dos clusters polares de $[\text{TiO}_6]$ na rede dos sistemas $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com ($x = 0,25, 0,50$ e $0,75$). Desta forma, este modo não é observado para o clusters não-polares de $[\text{ZrO}_6]$ [146].

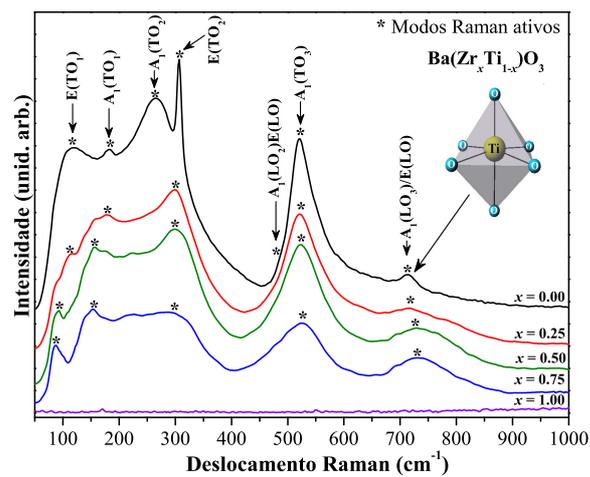
Na literatura [147] atribuem o nome de “quasimodo” a este modo que é denominado soft mode, como descrito previamente e serve para monitorar o vetor fónon no eixo ferroelétrico das cerâmicas de BaTiO_3 que é de 45° . Desta forma este modo aparece bem definido juntamente com o modo $\text{A}_1(\text{TO}_1)$ como pode-se observar na Figura 4.14(c). A Figura 4.14(c) ilustra os sete picos Raman do BaTiO_3 e seus modos ativos que são característicos de um material com estrutura tetragonal a curta distância. Alguns deste modos Raman desaparecem, diminuem a intensidade e ficam mais alargados com o aumento da concentração de Zr na rede. Isto ocorre, devido a um aumento de simetria na rede dos sistemas $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x = 0,25, 0,50$ e $0,75$), que apesar de apresentarem estruturas cúbicas possuem modos Raman ativos, devido



(a)



(b)



(c)

Figura 4.14: Espectros Raman para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com diferentes composições (x) tratados termicamente a: (a) 400°C , (b) 500°C e (c) 700°C todos por 2 h em atmosfera ambiente.

a rede apresentar clusters $[\text{TiO}_6]$ com simetria tetragonal em uma matrix globalmente cúbica e também ocorre uma redução nas interações dipolares entre os cluters polares, devido a preseça de clusters não-polares $[\text{ZrO}_6]$ [146, 148].

Os modos vibracionais Raman ativos entre 50 e 1000 cm^{-1} correspondentes aos modos ópticos longitudinais $[\frac{A_1(LO_2)}{E(LO)}, \frac{A_1(LO_3)}{E(LO)}$ e os transversais $[E(\text{TO}_1), A_1(\text{TO}_1), A_1(\text{TO}_2), E(\text{TO}_2)$ e $A_1(\text{TO}_3)]$ dos pós cerâmicos tratados termicamente a 700°C de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com diferentes composições, são mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Modos vibracionais Raman ativos: longitudinais e transversais.

$\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$	$E(\text{TO}_1)$	$A_1(\text{TO}_1)$	$A_1(\text{TO}_2)$	$E(\text{TO}_2)$	$\frac{A_1(LO_2)}{E(LO)}$	$A_1(\text{TO}_3)$	$\frac{A_1(LO_3)}{E(LO)}$
$x = 0$	118	184	265	307	486	521	714
$x = 0,25$	114	178	-	301	-	521	716
$x = 0,50$	93	157	-	301	-	523	718
$x = 0,75$	87	153	-	-	-	523	718
$x = 1$	-	-	-	-	-	-	-

Pode-se observar na Tabela 4.2 um maior deslocamento para menores valores do modo $E(\text{TO}_1)$ que é o chamado soft mode, e também o desaparecimento de modos relacionados à fase tetragonal [149], para a composição $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$. Este comportamento ocorre devido ao grupo pontual de simetria octaédrico (O_h) ser elevado. Como estes pós cerâmicas $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x = 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) apresentam estrutura cúbica, temos um redução na assimetria da rede e menor espalhamento Raman. Mas, como o BaTiO_3 tem simetria C_{4v} que é mais baixa, ocorre um maior espalhamento Raman. Assim, os eixos ópticos do cristal estão perpendicular e portanto eles podem ser alinhados para corresponder à direção de polarização ao feixe incidente do laser [150]. Como o BaTiO_3 apresenta parâmetros de rede ($a = b = 3,9961$ e $c = 4,0369$) para a cela unitária, a sua distorção tetragonal devido os $[\text{TiO}_6]$ clusters apresentarem o átomo de (Ti) fora do centro octaedro, leva este material exibir modos Raman ativos bem definidos (Tabela 4.2).

Os modos Raman $A_1(\text{TO}_1)$ e $A_1(\text{TO}_3)$ são modos de estiramento simétrico

e antisimétrico (Ti–O–Zr–O) clusters na rede [151, 152]. Os modos $E(\text{TO}_1)$ e $E(\text{TO}_2)$ podem ser associados com a transição de fase tetragonal para cúbica dos sistemas de $\text{BaTiO}_3 \rightarrow \text{BaZrO}_3$, ou seja, estes modos indicam a presença de clusters polares na rede [153]. O modo $A_1(\text{LO}_3)$ é devido a sítios que apresentam clusters polares de $[\text{TiO}_6]$ ou octaedros de titânio distorcidos [154]. O acoplamento dos modos Raman $A_1(\text{TO}_1)$ e o modo alargado $A_1(\text{TO}_2)$ faz reduzir a intensidade do modo Raman $A_1(\text{TO}_2)$, devido a incorporação de Zr na rede [155]. Os outros modos são derivados da vibração da rede na direção longitudinal e transversal [156].

4.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho: Estiramento da ligação metal–oxigênio

A absorção de radiações electromagnéticas por átomos ou moléculas exige que elas tenham energia apropriada e que haja um mecanismo de interação que permita a transferência de energia. O mecanismo apropriado para a excitação vibracional é proporcionado pela variação periódica de dipolos elétricos na molécula durante as vibrações, então a transferência de energia ocorre por interação destes dipolos oscilatórios com o campo elétrico oscilatório da luz (radiação infravermelha), desde que a frequência com que ambos variam seja a mesma. De um modo geral a espectroscopia vibracional no infravermelho, mede diferentes tipos de vibrações entre átomos de acordo com suas ligações interatômicas [157].

No espectro de infravermelho é habitual representar os espectros em absorbância como nos de ultravioleta-visível. Isto pode ser feito traçando a percentagem de luz transmitida em função do comprimento de onda (ou, vulgarmente, do n.º de ondas em cm^{-1}) [158]. Neste trabalho de doutorado foi usada a técnica de espectroscopia de infravermelho em modo de transmitância foi usada para acompanhar a formação da estrutura na região da ligação metal-oxigênio.

As bandas de absorção de estiramento (simétrico e assimétrico) para as

ligações metal-oxigênio podem ser observadas nas regiões de baixo número de onda entre 600–465 cm^{-1} . Os espectros nas regiões entre 600–4000 cm^{-1} não foram colocados neste trabalho mas foram analisados. Para os espectros nesta ampla parte, analisou-se as bandas de absorção em 2237–2360 cm^{-1} que são relacionadas ao νCO_2 presente na atmosfera e na parte orgânica dos precursores, uma banda larga de absorção entre 3198–3631 cm^{-1} relatada a $\nu\text{H}_2\text{O}$, devido à umidade do ar, pequenas bandas de absorção na faixa de 2974–2979 cm^{-1} são relacionadas à presença de grupos (νCH and νCH_2) com estiramento simétrico, devido a presença de material orgânico residual (ácido cítrico e etileno glicol) nas amostras tratadas termicamente a 400°C e a 500°C. Também observou-se bandas de absorção em 673, 1367, 1454 e 1745 cm^{-1} relacionadas a compostos orgânicos residuais ($\nu\text{C-O}$ e $\nu\text{C=O}$) de ésteres de ácidos carboxílicos. Além disso, verificou-se bandas de absorção em 950 cm^{-1} ($\nu\text{O-C=O}$) devido ao estiramento das ligações do grupo carboxílico [159–161].

De acordo com literatura [158], a frequência vibracional de uma ligação aumenta quanto maior a força de ligação e também com a redução da massa do sistema. Portanto, nos sistemas com ligações simples, duplas e triplas a frequência vibracional das ligações aumenta conforme o aumento do número de ligações no átomo [162]. Analogamente, pode-se comparar o aumento da frequência da ligação metal-oxigênio (O-Ti-O e O-Zr-O) para os clusters: $\nu[\text{TiO}_5]/[\text{ZrO}_5] < \nu[\text{TiO}_6]/[\text{ZrO}_6]$.

A Figura 4.15(a-e) ilustra os espectros de infravermelho na faixa de 415–600 cm^{-1} para os pós cerâmicos de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com diferentes composições tratados termicamente em diferentes temperaturas: 400°C, 500°C e 700°C por 2 h.

A primeira banda entre 473-500 e em 509 cm^{-1} foi atribuída à presença de clusters de $[\text{TiO}_5]$ e/ou $[\text{ZrO}_5]$ e a segunda banda entre 507–552 cm^{-1} foi atribuída à presença de clusters de $[\text{TiO}_6]$ e/ou $[\text{ZrO}_6]$ ambos com estiramento simétrico/assimétrico, devido ao menor movimento dos átomos nos sólidos. Este resultado é bem similar ao encontrado em nosso trabalho anterior [88, 89]. Neste estudo

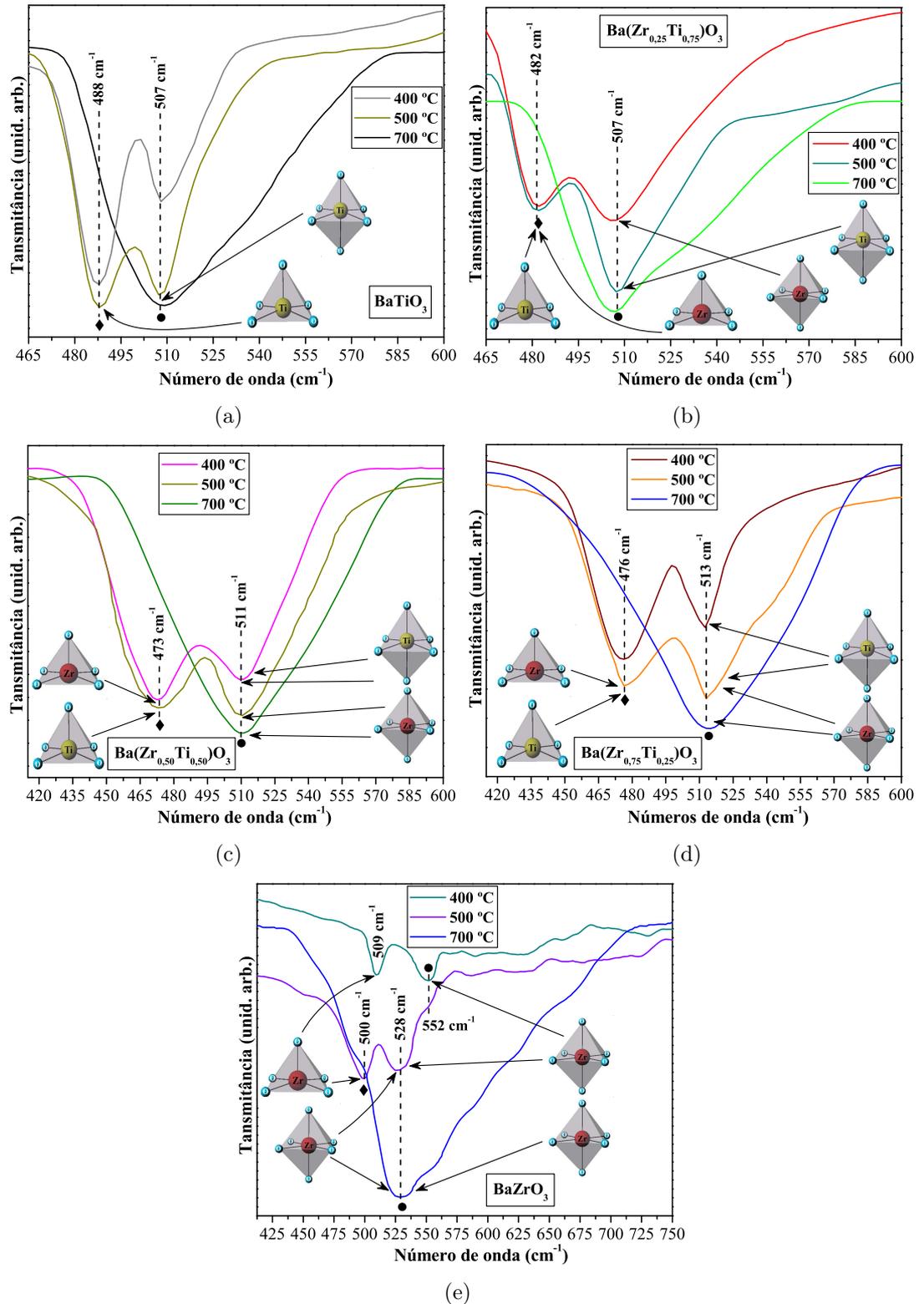
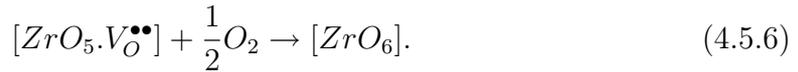
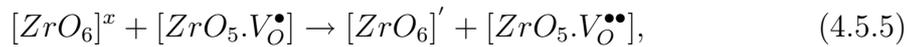
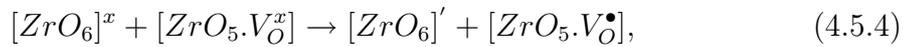
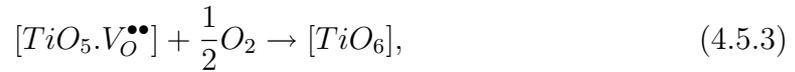
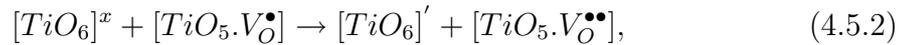
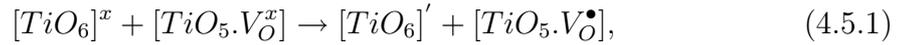


Figura 4.15: Espectros de infravermelho para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com diferentes composições: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$. Tratados termicamente em diferentes temperaturas (400 °C, 500 °C e 700 °C) por 2 h em atmosfera ambiente.

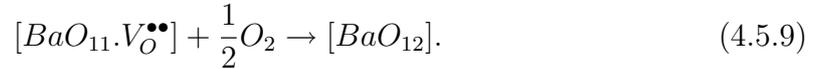
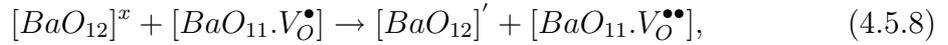
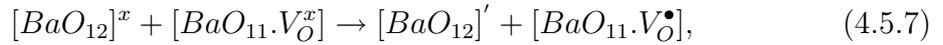
notou-se o aparecimento de duas bandas, uma em menor valor de número de onda relacionada aos clusters de $[\text{TiO}_5]$ e/ou $[\text{ZrO}_5]$ e outra em maior valor de número de onda que é devido aos clusters de $[\text{TiO}_6]$ e/ou $[\text{ZrO}_6]$ (Figura 4.15(a-e)). O mesmo comportamento foi notado em filmes finos de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$ tratados a 400°C por diferentes tempos em atmosfera de oxigênio.

Pode-se observar pelas Figuras 4.15(a-e) que a substituição de Ti por Zr na rede dos sistemas $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ promove um deslocamento das bandas para regiões de maior número de onda. Este comportamento é devido a variação de densidade eletrônica entre os átomos de (Ti-O) e (Zr-O), pode-se notar que os clusters de $[\text{ZrO}_6]$ formam ligações de caráter mais iônicos do que os clusters de $[\text{TiO}_6]$ que tendem a formar ligações de caráter mais covalentes [163], apesar de ambos os clusters apresentar ligações covalentes. Também nota-se que as bandas com menor número de onda estão sendo ligadas aos clusters com uma configuração do tipo piramidal ou pirâmide de base quadrada, estes clusters $[\text{TiO}_5.V_{\text{O}}^z]$ e/ou $[\text{ZrO}_5.V_{\text{O}}^z]$ podem estar associados a vacâncias de oxigênio [$V_{\text{O}}^z = V_{\text{O}}^x$ (neutra), V_{O}^\bullet (mono-ionizado) e $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ (di-ionizado)]. Estes clusters intermediários podem ser transformadas em $[\text{TiO}_6]$ e/ou $[\text{ZrO}_6]$ com o aumento do tratamento térmico e eliminação destes defeitos, segundo as equações de clusters complexos:

Para os formadores de rede (Ti e Zr):



e também pode ser estendida para o modificador de rede (Ba):



4.6 Espectroscopia de absorção de raios-X: Estrutura local de coordenação dos clusters (Ti e Zr)

A espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) é uma técnica em que um feixe de fótons de raios-X atravessa um determinado material com energia específica com intensidade de raio incidente, o qual decresce de uma quantidade que é dependente das características de absorção do material irradiado [164–167]. Quando a energia deste fóton é suficiente para excitar um elétron de um nível profundo do material a um nível raso (desocupado), a taxa de absorção aumenta rapidamente e o espectro apresenta um salto como ilustrado na Figura 4.16.

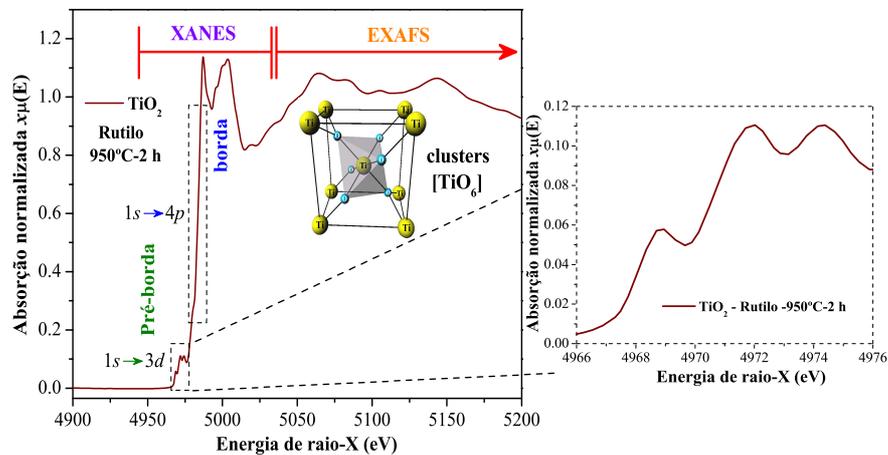


Figura 4.16: Espectro de XANES normalizado para TiO_2 -Rutilo na borda-K do átomo de Ti. A inserção ilustra a célula unitária do TiO_2 e a ampliação indica a região da pré-borda.

Este salto é conhecido na literatura como borda de absorção [168]. O processo básico de XAS consiste na excitação de elétrons localizados nos níveis mais próximos do núcleo. Quando o elétron é excitado do nível $1s$, chamamos esta borda de absorção de K. A borda L é correspondente à retirada de um elétron do nível $n = 2$ e a borda M é correspondente ao nível $n = 3$ e assim por diante. Na verdade existem 3 bordas L, pois o nível $n = 2$ é dividido nos níveis $2s$ (borda L_I), $2p_{1/2}$ (borda L_{II}) e $2p_{3/2}$ (borda L_{III}) [169].

Analogamente existem cinco bordas M. Pode-se observar alguns destes processos de transições eletrônicas para o Ti pela Figura 4.17.

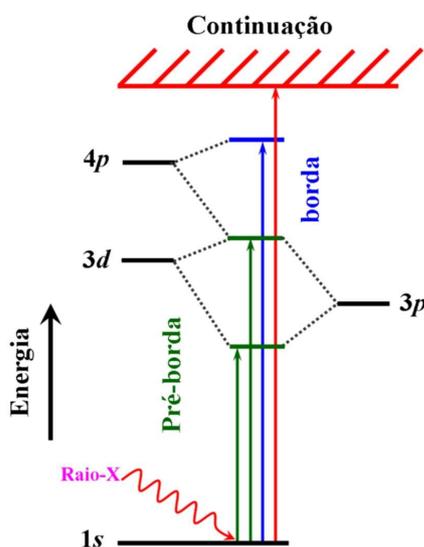


Figura 4.17: Efeito fotoelétrico no qual um feixe de raios-X com energia específica é utilizado para promover um elétron da camada K (nível profundo) para a camada M (nível raso).

Pode-se observar pela Figura 4.17, os processos envolvidos no efeito fotoelétrico, após a absorção de raios-X pelos átomos de Ti. No espectro de XAS ilustrado pela Figura 4.16 nota-se uma divisão em duas regiões distintas. A primeira parte do espectro é chamada de *X-ray Absorption Near Edge structure* (XANES), que é um tipo de espectroscopia de absorção e a sua extensão que é a segunda parte

chamamos de *Edge X-ray Absorption Fine Structure* (EXAFS), também um tipo de espectroscopia de absorção. Entretanto, cada uma com as suas particularidades.

A região de XANES é compreendida até a faixa de 50 eV acima da região da borda de absorção do material neste caso para o Ti é 4966 eV [170]. Esta apresenta variações estreitas e intensas de absorção. A análise teórica do espectro XANES envolve a resolução da equação de Schrödinger para um intervalo de baixa energia, no qual a interação do elétron com o átomo é muito forte. Mais especificamente, o elétron é ejetado para um estado a apenas algumas dezenas de eV acima da energia de Fermi, devido a baixa energia cinética e grande caminho médio livre, ocorre favorecimento dos processos de espalhamentos múltiplos inelásticos do fotoelétron [171]. Portanto, a interação de muitos corpos, espalhamentos múltiplos, distorção da função de onda do estado excitado pelo campo de Coulomb etc., são efeitos de grande importância nas características do espectro XANES [172].

Devido a estes efeitos, e principalmente, ao espalhamento inelástico dos elétrons excitados e ao tempo de vida finito dos buracos (h^\bullet) próximos ao núcleo, somente um grupo (clusters) de tamanho finito é relevante para determinar o estado final da onda do fotoelétron. As mudanças ao redor da distribuição de carga de um dado átomo em ambientes químicos diferentes podem alterar as energias dos níveis do núcleo, produzindo mudanças na borda de absorção que se destacam nesta região do espectro [172].

A segunda parte do espectro é relatada a absorção de energia que ocorre na faixa de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção (EXAFS), apresentando oscilações mais suaves na absorção. No espectro de EXAFS, considera-se o envolvimento de apenas dois átomos, um absorvedor e outro retroespalhador. No limite do espectro de EXAFS, devido à alta energia empregada, a interação entre os elétrons e os átomos vizinhos torna-se cada vez menos intensa. Desta forma, em altas energias o espalhamento dos elétrons excitados é bastante fraco, levando a uma contribuição

significativa para a função de onda do estado final nas proximidades do átomo absorvedor, devido à trajetória na qual o elétron é espalhado somente uma única vez antes de retornar ao átomo absorvedor (espalhamento simples). Uma vez que a rotina de EXAFS é dominada pelo espalhamento simples, a informação que o mesmo apresenta é puramente geométrica e mais facilmente extraída que as contidas nos espectros XANES [173, 174].

A Figura 4.18(a,b) ilustra o processo de espalhamento de fotoelétrons por ondas do átomo central de Ti para os átomos vizinhos que estão ligados (a) [XANES] e de um único átomo ao seu vizinho e (b) [EXAFS].

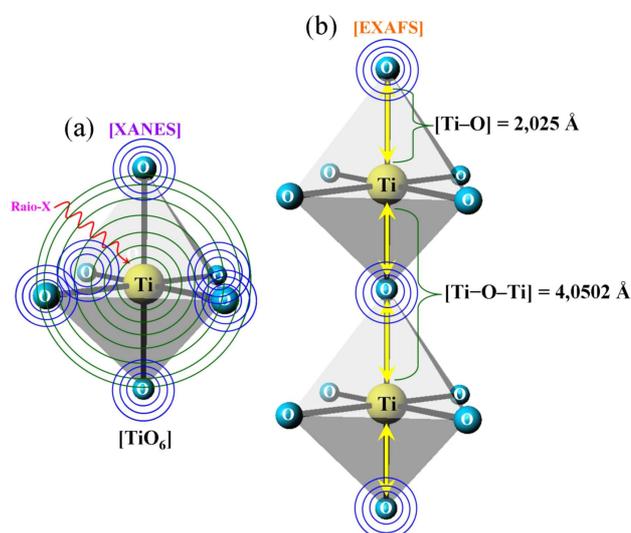


Figura 4.18: Espalhamento de ondas do átomo central de (Ti) aos seus átomos vizinhos de (O): (a) [XANES] e (b) [EXAFS]

No espectro de XANES observa-se espalhamentos múltiplos do átomo de Ti aos seus átomos vizinhos (Figura 4.18(a)) e no espectro de EXAFS os fotoelétrons são dispersos por apenas um único átomo vizinho. Com a extensão do espectro é possível observarmos as 3^o, 4^o, 5^o... esferas de coordenação. A Figura 4.18(b) ilustra apenas dispersão das 1^o e 2^o esferas de coordenação, sendo possível obter a distância

de ligação entre os átomos de [Ti–O] para a 1^o esfera de coordenação e a distância de ligação entre os átomos de [Ti–Ti] para a 2^o esfera de coordenação.

Desta forma, o espectro de XANES fornece informações qualitativas e semi-quantitativas sobre: coordenação química (tetraedral, pirâmide de base quadrada, octaedral...), arranjo espacial dos átomos das vizinhanças em relação ao átomo absorvedor (octaedro distorcido), estado de oxidação, densidade de estados desocupados do átomo absorvedor e o espectro de EXAFS fornece informações sobre as distâncias de ligação entre os átomos (clusters), número de coordenação calculado e distância de ligação entre os átomos centrais (clusters) que estão nas 1^o e 2^o esfera de coordenação.

4.6.1 Análise por XANES: Coordenação local dos clusters

As Figuras 4.19(a-d) ilustram os espectros de XANES para os pós cerâmicos de BaTiO₃ tratados termicamente a 400°C, 500°C e a 700°C por 2 h e a Figura 4.19(e) ilustra a percentagem (%) para cada clusters na rede do BaTiO₃ por análise semi-quantitativa, calculada a partir da integral da área do 1^o pico da pré-borda.

Na Figura 4.19(a) é observado um pequeno pico situado em aproximadamente 4970,5 eV, sendo este o 1^o pico da pré-borda, estando relacionado à transição eletrônica ($1s \rightarrow 3d$) [175]. Esta transição eletrônica é normalmente permitida devido à mistura dos estados $2p$ do oxigênio com os estados $3d$ vazios do titanium [176]. Para um espectro de XANES normalizado [$\chi\mu(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)}$], um aumento na intensidade do pico da pré-borda pode indicar que o Ti não é centro simétrico, ou seja está deslocado para fora do centro do octaedro. É bem conhecido na literatura que o BaTiO₃ apresenta estrutura tetragonal [5, 6, 61] com clusters de [TiO₆] distorcido na direção [001], que são a origem das propriedades ferroelétricas e polarizações [177]. Entretanto, neste trabalho foram mostradas as condições necessárias para que o BaTiO₃ apresente propriedade fotoluminescente à temperatura ambiente e a possível origem para desta propriedade.

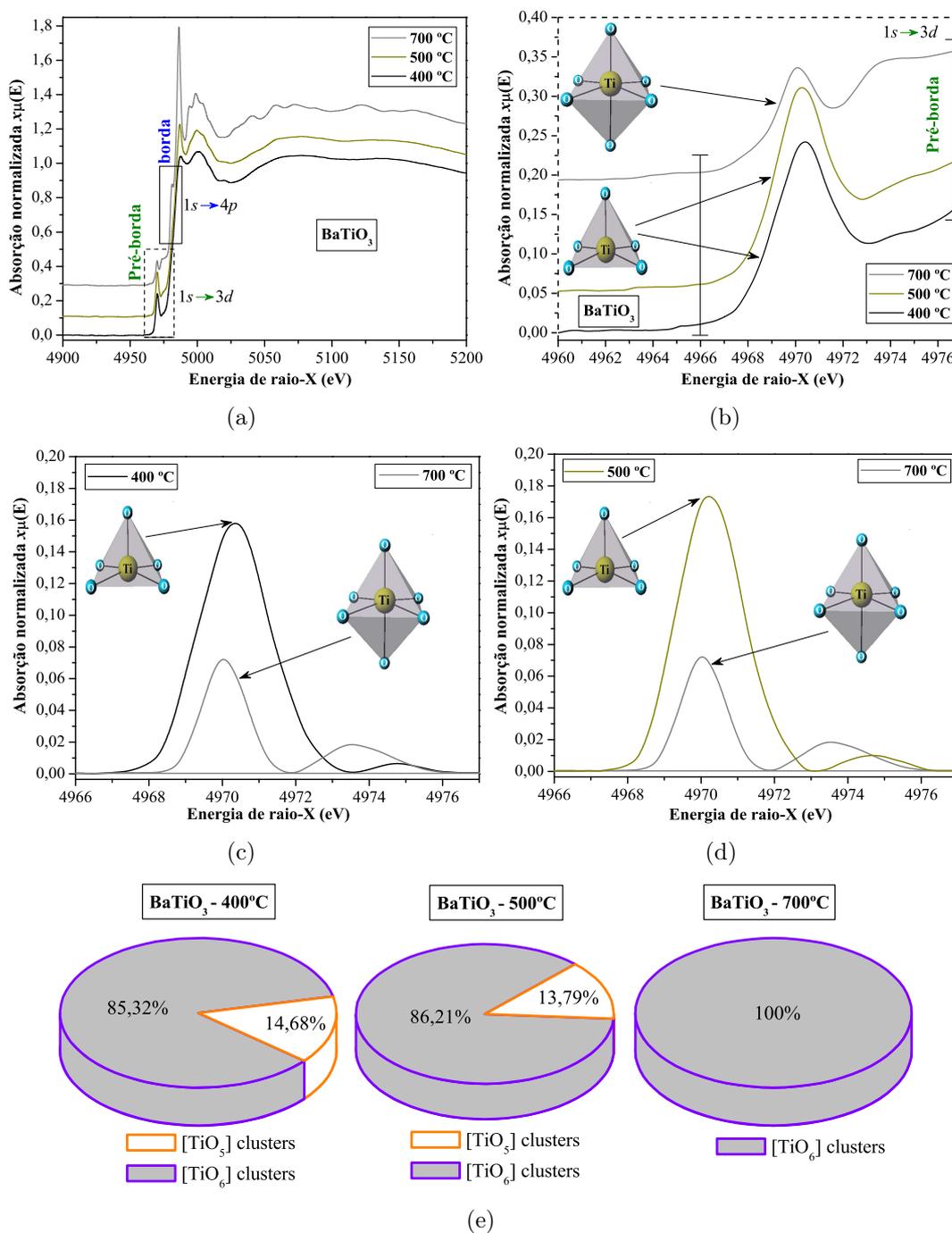


Figura 4.19: (a) Espectros de XANES normalizado na borda-K do átomo de Ti para os pós de BaTiO_3 tratados termicamente em diferentes temperaturas (400°C , 500°C e 700°C) na região de 4900 a 5200 eV, (b) espectro de XANES ampliado na região entre 4960 a 4977 eV. A inserção ilustra os clusters com coordenação $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$, (c,d) espectros de XANES normalizados e comparativo entre as diferentes temperaturas. A área do 1^o pico da pré-borda considera-se a presença de 100% de clusters $[\text{TiO}_6]$ para amostra a 700°C e (e) análise semi-quantitativa em (%) para cada clusters a partir da integral da área do 1^o pico da pré-borda.

Primeiro, a partir da Figura 4.19(a), identificou-se os picos da pré-borda ($1s \rightarrow 3d$) e da borda ($1s \rightarrow 4p$), depois limita-se a região que compreende ao pico da pré-borda. Farges e co-autores [178] reportaram que esta região pode conter informações do número de coordenação dos átomos de Ti (4, 5 e 6) com oxigênios para os titanatos, a partir do comparativo da intensidade normalizada da energia deste pico. Também pode-se identificar o possível número de coordenação que o titânio apresenta nos pós de BaTiO_3 tratados termicamente a 400°C , 500°C e a 700°C por 2 h em atmosfera ambiente.

A Figura 4.19(b) indica que os pós de BaTiO_3 tratados termicamente a 400°C e a 500°C , apresentam os picos de pré-borda mais intensos que o pó tratado termicamente a 700°C . Como descrito anteriormente por análise de DRX o BaTiO_3 tratado termicamente a 700°C está completamente ordenado a longa distância (Figura 4.7(a)). Também atribuiu-se que este material apresenta-se completamente ordenado a curta distância por análise de Raman (Figura 4.14(c)) e sua rede é composta somente por clusters $[\text{TiO}_6]$. No passo seguinte, separa-se a Figura 4.19(b) em duas partes e traçou-se uma linha de base na região entre 4960 e 4977 eV. Normaliza-se a área do pico da pré-borda e a posição do Rutilo- TiO_2 tratado a 950°C , com o Rutilo- TiO_2 reportado por Farges e co-autores [178] usado como padrão. Após normalizado o pico do Rutilo- TiO_2 100% cristalino. Foi normalizado nas mesmas condições o pico da pré-borda e posição do BaTiO_3 tratado a 700°C por 2 h. Os resultados obtidos após deslocamento de posição e altura do pico da pré-borda para o BaTiO_3 - 700°C (Figura 4.19(c,d)) ao Rutilo- TiO_2 - 950°C (Figura 4.16) foram bem próximos (± 0.01).

Na Figura 4.19(c) realizou-se uma integral da área do 1º pico para o pó de BaTiO_3 tratado termicamente a 700°C e atribuiu-se o valor de área encontrado como sendo 100% de clusters $[\text{TiO}_6]$. Compara-se com a integral da área para o 1º pico do pó de BaTiO_3 tratado termicamente a 400°C e pode-se mostrar por meio de uma análise semi-quantitativa que o material apresenta cerca de 85,32% de clusters

[TiO₆].

Na Figura 4.19(d) também comparou-se a integral da área para o 1º pico do pó de BaTiO₃ tratado termicamente a 500°C e a 700°C, e foi possível perceber por meio de uma análise semi-quantitativa que o material apresenta cerca de 86,21% de clusters [TiO₆]. Os resultados semi-quantitativos são ilustrados pela Figura 4.19(e) em forma de pizzas que indicam a possível (%) para cada clusters [TiO₅] ou [TiO₆] na rede do BaTiO₃.

De acordo com Frenkel e colaboradores [179], também pode-se calcular o quanto o átomos de Ti estão deslocados para fora do centro do octaedro, realizando a integral da área do pico da pré-borda de XANES e assim poder modelar os clusters e realizar possíveis cálculos mecânico-quânticos em um futuro trabalho, junto com análises de EXAFS. Na seqüência, será mostrado o quanto em (Å) os átomos de Ti estão deslocados para fora do centro de simetria na direção [001], e por meio de modelos serão ilustrados estes clusters de [TiO₆] distorcidos.

Para as perovskitas, a área do pico da pré-borda é proporcional ao quadrado do deslocamento (d) fora do centro de simetria, dados pela equação abaixo:

$$A = \frac{\gamma_i}{3} d^2, \quad (4.6.1)$$

onde γ_i é uma constante específica para a perovskita (BaTiO₃) sendo igual a 11.2 eV/Å² e A é a integral da área para o 1º pico da pré-borda.

Após realizar os cálculos utilizando a equação acima, obteve-se os seguintes valores de deslocamento ($d = 0,320$ Å, $0,322$ Å e $0,170$ Å) para os pós de BaTiO₃ tratados termicamente a 400°C, 500°C e a 700°C por 2 h, respectivamente. Pode-se perceber pelos valores de deslocamento em (Å) obtidos, que os átomos de Ti estão mais deslocados do centro de simetria (octaedro) para os pós mais desordenados ou com ordem-desordem estrutural (400°C e 500°C). Desta forma, a presença de clusters [TiO₅] com configuração de pirâmide de base quadrada é possível para estes sistemas.

Também nota-se que há um leve deslocamento do átomo de Ti do centro do octaedro para o pó cristalino, o que indica a presença de clusters $[\text{TiO}_6]$ distorcidos na direção $[001]$.

As Figuras 4.20(a-d) ilustram os espectros de XANES para os pós cerâmicos de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$ tratados termicamente a 400°C , 500°C e a 700°C por 2 h e a Figura 4.20(e) ilustra a percentagem para cada clusters na rede do $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$ por análise semi-quantitativa a partir da integral da área do 1º pico da pré-borda.

Na Figura 4.20(a) é observado um pequeno pico situado em aproximadamente $4970,1\text{ eV}$ para o pó de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$ tratados termicamente a 400°C . Este primeiro pico é da pré-borda e esta relacionado aos átomos de Ti coordenados a cinco oxigênios. Quando este pó é tratado termicamente a 700°C , pode-se perceber um leve deslocamento deste pico para $4970,3\text{ eV}$. Também observou-se uma redução na intensidade deste pico e aumento na intensidade do 2º pico. Esta característica é relatada a átomos de Ti coordenados a seis oxigênios (Figura 4.20(b)).

Como mostrado anteriormente, foi utilizado o mesmo raciocínio para identificar os números de coordenação e também por meio de análise semi-quantitativa mostrar o aumento de clusters $[\text{TiO}_6]$ com a evolução do tratamento térmico. O $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$ apresenta estrutura cúbica, mas como mostrado anteriormente na Figura 4.14(c) exibe modos Raman ativos. Portanto, também pode-se deduzir que a sua estrutura apresenta clusters de $[\text{TiO}_6]$ distorcidos na direção $[001]$, assim como o BaTiO_3 . Entretanto, como a estrutura apresenta 25% de clusters de $[\text{ZrO}_6]$. Portanto, pode-se prever que esta distorção na direção $[001]$ para o $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$ é menor do que no BaTiO_3 . Mastelaro e co-autores [180], mostraram por meio de análises de XANES teórica e experimental que apesar do $\text{Pb}_{0,60}\text{Ba}_{0,40}(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})\text{O}_3$ apresentar estrutura cúbica, seus clusters de $[\text{TiO}_6]$ são localmente distorcidos.

Na Figura 4.20(c,d) comparou-se os resultados da integral da área para o 1º pico da pré-borda dos pós tratados a 400°C e a 500°C com o pó tratado a 700°C .

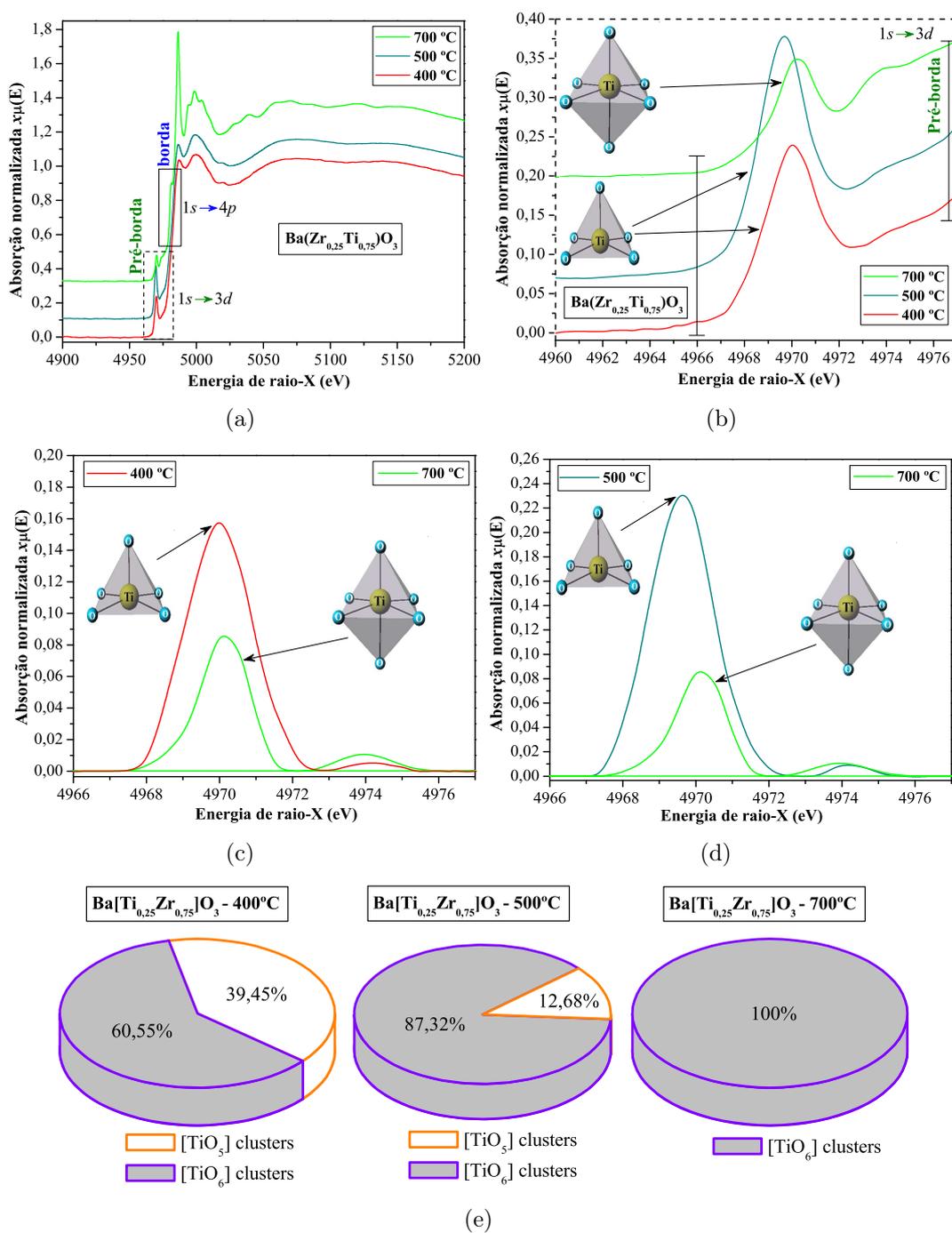


Figura 4.20: (a) Espectros de XANES normalizado na borda-K do átomo de Ti para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$ tratados termicamente em diferentes temperaturas (400°C, 500°C, 700°C) na região de 4900 a 5200 eV, (b) espectro de XANES ampliado na região entre 4960 e 4977 eV. A inserção ilustra os clusters com coordenação $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$, (c,d) espectros de XANES normalizados e comparativo entre as diferentes temperaturas. A área do 1º pico da pré-borda considera-se a presença de 100% de clusters $[\text{TiO}_6]$ para amostra a 700°C e (e) análise semi-quantitativa em (%) para cada cluster a partir da integral da área do 1º pico da pré-borda.

Neste caso, percebe-se que há uma redução na percentagem dos clusters de $[\text{TiO}_5]$ com o aumento da temperatura. A percentagem para cada cluster de $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$ também são em forma de pizzas (Figura 4.20(e)).

As Figuras 4.21(a-d) ilustram os espectros de XANES para os pós cerâmicos de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50})\text{O}_3$ tratados termicamente a 400°C , 500°C e a 700°C por 2 h e Figura 4.21(e) ilustra a percentagem para cada clusters na rede do $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50})\text{O}_3$ por análise semi-quantitativa a partir da integral da área do 1º pico da pré-borda.

Analogamente, utilizou-se o mesmo raciocínio empregado anteriormente, mas agora para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50})\text{O}_3$. Os espectros de XANES ilustrados na Figura 4.21(a) são similares para estas amostras tratadas termicamente a 400°C e a 500°C e diferente para o pó tratado a 700°C . Como ilustrado pela Figura 4.21(b) identificou-se a presença dos clusters $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$ e na Figura 4.20(c,d) comparou-se os resultados da integral da área para o 1º pico da pré-borda dos pós tratados a 400°C e a 500°C com o pó tratado a 700°C . Também é notada uma redução na percentagem dos clusters de $[\text{TiO}_5]$ com o aumento da temperatura, devido à redução de desordem estrutural local. A percentagem para cada clusters de $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$ também são ilustrados em forma de pizzas (Figura 4.21(e)).

O $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50})\text{O}_3$ também apresenta estrutura cúbica, mas como ilustrado anteriormente na Figura 4.7(c) por DRX e Figura 4.14(c) por Raman, exibe alguns modos Raman ativos, também pode-se deduzir possível presença de clusters de $[\text{TiO}_6]$ distorcidos na direção $[001]$ nesta estrutura. Entretanto, como sua estrutura apresenta 50% de clusters de $[\text{ZrO}_6]$ pode-se prever que esta distorção é bem menor do que no $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$. Recentemente, Maiti e colaboradores [181], mostraram que o comportamento relaxor para o $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,60}\text{Ti}_{0,40})\text{O}_3$ é relacionado à presença de clusters polares de $[\text{TiO}_6]$ e não-polares de $[\text{ZrO}_6]$ na estrutura cúbica. Neste trabalho será mostrado o comportamento fotoluminescente de pós de $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ em termos da presença de clusters $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$. Mas, já foi publicado um estudo de relaxor

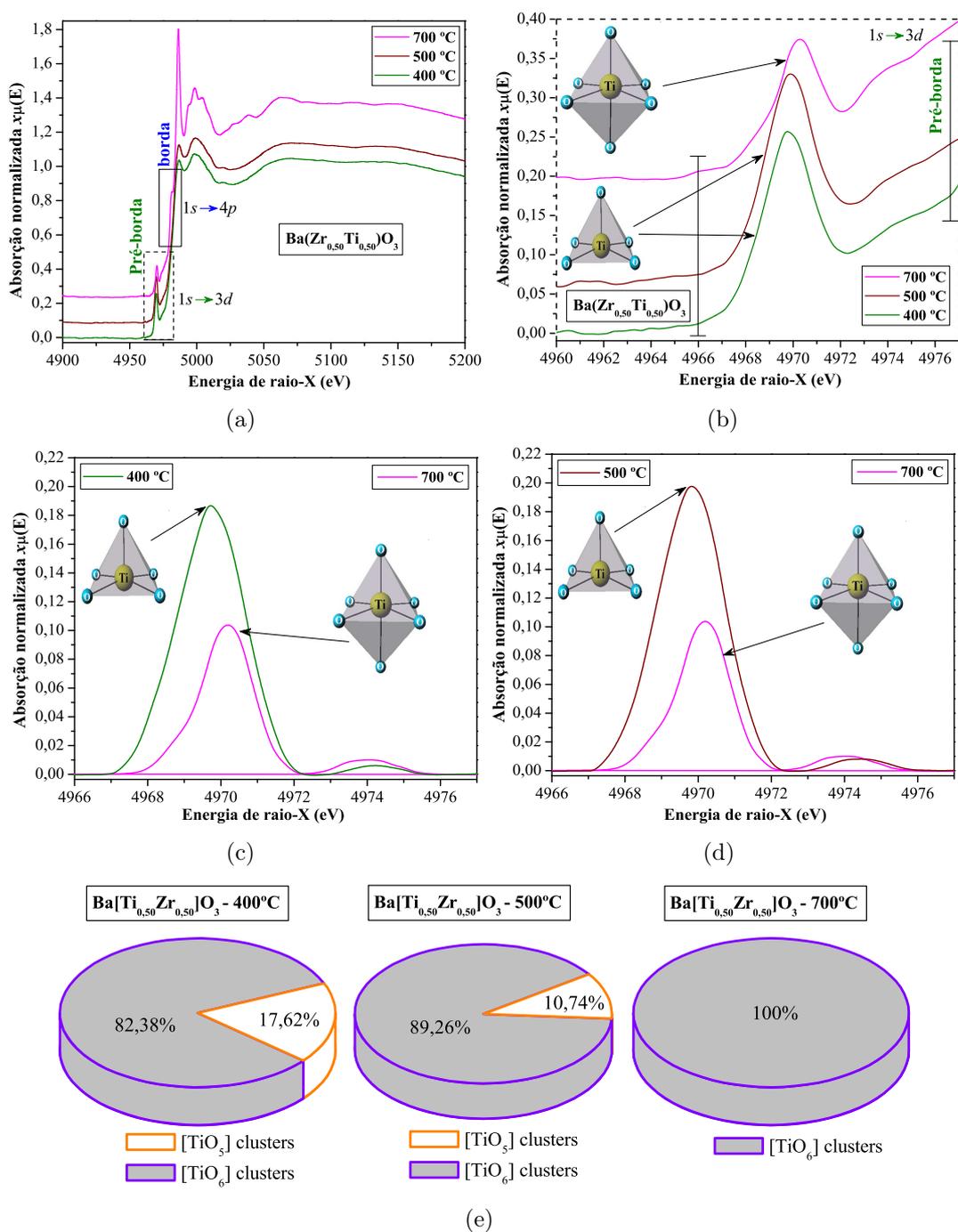


Figura 4.21: (a) Espectros de XANES normalizado na borda-K do átomo de Ti para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})\text{O}_3$ tratados termicamente em diferentes temperaturas (400°C, 500°C e 700°C) na região de 4900 a 5200 eV, (b) espectro de XANES ampliado na região entre 4960 a 4977 eV. A inserção ilustra os clusters com coordenação $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$, (c,d) espectros de XANES normalizados e comparativo entre as diferentes temperaturas. A área do 1º pico da pré-borda considera-se a presença de 100% de clusters $[\text{TiO}_6]$ para amostra a 700°C e (e) análise semi-quantitativa em (%) para cada clusters a partir da integral da área do 1º pico da pré-borda.

dielétrico para a composição “Ba(Zr_{0,25}Ti_{0,75})O₃” e foi explicado por meio de clusters de [TiO₆] distorcidos. Estes clusters de [TiO₆] distorcidos, provovem uma quebra de simetria na estrutura cúbica, levando a uma polarização na rede do material e transferência de carga entre os clusters [182].

As Figuras 4.22(a-d) ilustram os espectros de XANES para os pós cerâmicos de Ba(Zr_{0,75}Ti_{0,25})O₃ tratados termicamente a 400°C, 500°C e a 700°C por 2 h e a Figura 4.22(e) ilustra a percentagem para cada clusters na rede do Ba(Zr_{0,75}Ti_{0,25})O₃ por análise semi-quantitativa a partir da integral da área do 1º pico da pré-borda.

Os espectros de XANES ilustrados na Figura 4.22(a) são similares para os pós de Ba(Zr_{0,75}Ti_{0,25})O₃ tratados a 400°C e a 500°C e diferentes para o pó tratado a 700°C. Na Figura 4.22(b) identificou-se a presença dos clusters [TiO₅] e [TiO₆]. As amostras tratadas a 400°C e a 500°C apresenta espectros de XANES típicos para átomos de Ti coordenados a cinco oxigênios e o pó de Ba(Zr_{0,75}Ti_{0,25})O₃ tratado a 700°C exibe espectro de XANES relatado a átomos de Ti coordenados a seis oxigênios. Foi realizada uma integral da área do 1º pico para esta composição e nota-se uma maior redução na intensidade deste pico (Figura 4.22(c,d)). Também pode-se perceber uma maior redução na percentagem dos clusters de [TiO₅] na temperatura de 500°C comparando com as composições anteriores. As percentagens de cada clusters de [TiO₅] e [TiO₆] também são ilustrados em forma de pizzas (Figura 4.22(e)). Este comportamento, pode ser devido à alta percentagem de clusters de [ZrO₆] que promovem interações com os clusters vizinhos de [TiO₆] e levam a uma redução na temperatura de transição (desordem → ordem estrutural) e possível aumento na temperatura de cristalização deste material (Figuras 4.3(a-c)) [134].

De acordo com Farges e co-autores [178], a posição do pico da pré-borda pode dar informação referente ao ambiente de coordenação do Ti em materiais com estrutura tipo perovskita. A partir disto, foi calculado a integral da área do pico da pré-borda para todos os pós normalizados com o Rutilo-TiO₂ usado como padrão de

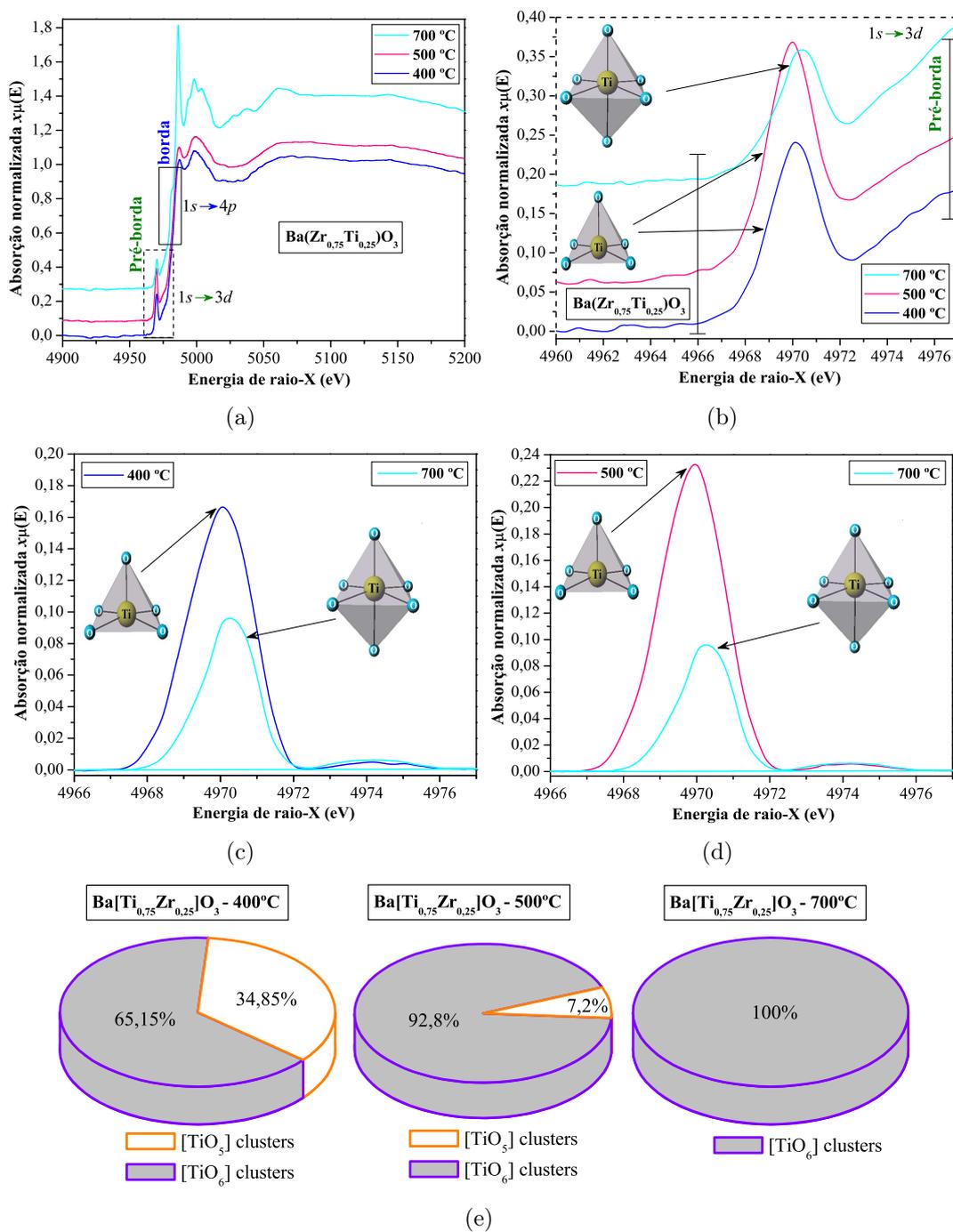


Figura 4.22: (a) Espectros de XANES normalizado na borda-K do átomo de Ti para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,75}\text{Ti}_{0,25})\text{O}_3$ tratados termicamente em diferentes temperaturas (400°C, 500°C e 700°C) na região de 4900 a 5200 eV, (b) espectro de XANES ampliado na região entre 4960 e 4977 eV. A inserção ilustra os clusters com coordenação $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$, (c,d) espectros de XANES normalizados e comparativo entre as diferentes temperaturas. A área do 1º pico da pré-borda considera-se a presença de 100% de clusters $[\text{TiO}_6]$ para amostra a 700°C e (e) análise semi-quantitativa em (%) para cada clusters a partir da integral da área do 1º pico da pré-borda.

amostras 100% cristalinas com as amostras tratadas a 700°C. Obtendo os dados da posição absoluta do pico da pré-borda, largura do pico da pré-borda referente à meia altura, número de coordenação, área do pico da pré-borda e o deslocamento do átomos de Ti que estão para fora do centro do octaedro pela equação 4.6.1. Estes dados são mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Dados de XANES obtidos a partir do pico da pré-borda-K do Ti.

Perovskitas Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃	T (°C)	Coordenação do Ti	PAPP (eV)	LPPRMA (eV)	Área do pico (eV)	<i>d</i> -Ti (Å)	Ref []
<i>x</i> = 0	400	5	4970,5	2,3623	0,38401	0,320	[✕]
<i>x</i> = 0	500	5	4970,4	1,9952	0,38804	0,322	[✕]
<i>x</i> = 0	700	6	4970,2	1,1466	0,10768	0,170	[✕]
<i>x</i> = 0	600	6	4971,5	–	–	0,37	[176]
<i>x</i> = 0	600	6	4971,4	–	–	0,44	[176]
<i>x</i> = 0	600	6	4971,3	–	–	0,45	[176]
<i>x</i> = 0	597	6	4971,3	–	–	—	[183]
<i>x</i> = 0	597	6	4971,4	–	–	–	[183]
Rutilo-TiO ₂	950	6	4971,6	1.85	0,436	–	[✕]
Rutilo-TiO ₂	–	6	4971,6	1.3	0,40	–	[178]
<i>x</i> = 0,25	400	5	4970,1	2,0181	0,35188	0,230*	[✕]
<i>x</i> = 0,25	500	5	4969,6	2,1554	0,50744	0,276*	[✕]
<i>x</i> = 0,25	700	6	4970,3	1,4449	0,24425	0,150*	[✕]
<i>x</i> = 0,50	400	5	4969,9	2,4537	0,42632	0,169▼	[✕]
<i>x</i> = 0,50	500	5	4970,0	2,0641	0,44763	0,173▼	[✕]
<i>x</i> = 0,50	700	6	4970,4	1,4909	0,19024	0,113▼	[✕]
<i>x</i> = 0,75	400	5	4970,2	2,1554	0,35616	0,078●	[✕]
<i>x</i> = 0,75	500	5	4970,0	2,1554	0,50729	0,092●	[✕]
<i>x</i> = 0,75	700	6	4970,5	1,4448	0,17715	0,054●	[✕]

T = Temperatura, LPPRMA = Largura do pico da pré-borda referente à meia altura, PAPP = Posição absoluta do pico da pré-borda, *d*-Ti = Átomo de Ti deslocado do centro do octaedro, * = deslocamento obtido menos 25%, ▼ = deslocamento obtido menos 50%, ● = deslocamento obtido menos 75%, Ref = Referência e ✕ = Este trabalho.

A Tabela 4.3 mostra os dados experimentais de XANES e um comparativo com os dados reportados na literatura para o Rutilo-TiO₂ e BaTiO₃ [176, 178, 183]. Não foram encontrados dados experimentais de XANES na borda-K do Ti para os pós de Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ com *x* = 0,25; 0,50 e 0,75. Pode-se observar pelos dados da Tabela

4.3, um mesmo número de coordenação para todos os pós em diferentes composições tratados termicamente a 400°C e 500°C. Também nota-se uma maior intensidade na área do pico da pré-borda para estas amostras. Algumas diferenças na posição do pico da pré-borda, e o pouco deslocamento para regiões com maior valor de número em (eV) para as amostras cristalinas tratadas a 700°C pode ser relatada a presença de alguns possíveis defeitos na rede cristalina destes materiais. O deslocamento real obtido foi subtraído menos a percentagem relativa para cada clusters de acordo com a composição. Entretanto, o fator de desordem (σ^2) será calculado por EXAFS para publicação em um futuro trabalho.

Ankudinov e colaboradores [184], mostraram através de cálculos teóricos que as perovskitas com estruturas cúbicas podem apresentar distorção em diferentes direções (x, y, z). Estes autores observaram que a redução na intensidade do 1º pico da pré-borda em aproximadamente 4970 eV é praticamente um efeito devido a distorção nos eixos. Como nossos picos da pré-borda estão na faixa de 4969,8 eV a 4970,5 eV, são bem próximos a 4970 eV. Assim, nossos cálculos teóricos [44, 86, 88] estão de acordo com estes autores. E portanto a intensidade do pico da pré-borda tem forte dependência com os estados 3d do Ti. Para provar esta dependência estes autores calcularam o espectro de XANES incluindo apenas os elétrons dos orbitais s e p do átomos de Ti fazendo distorções na estrutura. Eles observaram que sem os elétrons dos orbitais 3d do átomo de Ti o 1º pico da pré-borda diminui drasticamente. E concluíram que a intensidade no pico da pré-borda de XANES é devido a hibridização entre os orbitais 2p do O e 3d do Ti. Este efeito de quebra de simetria na estrutura pode aumentar as distorções locais, mudando a intensidade neste pico. Zalar e co-autores [185] utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear de sólido-NMR e Pirc e Blic [186] calculando teoricamente o espectro de NMR, mostraram o efeito de deslocamento do átomo Ti para fora do centro do octaedro no BaTiO₃ cúbico ao longo das direções [100], [010] e [001]. Entretanto, a técnica de EXAFS é muito mais

precisa do que o NMR, com resolução de 10^{-15} segundos.

A região de XANES na borda-K do Zr apresenta energia muito superior ao Ti com 17998 eV. A Figura 4.23 ilustra os espectros de XANES para os pós cerâmicos de BaZrO₃ tratados termicamente a 500°C e a 700°C por 2 h.

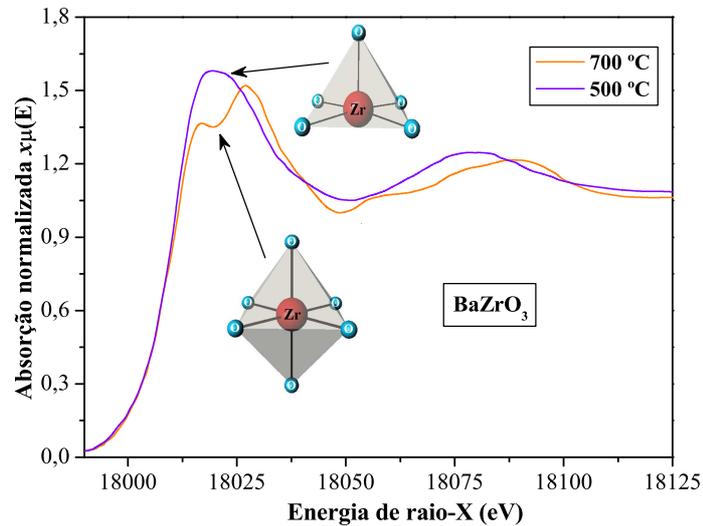


Figura 4.23: Espectros de XANES normalizados na borda-K do átomo de Zr para os pós de BaZrO₃ tratados termicamente a 500°C e 700°C por 2 h na região de 17990 a 18125 eV.

Na Figura 4.23 são observados dois picos situados em aproximadamente 18017 e 18027 eV para o pó de BaZrO₃ tratado termicamente a 700°C por 2 h, estes picos da pré-borda são relacionados as transições eletrônicas dos orbitais $1s$ para $5p$ [187]. Como pode ser observado na Figura 4.23, nota-se uma diferença significativa entre os dois espectros de XANES. O pó de BaZrO₃ tratado termicamente a 500°C apresenta apenas um pico de pré-borda. Este comportamento é similar aos observados nos espectros de XANES do Ti. Também, nota-se um pico largo entre 18050 and 18125 eV. Este pico está um pouco mais deslocado para alta energia na amostra tratada a 700°C. Este comportamento pode ser atribuído a um espalhamento múltiplo devido a fortes correlações entre as ligações Zr–Zr e Zr–Ba [188].

O espectro de XANES para os pós de BaZrO₃ tratado termicamente a 700°C por 2 h é característico para átomos de Zr coordenados a seis átomos de oxigênio, com distância de ligação de 2,09 Å (Zr–O). Como foi mostrado na Tabela 4.1, os parâmetros de rede experimentais para o BaZrO₃ foi de 4,1678 Å. Considerando que temos (O–Zr–O) na cela unitária a distância de ligação bem próxima a $\frac{4,1678}{2} = 2,0839$ Å este valor está em bom acordo com nossos resultados de EXAFS que será mostrado em seguida.

Entretanto, o pó de BaZrO₃ tratado termicamente a 500°C apresetam espectro de XANES muito parecido com os de zircônia-sílica preparados pelo método xerogéis [188]. Devido o espectro de XANES exibir apenas um pico de pré-borda, pode-se prever que este material pode apresentar Zr em dois ambientes de coordenação. Desta forma, pode-se considerar a presença de clusters [ZrO₆] e [ZrO₅] para o pó de BaZrO₃ tratado termicamente a 500°C, e de somente clusters [ZrO₆] para o pós de BaZrO₃ tratado termicamente a 700°C.

Nosso grupo (LIEC) têm calculado a estrutura de bandas e densidade de estados destes materiais, sem deslocamento do átomo de Ti e/ou Zr considerando um cluster ideal sem defeitos ou deslocando estes átomos para simular defeitos na rede do material. Assim, pode ser mostrada a coexistência de dois tipo de ambiente de coordenação para o Ti e/ou Zr. O primeiro [Ti/ZrO₅] com coordenação cinco, chamamos de pirâmide de base quadrada e o segundo [Ti/ZrO₆] com coordenação seis, chamamos de octaedro. Estes clusters [Ti/ZrO₅] podem estar ligados à vacâncias de oxigênio [$V_{\text{O}}^z = V_{\text{O}}^x$, V_{O}^\bullet e $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$] mostrado anteriormente na secção 4.5.

4.6.2 Análise por EXAFS: Esferas de coordenação dos clusters

O processo físico de EXAFS consiste de oscilações de absorção na região de 50–1000 eV, onde temos uma inteferência entre a onda emitida pelo átomos emissão e a onda retroespalhada pelo átomo vizinho. Se o átomo absorvedor não possui

nenhum vizinho como moléculas de gases simples (He, Ne, Ag). Assim, as principais aplicações desta técnica estão relacionadas a nanoestruturas, sólidos desordenados, catálise, líquidos e substâncias amorfas, para as quais, a espectroscopia EXAFS se constitui como uma ótima técnica de análise estrutural. A importância da espectroscopia EXAFS na caracterização de materiais amorfos está refletida no título do trabalho pioneiro de Sayers e colaboradores [189]. Por intermédio da análise dos espectros de EXAFS é possível obter informações a respeito da distância interatômica e do número de vizinhos ao redor do átomo central. Nesta região, o caminho livre médio do fotoelétron é curto e os espalhamentos múltiplos se tornam improváveis [190].

As oscilações observadas no espectro de absorção resultam da interferência (construtiva e destrutiva) entre a onda emitida e a onda retroespalhada, medida na posição do átomo emissor (Figura 4.18(b)). As oscilações $\chi(k)$ produzidas pelas diferentes camadas atômicas em torno do átomo absorvedor somam-se para produzir o sinal total de EXAFS. De acordo com a aproximação de ondas planas, válida para a excitação de estados de simetria s (isto é, borda K de absorção) e para sistemas orientados aleatoriamente no espaço [190]. Após ajustados todos os parâmetros e dados físicos e matemáticos, o software *ATHENA* pode fornecer informações importantes para os nossos sistemas em estudo que é o fator de Debye-Waller [109].

O fator de Debye-Waller é dado pela variação média quadrática da posição relativa entre o átomo absorvedor e o átomo retroespalhador e essa variação pode ser desordem estrutural ou dinâmica por (vibrações térmica). Assim este fator de Debye-Waller é calculado para fornecer a desordem local total do sistema em análise, dado pela fórmula abaixo:

$$\sigma_{(Total)}^2 = \sigma_{(Térmica)}^2 + \sigma_{(Estrutural)}^2 \quad (4.6.2)$$

onde $\sigma_{(Total)}^2$ é a desordem local total do sistema, $\sigma_{(Térmica)}^2$ é a desordem térmica e $\sigma_{(Estrutural)}^2$ é a desordem estrutural, considerando o fato de que todos os átomos da esfera de coordenação não estão exatamente na mesma distância do átomo central

[191] (Como ilustrado anteriormente nos espectros de “XANES”).

As oscilações $\chi(k)$ carregam informações a respeito da ordem local ao redor do átomo absorvedor, como o número de coordenação e distância aos vizinhos nas camadas mais próximas. Como apenas dois átomos estão envolvidos no processo de EXAFS, este não contém informações sobre correlações entre três ou mais átomos, como por exemplo, os ângulos entre as ligações. Portanto, a partir do espectro EXAFS não é possível diferenciar, por exemplo, um arranjo tetraédrico de um quadrado planar (a menos que exista uma diferença significativa nas distâncias de ligação). Por outro lado, o espectro XANES, pode fornecer uma identificação imediata da simetria local em torno do átomo absorvedor através da comparação direta com espectros de referência. Neste sentido, o espectro XANES pode ser considerado uma impressão digital da estrutura tridimensional local.

Em seguida, serão ilustrados os espectros de EXAFS após a passagem do espectro de espaço real através de uma transformada de Fourier $k^3\chi(k)$ correspondente a parte EXAFS isolada, desta forma temos uma espectro que pode ser chamado de função de distribuição radial. Na realidade, a transformada de Fourier fornece uma pseudo-função de distribuição radial, pois, apresenta picos que estão associados às camadas atômicas ao redor do átomo absorvedor. Entretanto, a posição de cada pico não corresponde exatamente à distância interatômica (devido à dependência em energia da mudança de fase) e a altura do pico não é diretamente proporcional ao número de átomos naquela camada [190].

A Figura 4.24 ilustra os espectros de EXAFS em função de distribuição radial para os pós cerâmicos de BaTiO_3 tratados termicamente a 400°C , 500°C e a 700°C por 2 h.

A função de distribuição radial para o pó cerâmico de BaTiO_3 tratado a 700°C apresenta uma maior distância interatômica (Ti–O–Ti) devido à presença de somente $[\text{TiO}_6]$ clusters na rede, diferente dos pós de BaTiO_3 tratados a 400°C

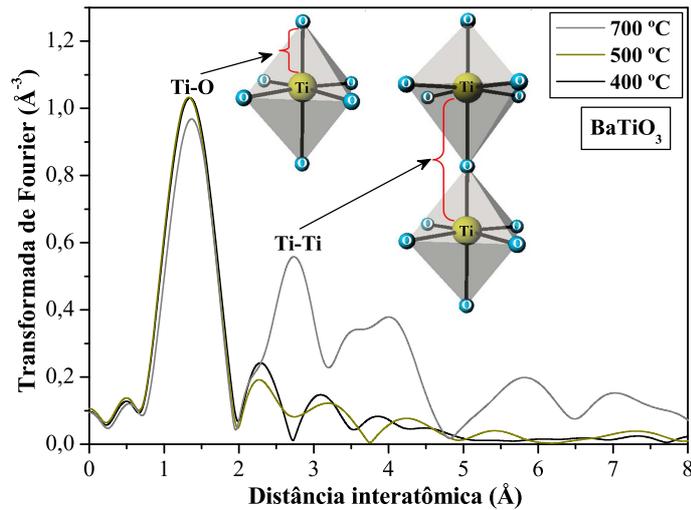


Figura 4.24: Espectros de EXAFS em função de distribuição radial para os pós cerâmicos de BaTiO₃ tratados termicamente a 400°C, 500°C e 700°C por 2 h. A inserção ilustra os clusters de [TiO₆] para a 1^o esfera de coordenação (Ti-O) e os clusters de [TiO₆]-[TiO₆] para a 2^o esfera de coordenação (Ti-Ti).

e a 500°C apresentado possivelmente (Ti-V_O^{••}-Ti) devido a existência dos [TiO₅] clusters em sua rede (Figura 4.24). Os dados dos espectros de EXAFS para este material são similares ao reportado no trabalho de Frenkel e co-autores [176], para o BaTiO₃ amorfo, quasi-amorfo e cristalino. Entretanto, neste trabalho serão mostrados e modelados os clusters [TiO₅] e [TiO₆] presentes no BaTiO₃, sendo responsáveis pelo processo de emissão fotoluminescente à temperatura ambiente.

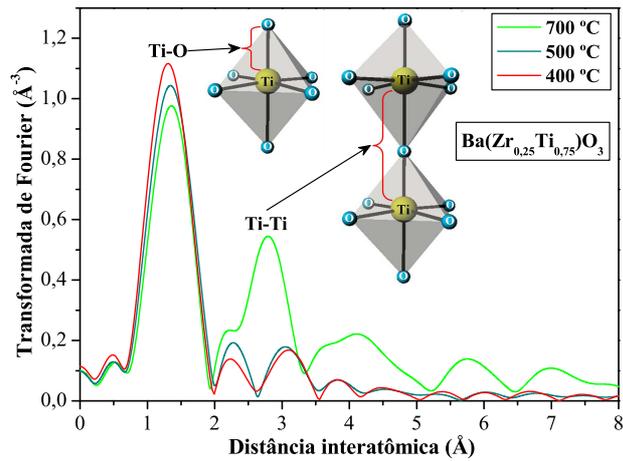
O 1^o pico na Figura 4.24, localizado em aproximadamente 1,37 Å para o pó de BaTiO₃ tratado a 700°C e em aproximadamente 1,34 Å para os pós de BaTiO₃ tratados a 400°C e a 500°C, são correspondentes à 1^o esfera de coordenação. A 1^o esfera de coordenação pode fornecer informação a respeito da distância de ligação (Ti-O) e em 2,73 Å para a 2^o esfera de coordenação fornecer informação da distância de ligação (Ti-Ti). Esta 2^o esfera de coordenação é extremamente importante ser

analisada, pois desta forma pode-se modelar os clusters $[\text{TiO}_6]$ - $[\text{TiO}_6]$ ou $[\text{TiO}_5]$ - $[\text{TiO}_6]$ teoricamente se for possível observar uma mudança significativa nas distâncias de ligação com os diferentes tratamentos térmicos realizados para os pós de BaTiO_3 . Entretanto, devido à grande perda de informação, proximidade de energia da borda-K do átomo de Ti (4966 eV) com a borda L_{III} dos átomos de bário (5200 eV) é difícil realizar de cálculos de EXAFS confiáveis para a 2ª esfera e obter dados quantitativos de EXAFS confiáveis para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com (0, 0,25, 0,50 e 0,75).

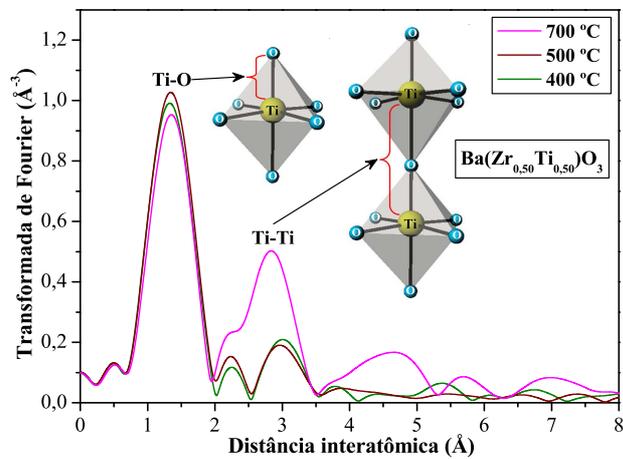
Como pode-se observar pela Figura 4.24 os espectro de EXAFS em função de distribuição radial para os pós de BaTiO_3 tratados termicamente a 400°C e a 500°C apresentam dispersões nas ligações (Ti-O) e (Ti-Ti) devido à ausência de completa ordem estrutural à curta distância. Pode-se, atribuir que a ordem-desordem estrutural localmente é evidente para estes pós, como mostrado anteriormente por XRD e Raman (Figura 4.9 e Figura 4.14(a,b)). Com foi calculado anteriormente pelos espectros de XANES, o deslocamento dos átomos de Ti que estão fora do centro do octaedro, os resultados obtidos na Tabela 4.3, indicam que os pós de BaTiO_3 tratados termicamente a 400°C e a 500°C apresentam um maior deslocamento do que o pó de BaTiO_3 tratado termicamente a 700°C (Figura 4.19).

Nos pós de BaTiO_3 com ordem-desordem estrutural o grande deslocamento dos átomos de Ti para fora do centro do octaedro leva à quebra de simetria da rede, possibilitando a possível presença de clusters $[\text{TiO}_5]$ - $[\text{TiO}_6]$ nestes sistemas. Entretanto, os pós de BaTiO_3 estruturalmente ordenados apresentam apenas um leve deslocamento dos átomos de Ti para fora do centro do octaedro. Assim a estrutura apresenta uma rede mais simétrica do que assimétrica, que favorece somente a presença de clusters $[\text{TiO}_6]$ - $[\text{TiO}_6]$ distorcidos na direção [001] na rede (Figura 4.24).

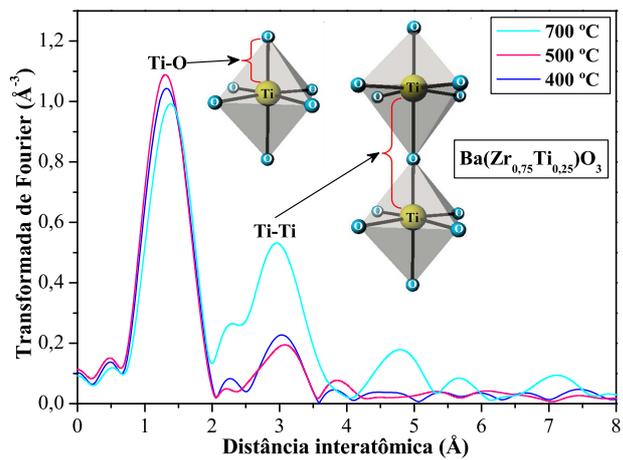
A Figuras 4.25(a-c) ilustram os espectros de EXAFS em função de distribuição radial para os pós cerâmicos de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50})\text{O}_3$ e $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,75}\text{Ti}_{0,25})\text{O}_3$ tratados termicamente a 400°C, 500°C e 700°C por 2 h.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.25: Espectros de EXAFS em função de distribuição radial para os pós cerâmicos de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (a) $x = 0,25$, (b) $x = 0,50$ e (c) $x = 0,75$ tratados termicamente a 400°C , 500°C e 700°C por 2 h. A inserção ilustra os clusters de $[\text{TiO}_6]$ para a 1ª esfera de coordenação (Ti-O) e os clusters de $[\text{TiO}_6]-[\text{TiO}_6]$ para a 2ª esfera de coordenação (Ti-Ti).

Como pode-se observar pelas Figuras 4.25(a-c), as funções de distribuições radiais para os pós com diferentes composições de Ti/Zr tratados termicamente em diferentes temperaturas, também são similares aos trabalhos reportados por Frenkel e colaboradores [176, 193] para filmes finos e pós nanocristalinos de BaTiO₃. Notamos que os pós com diferentes composições de Ti/Zr tratados a 700°C apresenta picos mais definidos para a 2^o esfera de coordenação, apresentando características de um material cristalino com somente a presença de clusters [TiO₆] na rede.

Os pós cerâmicos com diferentes composições de Ti/Zr tratados a 400°C e a 500°C apresentam dispersões nas ligações (Ti–O) e (Ti–Ti) como observa-se pela presença de picos não bem definidos, devido à ausência de completa ordem estrutural a curta distância. Portanto, deve haver uma quebra de simetria na rede e possível presença dos clusters [TiO₅] para estes materiais. Jiang e co-autores [194] fez cálculos e modelou a possível presença deste cluster [TiO₅] pelo deslocamento de 0.3 Å nos átomos de Ti na direção [001].

Os resultados quantitativos para estes pós também serão calculados e reportados em um futuro trabalho. O código FEFF utilizado para o cálculo dos nossos espectros de EXAFS é baseado no cálculo de espalhamento múltiplo de espaço real [184], desde que a teoria de ondas-planas tem funções inválidas e fornece interpretações incorretas para muitos sistemas [195].

A resolução espacial do espectro de EXAFS é definido como $\Delta R = \frac{\pi}{2k_{max}}$, onde k_{max} é o valor máximo do momentum fotoelétron avaliado nos espectros de EXAFS. Em todos os espectros de EXAFS tratados o valor de k_{max} é limitado pelo intenso valor dos ruídos em valores altos de k , os valores de k_{max} foram limitados a 7,5 Å⁻¹. Os resultados qualitativos para os pós com diferentes composições de Ti e Zr, não podem ser mostrados agora, mas para o BaZrO₃ é mostrado abaixo.

A Figura 4.26 ilustra os espectros de EXAFS em função de distribuição radial para os pós de BaZrO₃ tratados termicamente a 500°C e a 700°C por 2 h.

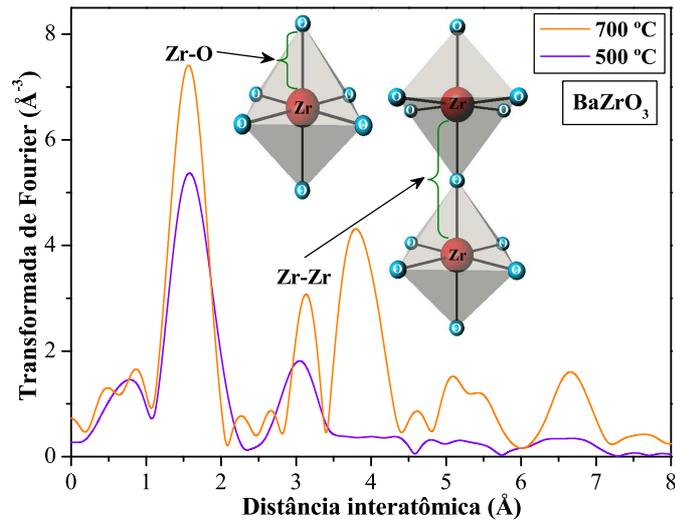


Figura 4.26: Espectros de EXAFS em função de distribuição radial para os pós cerâmicos de BaZrO_3 tratados termicamente a 500°C e 700°C por 2 h. A inserção ilustra os clusters de $[\text{ZrO}_6]$ para a 1ª esfera de coordenação (Zr-O) e os clusters de $[\text{ZrO}_6]-[\text{ZrO}_6]$ para a 2ª esfera de coordenação (Zr-Zr).

O espectro de EXAFS em função de distribuição radial para o pó de BaZrO_3 tratado termicamente a 700°C ilustrado na Figura 4.26 apresentaram comportamento muito similar ao reportado por Laulhé e co-autores [196]. Diferente do espectro de EXAFS em função de distribuição radial para o pó de BaZrO_3 com ordem-desordem estrutural que foi tratado termicamente a 500°C (Figura 4.26).

Pode-se notar que existe uma grande diferença entre os picos da 1ª e 2ª esferas de coordenação. Este comportamento pode ser característico da possível presença de defeitos estruturais localmente entre as ligações O-Zr-O para os clusters $[\text{ZrO}_6]$. Esta forte dispersão nas ligações (Zr-O) pode modificar as distâncias interatômica na rede do material e assim promover o aparecimento de diferentes ambientes de coordenação no BaZrO_3 .

Os resultados quantitativos para os pós de BaZrO_3 tratados termicamente a 500°C e a 700°C por 2 h são apresentados na Tabela 4.4.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.4, a primeira esfera de coordenação ao redor dos átomos de Zr para os pós de BaZrO₃ tratados termicamente a 700°C e composta aproximadamente por 6 átomos de oxigênio situados em aproximadamente 2.11 Å, esta coordenação foi ilustrada na inserção (Figura 4.26).

Os clusters [ZrO₆] são ilustrados na Figura 4.26 para indicar a 1^o esfera de coordenação, devido à dificuldade para cálculos quantitativos para a 2^o esfera de coordenação, estes dados não foram reportados [47]. Os resultados obtidos por EXAFS podem ser relacionados com parâmetros de rede ($a = 4,1932\text{Å}/2 = 2,0966$) calculados por refinamento Rietveld (Tabela 4.1) em bom acordo com o valor da distância de ligação apresentado na Tabela 4.4.

Entretanto, os pós de BaZrO₃ tratados termicamente a 500°C apresentaram ordem-desordem estrutural a longa distância como mostrado pela Figura 4.13(b). Os dados do espectro de EXAFS mostraram que localmente as ligações de Zr–O são diferentes e compostas por valores na faixa de 2.06 Å a 2.31 Å (Tabela 4.4).

Esta forte dispersão das ligações na 1^o esfera de coordenação ao redor dos átomos de Zr para os pós de BaZrO₃ com ordem-desordem estrutural, mostraram significativa diferença na intensidade do primeiro pico da 1^o esfera de coordenação e também na 2^o esfera de coordenação em relação aos pós de BaZrO₃ tratados termicamente a 700°C com ordem estrutural.

Tabela 4.4: Dados quantitativos obtidos para os espectros de EXAFS dos pós de BaZrO₃.

Temperatura de tratamento térmico(°C)	N	DI (Å)	ΔE_0 (eV)	σ^2 (Å ²)	FQ
500	1,8±0.5	2,06±0,0008			
	2,8±0.3	2,18±0,0008	2,3±0,8	0,000±0,8	1,47
	1,3±0.3	2,31±0,0008			
700	5,8±0.5	2,108±0,0008	2,0±0,7	0,007±0,7	2,54

N é o número de vizinhos da 1^o esfera de coordenação, σ^2 é o fator de Debye-Waller, DI é o valor de distância inter atômica média (Zr–O), ΔE_0 é o limite de deslocamento de energia e FQ é o fator de qualidade, definido de acordo com a referência [197].

4.7 Elétrons com spins desemparelhados: Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

Como foi descrito no Capítulo 3 da seção 3.8.12, a técnica de EPR é muito sensível para detectar espécies que apresentam elétrons com spins desemparelhados, quando estes são submetidos a um campo magnético. O sinal de ressonância do EPR é observado quando a energia da onda eletromagnética ($h\nu$), passa através da amostra e aparece um salto como uma divisão em duas partes do espectro chamado de “efeito Zeeman”. O ΔE dos níveis eletrônicos com altas ou baixas configurações é dado pela equação abaixo:

$$\Delta E = h\nu = g\mu_0 H, \quad (4.7.1)$$

em que μ_0 é o magnetron de Bohr, H é a magnitude do campo magnético, g é a constante giromagnética. A constante g é específica para cada defeito paramagnético. Se a amostra apresentar espécies com spins nuclear magnético diferente de zero, pode ocorrer uma subdivisão do sinal de EPR devido a interações com os elétrons desemparelhados e aparecer as hiperfinas no espectro de EPR [119, 198]. Nesta parte será mostrada possíveis espécies que apresentam elétrons com spins desemparelhados ligadas aos clusters de $[\text{ZrO}_5]$ na rede do sólido BaZrO_3 .

A Figura 4.27 ilustra o espectro de EPR para os pós de BaZrO_3 tratados a: (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C e (d) 700°C por 2 h.

Os pós de BaZrO_3 tratados a 400°C apresentam um intenso sinal assimétrico do spin Hamiltonian à temperatura ambiente (Figura 4.27(a)). De acordo com a literatura este sinal assimétrico é relatado a uma possível presença de vacâncias de oxigênio monoionizadas (V_{O}^\bullet) ou espécies que apresentam defeitos levando ao aparecimento de “elétrons com spins desemparelhados” [199–201]. Onde são observadas algumas variações no valor do sinal g na faixa de 1,9560 a 2,0040 [198]. Estas variações nos valores do sinal da constante giromagnética podem ser referentes

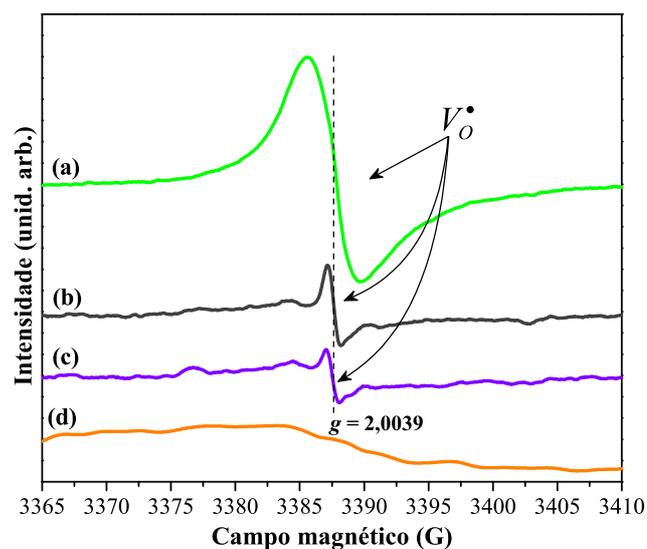


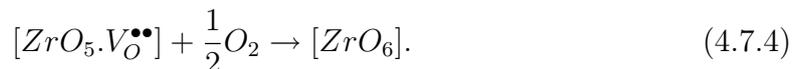
Figura 4.27: Espectros de EPR para os pós de $BaZrO_3$ tratados termicamente a: (a) $400^\circ C$, (b) $450^\circ C$, (c) $500^\circ C$ e (d) $700^\circ C$ por 2 h.

aos diferentes métodos de preparação, ambiente químico e condições de tratamento térmico [202].

Matta e co-autores [203] empregaram medidas de EPR para verificar a transformação de fase da ZrO_2 (tetragonal \rightarrow monoclinico) e observaram um sinal assimétrico ($g = 2,0018$), o qual foi atribuído a elétrons armadilhados que estão localizados nas vacâncias de oxigênio do ZrO_2 . Em outro trabalho, Lin e colaboradores [204] reportaram que o sinal assimétrico de EPR com $g = 1,9800$ é relatado a vacância de oxigênio. Desta forma, no espectro de EPR (Figura 4.27(b,c)) os pós tratados termicamente a $450^\circ C$ e $500^\circ C$ apresentam estrutura desordenada ou com ordem-desordem estrutural, nesta temperatura observa-se a presença de clusters $[ZrO_5]$ como mostrado anteriormente por XANES e EXAFS (Figura 4.23 e Figura 4.26). Estes clusters $[ZrO_5]$ podem estar ligados a espécies V_O^\bullet , formando clusters complexos $[ZrO_5 \cdot V_O^\bullet]$. É bem conhecido que os elétrons são responsáveis pelas propriedades de transporte elétricos

e condutividade [202], mas os buracos não são relatados a este fenômeno. Pode-se prever que os buracos podem ser armadilhados ao redor dos defeitos do material. Desta forma, os pós de BaZrO₃ tratados a 450°C e 500°C podem apresentar uma combinação de defeitos estruturais ligados com as V_{O}^{\bullet} , indicando a permanência deste sinal assimétrico em 2,0039 (Figura 4.27(b,c)). Com o aumento da temperatura para 700°C o pó de BaZrO₃ apresentam-se completamente cristalino ou estruturalmente ordenado, causando o desaparecimento do sinal assimétrico (Figura 4.27(d)). Isto ocorre, porque as espécies ou clusters complexos de $[\text{ZrO}_5.V_{\text{O}}^{\bullet}]$ foram completamente transformados em clusters $[\text{ZrO}_6]$.

Os espectros de EPR acima (Figura 4.27(a-d)) indicam que as espécies monoionizadas V_{O}^{\bullet} ligadas aos clusters $[\text{ZrO}_5]$ são reduzidas e desaparecem com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Portanto, os clusters de Zr nos pós de BaZrO₃ devem estar ligados a estas vacâncias de oxigênio, que podem aprisionar elétrons, tornando possíveis os processos de transferência de carga entre as espécies de acordo com as equações de clusters complexos baixo:



Nesta estrutura, os clusters complexos $[\text{ZrO}_5.V_{\text{O}}^x]$ são espécies doadoras de elétrons, $[\text{ZrO}_6]^x$ são espécies que podem aceitar elétrons e $[\text{ZrO}_5.V_{\text{O}}^{\bullet}]$ são espécies que podem doar ou receber elétrons. Assim, as espécies (V_{O}^x) apresentam dois elétrons emparelhados $\underline{\uparrow\downarrow}$, (V_{O}^{\bullet}) apresenta um elétron desemparelhado $\underline{\uparrow}$ e ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) não apresenta elétrons desemparelhados $\underline{\quad}$. Desta forma, a técnica de EPR detecta

somente espécies que apresentam elétrons desemparelhados, neste caso os clusters complexos $[\text{ZrO}_5 \cdot V_{\text{O}}^{\bullet}]$. Com base nestas informações, pode estar ocorrendo constantemente na rede dos pós cerâmicos de BaZrO_3 uma redistribuição de cargas levando a uma recombinação do par “elétron/buraco” pelas espécies $[\text{ZrO}_6]'$ com $[\text{ZrO}_5 \cdot V_{\text{O}}^{\bullet}]$ (4.7.2) tornando permanente a polarização devido à presença de ordem-desordem estrutural na rede.

4.8 Espectroscopia óptica na região do ultravioleta- visível: Gap óptico direto e indireto

No caso dos materiais do tipo sólidos semicondutores, todos os elétrons estão na banda de valência (BV) à temperatura de 0K ou a zero absoluto. Nesta temperatura, o semicondutor apresenta características de um isolante, ou seja é um material não condutor. Quando a temperatura aumenta, os elétrons absorvem energia passando para a banda de condução (BC) . Esta quantidade de energia necessária para que o elétron realize esta transição é denominado *gap de energia* ou banda proibida. À medida que a temperatura do semicondutor aumenta, o número de elétrons que passam para a BV também aumenta, passando o semicondutor a conduzir mais eletricidade, caso seja exposto a uma diferença de potencial elétrico [205].

Um sólido cristalino é composto por vários átomos muito próximos uns dos outros, de maneira que as autofunções de cada átomo pode influenciar o átomo vizinho. O efeito da aproximação faz com que os elétrons das camadas mais externas de um átomo compartilhem níveis de energia. Quando consideramos N átomos de uma mesma espécie, o efeito da proximidade faz com que seus níveis de energia se desdobrem N vezes. A distância entre os átomos vão ser responsáveis pela sobreposição dos níveis de energia, sendo assim, devido ao grande número de átomos próximos no sólido, os níveis de energia vão ser tão próximos um do outro que na verdade parecerão uma banda contínua de energia ou estrutura de bandas [206]. Na estrutura de bandas

os níveis dos elétrons de subcamadas fechadas de um átomo isolado apresentam todos os seus níveis ocupados. Assim, as bandas provenientes dos elétrons de valência podem estar ou não totalmente ocupadas. Se um campo elétrico for aplicado no sólido, os elétrons vão adquirir uma energia extra somente se existirem níveis disponíveis não ocupados dentro do intervalo de energia que a intensidade do campo elétrico aplicado permitirá aos elétrons adquirir. Se não existir níveis vizinhos vazios, os elétrons não poderão ganhar energia nenhuma e o sólido apresenta comportamento de um isolante [206].

As Figuras 4.28(a,b) ilustram a absorção de fótons por um semiconductor hipotético com com tipos de gap: (a) *direto* e (b) *indireto*.

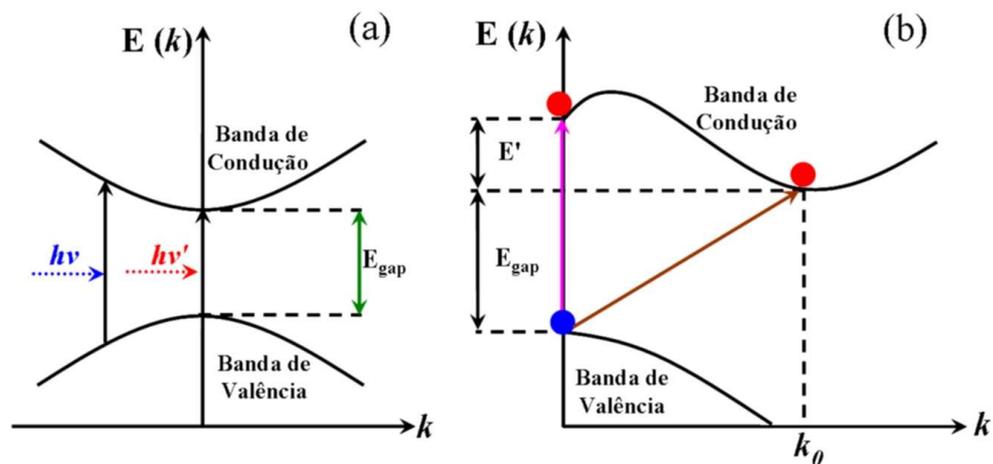


Figura 4.28: Tipos de gap de energia para um semiconductor: (a) *direto* e (b) *indireto*.

As transições eletrônicas nos sólidos ocorrem pelas bandas de energia e são acompanhadas pela emissão ou absorção de fótons em um cristal e devem conservar a energia e velocidade. Para que isso ocorra, o máximo da BV e o mínimo da BC devem estar na mesma região de simetria do sólido, isto é, na mesma zona de Brillouin. Essa condição conserva a velocidade de transição eletrônica. O “gap” de energia pode ser *direto* quando a transição eletrônica o qual o fóton emitido decai entre

as banda de energia dentro da mesma zona de Brillouin (Figura 4.28(a)). O “gap” de energia é chamado de *indireto* quando a transição eletrônica pode estar localizada entre duas regiões diferentes na zona de Brillouin. Essa condição altera e diferencia a conservação na velocidade do fóton. Assim, é possível ocorrer uma transição por meio do gap com emissão ou absorção de um fóton, desde que acompanhada da emissão ou absorção de um fônon. Esse processo indireto de decaimento é conhecido como “gap” indireto (Figura 4.28(b)) [28].

4.8.1 Cálculo do “gap” óptico de energia: Equação de Wood e Tauc

O gap óptico de energia foi calculado pelo método desenvolvido por Wood e Tauc [207]. Estes autores observaram uma fraca absorção óptica em semicondutores amorfos. Neste trabalho foi notado que os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O})_3$ apresentam diferentes caudas de absorção óptica em função da composição. No método de Wood e Tauc, o valor do gap óptico de energia (E_{gap}) está relacionado com a absorbância (α) do material e a energia do fóton ($h\nu$) [208–210]. A equação de Wood e Tauc [207], também pode ser estendida a materiais cristalinos, utilizando diferentes valores de constante (γ) que são associadas a diferentes tipos de transições eletrônicas: direta permitida ($\gamma = \frac{1}{2}$), indireta permitida ($\gamma = 2$), direta proibida ($\gamma = \frac{3}{2}$) e indireta proibida ($\gamma = 3$) [211].

Para chegar a equação de Wood e Tauc, é calculada a energia do fóton, em elétron-volt (eV) a partir dos dados de reflectância em (nm) que são os valores do comprimento de onda. A energia de um único fóton é calculada pela equação abaixo:

$$E = h\nu, \quad (4.8.1)$$

Nesta equação 4.8.1, substituindo a frequência ($\nu = \frac{c}{\lambda}$). Onde c é a velocidade da luz e λ e o comprimento de onda. Chega-se a equação $E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda}$, desta forma

têm-se a energia do fóton em (eV). A absorvância (α) não apresenta unidade e é dado pela lei de Beer-Lambert [212], segundo a Equação 4.8.2 que é utilizada para filmes finos.

$$\alpha = -\ln\left(\frac{T}{100}\right)/x, \quad (4.8.2)$$

onde α é a absorvância do filme, T é a transmitância do filme (%) e x é a espessura do filme (nm). Como a lei de Beer não pode ser aplicada para pós cerâmicos, a equação acima não pode ser utilizada para pós cerâmicos, devido o caminho óptico não ser definido na superfície do pó. Desta forma, a equação acima é modificada para obtenção da equação 4.8.3 correta para os pós dos sistemas $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$:

$$\alpha = -\log\left(\frac{R}{100}\right), \quad (4.8.3)$$

onde α é a absorvância do pó, R é a reflectância difusa do pó (%). Com estes parâmetros agora pode-se utilizar a equação de Wood e Tauc [207] e assim calcular os valores dos gaps óptico de energia para os pós dos sistemas utilizando a constante ($\gamma = \frac{1}{2}$ direta permitida) para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ cristalinos e ($\gamma = 2$ indireta permitida) para os de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ amorfos ou desordenados.

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_{gap})^\gamma, \quad (4.8.4)$$

onde α é a absorvância do pó, h é a constante de Planck, ν e a frequência (nm), E_{gap} é o gap óptico e γ e uma constante associada a diferentes tipos de transições eletrônicas.

As Figuras 4.29(a-e) ilustram os espectros de absorção óptica em função da energia do fóton para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com diferentes composições tratados termicamente a 400°C por 2 h.

Como pode-se observar pelas Figuras 4.29(a-e) as curvas de absorção óptica em função da energia do fóton apresentam comportamento óptico tipo de semicondutores amorfos com muitos níveis intermediários dentro da banda proibida,

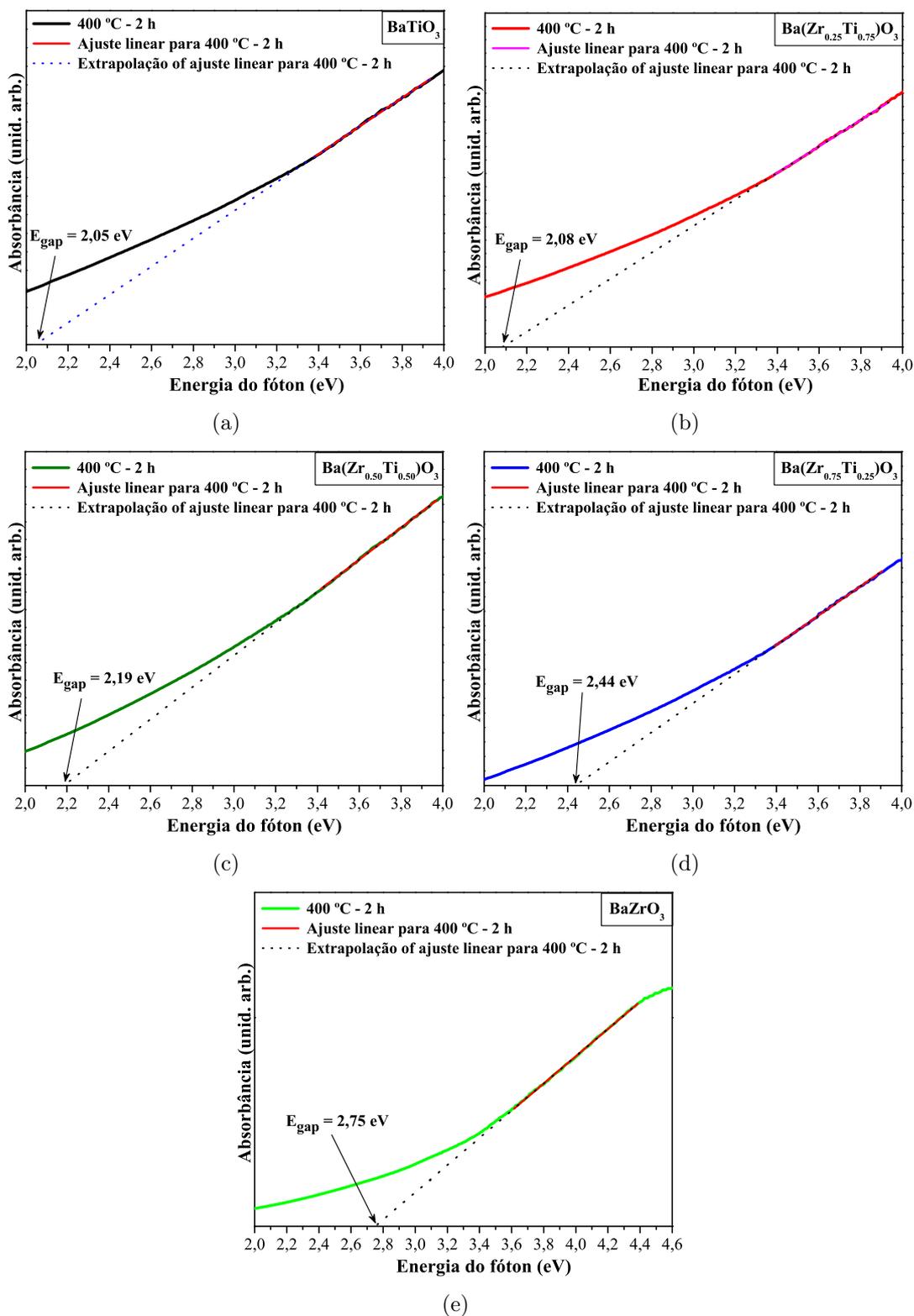


Figura 4.29: Espectros de absorção óptica em função da energia do fóton para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com diferentes composições: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$, tratados termicamente a 400°C por 2 h.

devido apresentarem uma cauda de absorção com baixa inclinação, ou seja, após o ajuste linear têm-se uma linha formando um ângulo com o eixo- x muito menor do que 90° . Nota-se um aumento nos valores do gap óptico de energia com a substituição de Ti por Zr, este comportamento é devido a um aumento nos níveis eletrônicos pelos orbitais $4d$ do Zr [88, 213].

As Figuras 4.30(a-e) ilustram os espectros de absorção óptica em função da energia do fóton para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com diferentes composições tratados termicamente a 500°C por 2 h.

Nota-se pelas Figuras 4.30(a-e) que as curvas de absorção óptica em função da energia do fóton apresentam um aumento nos valores do gap óptico de energia com a evolução do tratamento térmico. Será mostrado nesta parte, uma dependência das regiões de emissão de fotoluminescência e uma relação com os valores de gap para as composição. De acordo com a intensidade de emissão fotoluminescente os pós cerâmicos tem variação no valor valor de gap e seu maior valor de gap leva um completo desaparecimento das propriedades fotoluminescentes. Também notamos uma considerável aumento na inclinação da cauda de absorção óptica que promove um aumento nos valores do gap óptico de energia, este comportamento está relacionado a redução de níveis intermediários localizados entre a BV e a BC.

As Figuras 4.31(a-e) ilustram os espectros de absorção óptica em função da energia do fóton para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com diferentes composições tratados termicamente a 700°C por 2 h.

As curvas de absorção óptica em função da energia do fóton apresentadas pelas Figuras 4.31(a-e), indicam comportamento óptico típico de materiais cristalinos ou estruturalmente ordenados para todas composições de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ dos pós tratados a 700°C . Uma menor inclinação desta curva pode ser interpretada pela extinção dos níveis intermediários dentro da banda proibida, devido apresentarem

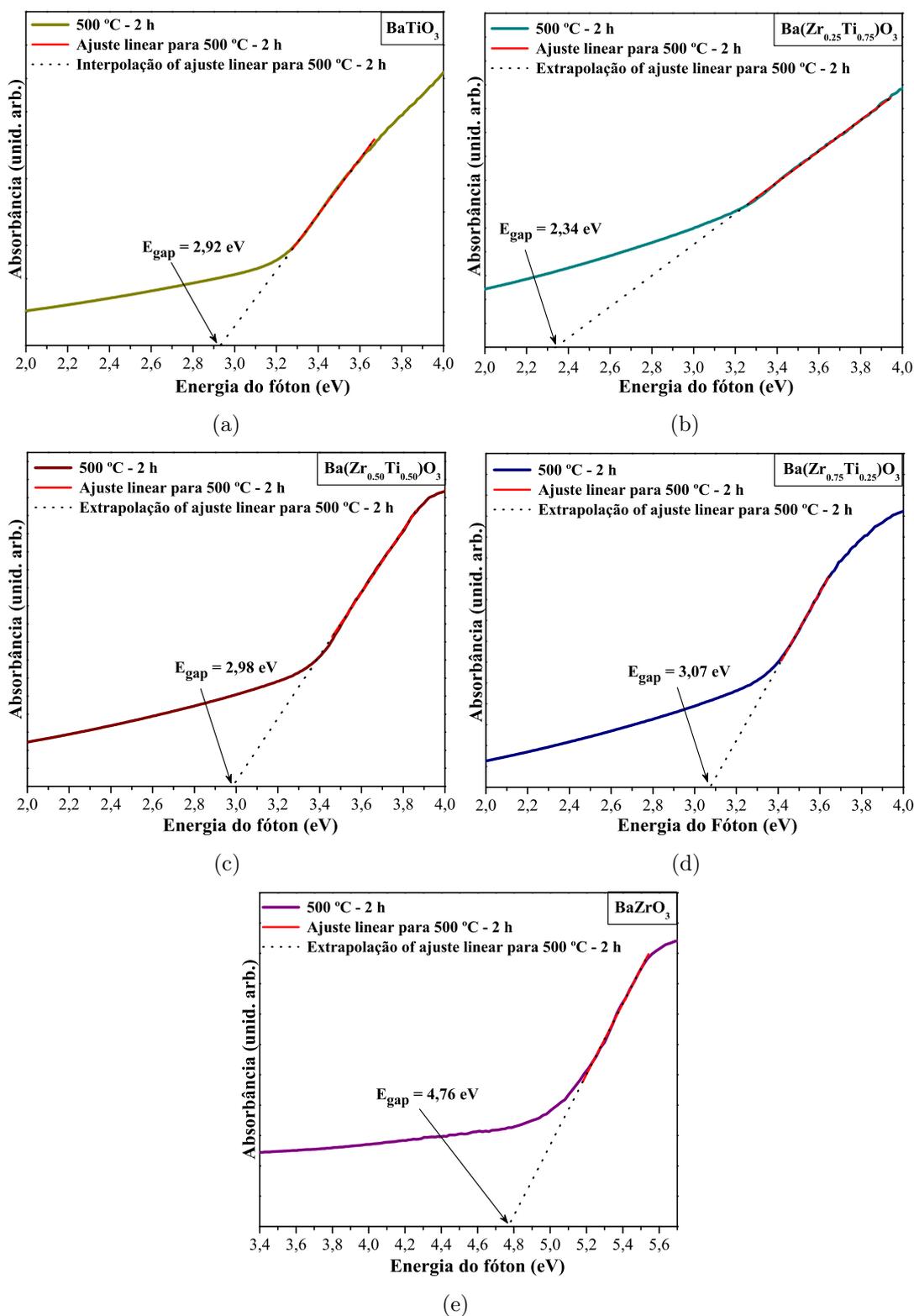


Figura 4.30: Espectros de absorção óptica em função da energia do fóton para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com diferentes composições: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$, tratados termicamente a 500°C por 2 h.

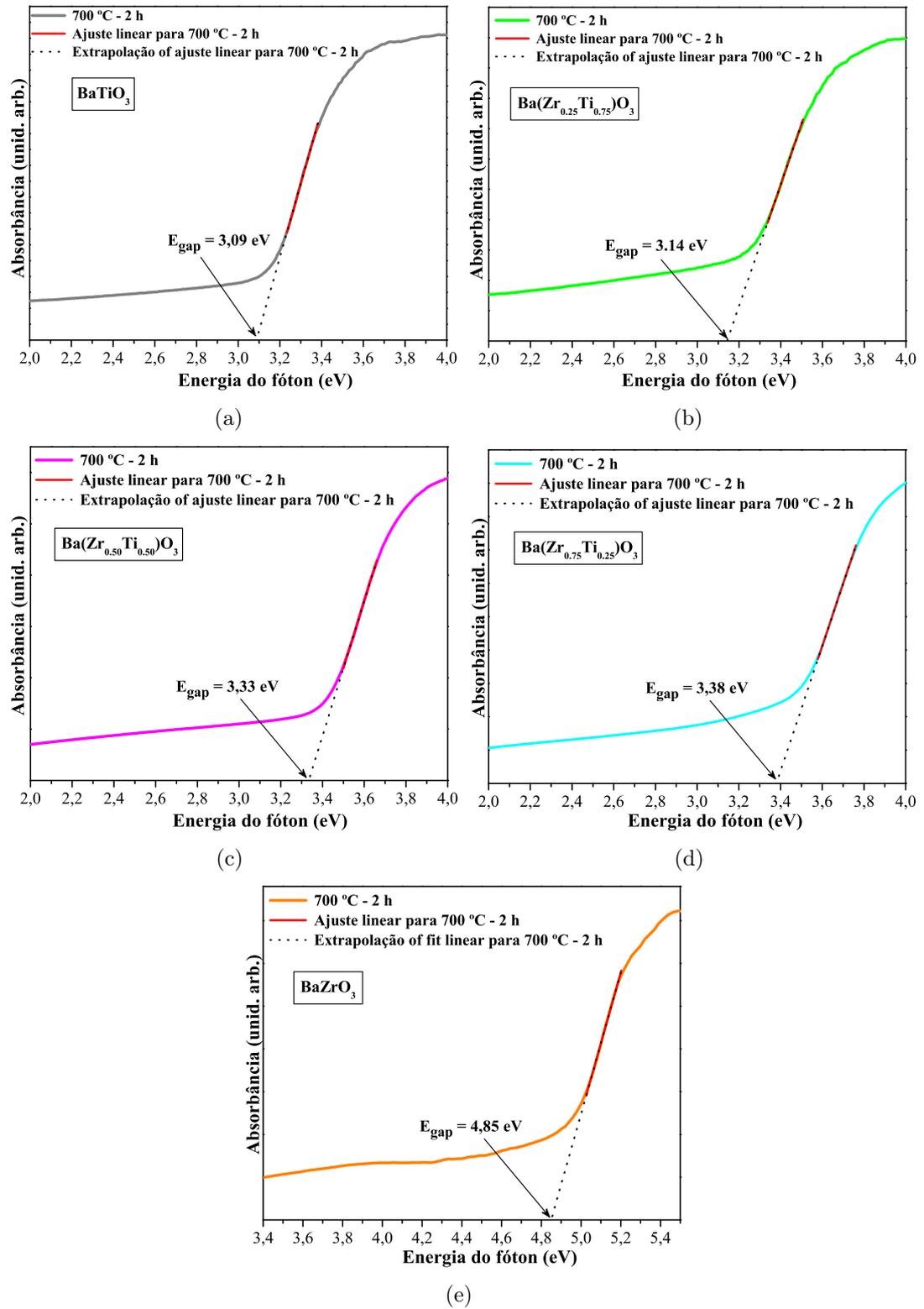


Figura 4.31: Espectros de absorção óptica em função da energia do fóton para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com diferentes composições: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$, tratados termicamente a 700°C por 2 h.

uma cauda de absorção com inclinação muito sutil, ou seja, após o ajuste linear têm-se uma linha formando um ângulo com o eixo- x muito próximo de 90° . Também, nota-se um aumento nos valores do gap óptico de energia com a substituição de Ti por Zr, este comportamento foi explicado anteriormente.

Os baixos valores de E_{gap} são relatados a uma maior presença de níveis de energia intermediários entre a BV e BC, devido a presença de desordem ou ordem-desordem estrutural na rede destes materiais. Os valores de E_{gap} obtidos podem ser usados para compreender o comportamento de emissão fotoluminescente na região do espectro visível. Também nota-se, que os baixos valores de E_{gap} são atribuídos a presença de buracos profundos presentes entre a BV e BC. Quando, temos altos valores de E_{gap} tem uma baixa concentração e quase não há presença de níveis de energia intermediários entre a BV e BC, devido ao aumento da temperatura ocorre a redução ou extinção dos defeitos relacionados a desordem estrutural na rede. Será mostrado a seguir, que os altos valores de E_{gap} são atribuídos à presença de buracos rasos presentes entre a BV e a BC. Que são favoráveis para a emissão fotoluminescente nas regiões do violeta-azul enquanto os buracos profundos são reponsáveis em favorecer emissão fotoluminescente na região do verde-amarelo-laranja e vermelho.

A Figura 4.32 ilustra a evolução dos valores do E_{gap} experimental e teórico para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com diferentes composições em função da composição e temperatura.

Pela Figura 4.32 pode-se perceber que há uma boa concordância com os valores de E_{gap} teórico calculados com os valores de E_{gap} experimentais encontrados. Deve-se enfatizar que os deslocamentos teóricos podem ser usados para ilustrar os modelos teóricos, que serão representados abaixo para facilitar a abordagem e explicação das propriedades fotoluminescentes [28]. Entretanto, os modelos com os efeitos de deformações estruturais serão mostrados apenas para deslocamentos nos formadores de rede (Ti e Zr), pois promovem uma maior desordem na rede quando comparado com

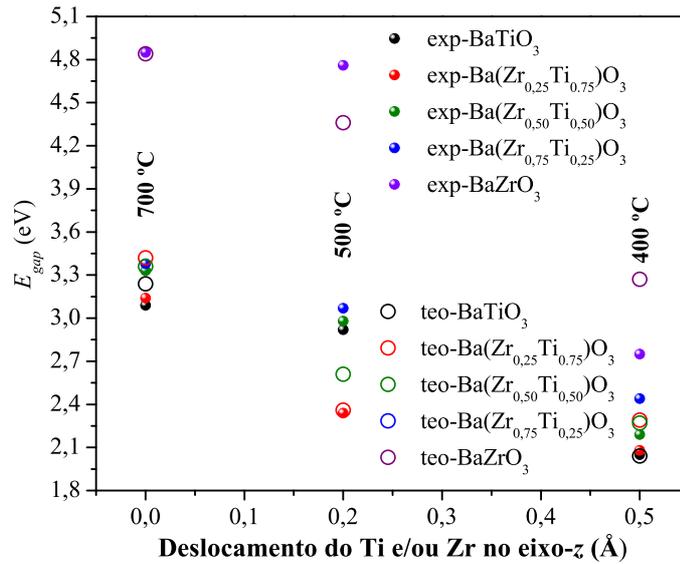


Figura 4.32: E_{gap} experimental e teórico para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com diferentes composições: $x = 0$; $x = 0,25$; $x = 0,50$; $x = 0,75$ e $x = 1$, tratados termicamente a 400°C , 500°C e 700°C por 2 h.

o modificador da rede (Ba) [88]. A maior desordem ocorre quando o formador e o modificador são deslocados simultaneamente. Essa desordem é caracterizada pela redução na E_{gap} para os modelos desordenados, levando a uma dispersão dos orbitais degenerados na BV e na BC [191].

4.9 Fotoluminescência: Espectros de emissão

Fotoluminescência (FL) também chamada de luminescência pode ser induzida por luz visível, ultravioleta ou infravermelho [214]. A propriedade de FL ocorre quando um fóton de maior energia é absorvido e um fóton de menor energia é emitido, podendo ser observado em todas as fases da matéria (gás, líquido e sólido), tanto para os compostos inorgânicos como orgânicos [215]. A luminescência pode ser dividida em fluorescência e fosforescência.

A diferença básica entre fluorescência e fosforescência está relacionada diretamente à velocidade de resposta durante e depois da excitação e ao tempo de permanência de emissão, uma vez finalizada a excitação. O tempo de decaimento da fosforescência e da fluorescência é um importante fator na diferenciação entre estes dois fenômenos. A constante que representa a taxa de decaimento (τ) pode ser definida como o tempo para que a intensidade da emissão fotoluminescente em regime estacionário decaia para $1/e$ (36,795%) do seu valor inicial. Para fenômenos fluorescentes o valor de τ se situa entre 10^{-9} e 10^{-3} segundos, enquanto que os fenômenos fosforescentes apresentam valores de τ entre 10^{-3} e 10 segundos [2]. Portanto, se a emissão no material é observada somente durante o processo de excitação temos um material fluorescente. Se após o processo de excitação o material continua emitindo luz, temos um material fosforescente, como por exemplo o $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$.

A luminescência nos sólidos inorgânicos geralmente envolvem impurezas ou defeitos estruturais (ativadores). Tais imperfeições são de variados tipos, atômicos e/ou moleculares. Os estados eletrônicos devido às impurezas, envolvidos na luminescência estão relacionados com a estrutura de bandas do sólido [216]. Sólidos semicondutores são caracterizados por uma BV preenchida e uma BC vazia, separadas por um “gap” de energia (intervalo que não permite níveis de energia). A luminescência ocorre pela excitação de elétrons da BV para a BC, deixando buracos na BV antes completamente preenchida. A emissão ocorre pela recombinação do par elétron-buraco. Esta recombinação se dá na maioria das vezes devido à presença de defeitos e/ou distorções na estrutura cristalina, normalmente geradas por dopantes [217].

A Figura 4.33 ilustra os espectros de FL à temperatura para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com diferentes composições tratados termicamente em diferentes temperaturas e excitados em dois comprimentos de onda (350 nm e 482 nm) de um laser de criptônio.

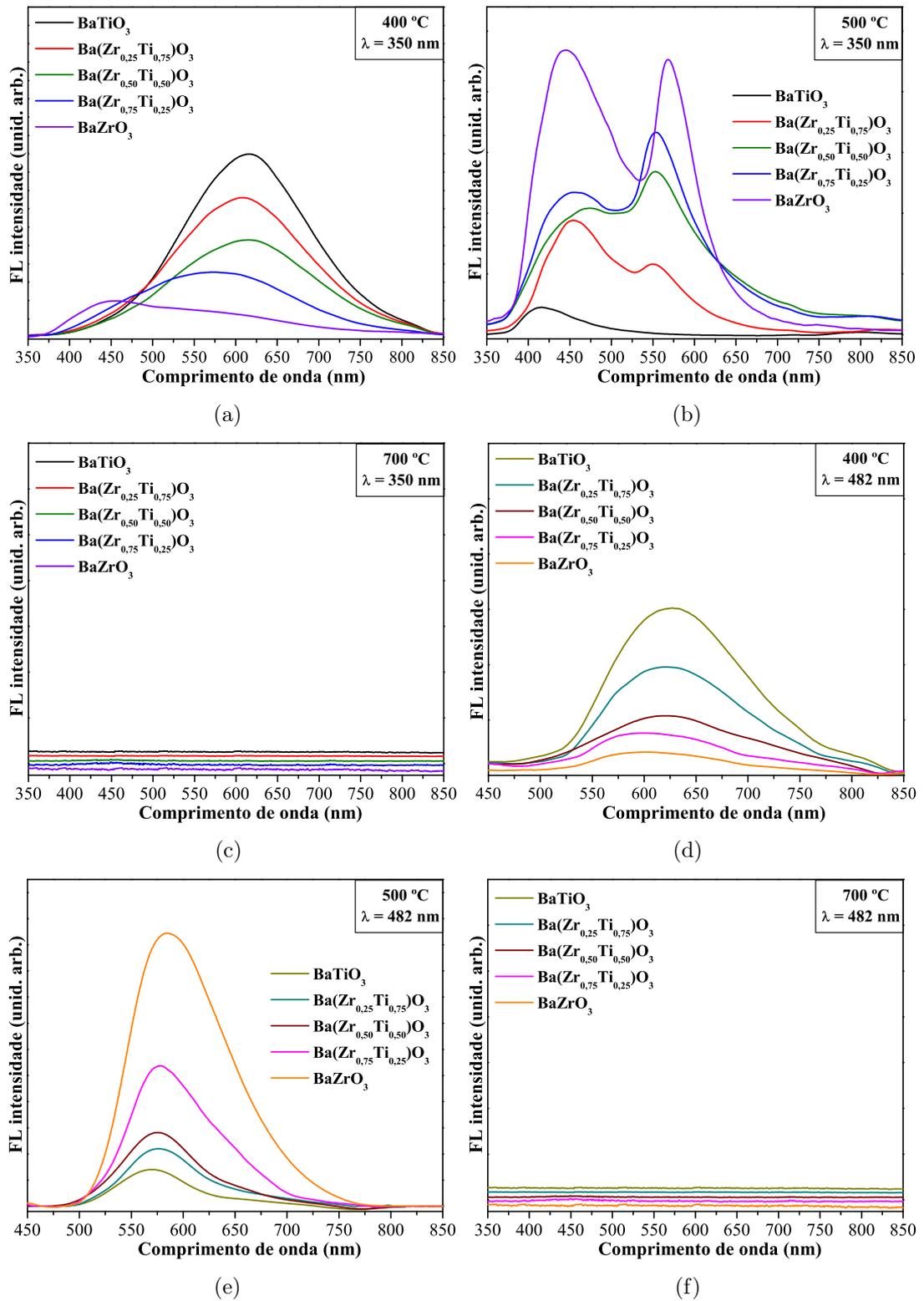


Figura 4.33: Espectros de FL para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com diferentes composições tratados termicamente a: (a,d) 400°C, (b,e) 500°C e (c,f) 700°C por 2 h. Excitados com as linhas 350 nm e 482 nm de um laser de criptônio.

O comportamento da emissão de FL com banda larga é característico de um processo multifônico com vários níveis envolvidos, ou seja, os sistemas apresentam um processo de relaxação com várias etapas e estados localizados na banda de gap dos materiais (Figura 4.33((a),(d),(e))). Como descrito previamente na secção 4.8.1, os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ estruturalmente desordenados apresentam novos níveis eletrônicos formados entre a BV e BC. Estes novos níveis eletrônicos denominados de buracos profundos são notados nos casos em que a máxima emissão de FL ocorre na região do verde-amarelo.

Entretanto, os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ e 1) tratados termicamente a 500°C quando são excitados com uma linha 350 nm apresentam também os chamados buracos rasos, neste caso pode-se observar a emissão de FL com duas bandas que podem estar relacionadas à presença de buracos profundos e rasos (Figura 4.33(b)). Onde, uma máxima emissão de FL ocorre na região do violeta-azul que são ligadas aos buracos rasos e a outra máxima emissão de FL ocorre na região do verde-amarelo, estes defeitos são os buracos profundos.

Em geral os espectros de FL são constituídos por uma banda larga e dupla banda larga na faixa do espectro visível de 375 a 775 nm . Pelas Figuras 4.33((a), (b),(d) e (e)) observa-se que distintas bandas de emissão de FL nos dois comprimentos de onda, e também deslocamento do pico máximo de emissão para a esquerda com o aumento do comprimento de onda de excitação. Isso indica que as duas energias distintas ($\lambda = 350\text{ nm} \approx 3,543\text{ eV}$ e $\lambda = 482\text{ nm} \approx 2,573\text{ eV}$) são capazes de excitar diferentes níveis eletrônicos entre as BV e a BC, presentes nos pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ e 1) estruturalmente desordenados.

Os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) tratados a 700°C não apresentam emissão de FL devido à presença de ordem estrutural a média distância, como mostrado anteriormente estes pós apresetam um alto valor de gap óptico, onde é praticamente inexistente a presença de níveis eletrônicos intermediários

entre BV e BC. Em geral, observa-se a emissão de FL à temperatura ambiente apenas em pós $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1 que apresentam defeitos estruturais (ordem-desordem) na rede. Estes defeitos podem ser relacionados a presença de clusters $[\text{TiO}_5]\text{--}[\text{TiO}_6]$ e/ou $[\text{ZrO}_5]\text{--}[\text{ZrO}_6]$ nos pós estruturalmente desordenados associados a vacâncias de oxigênio complexas (V_{O}^x , V_{O}^{\bullet} e $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$). Os buracos profundos podem estar associados as espécies com maior quantidade de clusters pentacoordenados e os buracos rasos podem estar ligados com as espécies com maior quantidade de clusters hexacoordenados na rede do material.

4.10 Modelos reportados para explicar a fotoluminescência de banda larga

Na literatura existem vários estudos sobre a interpretação da emissão de FL com banda larga. Os principais modelos que se destacam são os propostos por Blasse [218], Korzhik [219] e Leonelli [220].

As Figuras 4.34(a-c) ilustram os modelos propostos para interpretação da emissão de banda larga em semicondutores, o processo pelo qual os materiais são excitados em um determinado comprimento de onda, depois ocorrem as transições eletrônicas e finalmente o processo de emissão de FL.

No modelo proposto por Blasse [218] ilustrado pela Figura 4.34(a), antes do processo de excitação a BV e BC apresenta níveis característicos **A** e **B** respectivos. Após o processo de excitação ocorre a transferência de carga da BV para a BC que cria elétrons (e') e buracos (h^{\bullet}) livres (I), em seguida ocorre o aprisionamento dos h^{\bullet} por centros luminescentes na BV e ocorre um decaimento não-radiativo (II), enquanto os e' na BC recombinaem com h^{\bullet} levando a emissão de FL (III).

O modelo proposto por Korzhik [219] ilustrado pela Figura 4.34(b), é baseado em defeitos na estrutura devido à presença de elétrons ligantes a uma vacância de oxigênio ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) formando estados localizados. Após o processo de excitação ocorre

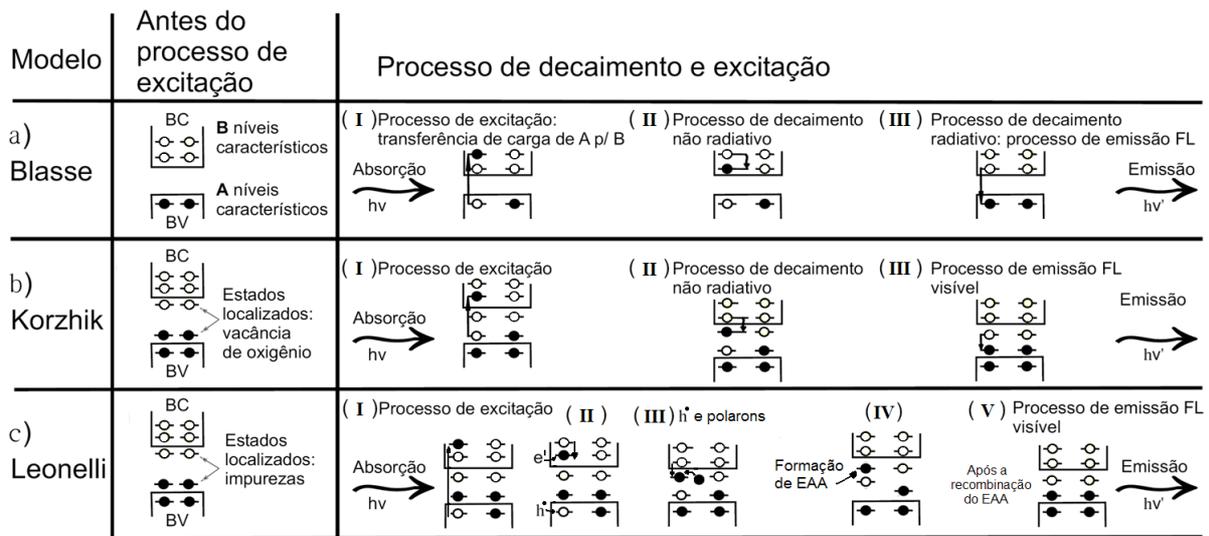


Figura 4.34: Representação esquemática dos diferentes modelos para a interpretação da emissão de FL com banda larga: a) modelo de Blasse: transferência de carga de A para B. b) modelo de Korzhik: estados localizados devido à vacâncias de oxigênios e c) modelo de Leonelli: estados localizados devido à impurezas.

a transferência de um elétron próximo a BV para a BC (I), na etapa (II) o elétron decai por um processo não-radiativo na banda de gap e em (III) ocorre mais um decaimento e o processo de emissão de FL (verde).

No modelo proposto por Leonelli [220] ilustrado pela Figura 4.34(c), antes do processo de excitação existe a presença de impurezas e defeitos que formam estados intermediários localizados na banda de gap e assim as armadilhas para elétrons. Após absorção de fótons ($h\nu$) alguns elétrons são transferidos da BV para a BC (I). Na etapa (II) têm-se um decaimento não-radiativo com formação do par (h^*/e') entre a BV e BC do material. Em (III) após outro decaimento não-radiativo, os pequenos polarons (quasi-partícula) interagem com os h^* próximos a BC. Em (IV) têm-se a formação de excitons auto-armadilhas (EAA). Finalmente em (V) depois da recombinação dos EAA, ocorre a emissão de FL visível em baixas temperaturas ($-268,8^\circ\text{C} \rightarrow -223^\circ\text{C}$).

Como descrito na introdução, Canham [27] foi quem observou primeira

vez fotoluminescência à temperatura ambiente em silício altamente poroso. Desta forma, esta propriedade óptica pode ser modificada pela temperatura, além disso o desenvolvimento de dispositivos ópticos de alta performance (Diodos emissores de luz verde/azul, displays, lâmpadas de estado sólido e painéis eletrônicos) utilizando nitrogênio líquido são economicamente inviáveis [221,222]. Assim, no desenvolvimento desta pesquisa, as medidas realizadas para investigar as propriedades de FL à destes materiais realizadas à temperatura ambiente.

Como pode-se observar pelos modelos e hipóteses descritos acima, na literatura não há um consenso geral de que a emissão de FL ocorre devido as decaimento radiativo de elétrons de um estado excitado para o estado fundamental. No caso do decaimento não radiativo, a energia do estado excitado é utilizada no aumento vibracional da rede, ou seja, no aquecimento da mesma [28]. De um modo geral, a emissão de FL à temperatura ambiente é observada em titanatos estruturalmente desordenados e não se observa mais a emissão de FL quando o material está estruturalmente ordenados a media distância. Portanto, em seguida serão representadas as super-células dos sistemas com as seguintes configurações (livre de defeitos ou ordenados e com defeitos ou ordem-desordem estrutural).

4.10.1 Super-células modeladas com ordem e ordem-desordem estrutural para os sistemas $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

As Figuras 4.35(a-m) ilustram as super-células com ordem e ordem-desordem estrutural para os sistemas $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com diferentes composições.

As super-células dos sistemas BaTiO_3 , $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50})\text{O}_3$ e BaZrO_3 , têm uma configuração $1 \times 1 \times 2$, e as super-células dos sistemas de $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$ e $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,75}\text{Ti}_{0,25})\text{O}_3$ possuem uma configuração $1 \times 2 \times 2$. O grupo espacial $P4mm$ e as coordenadas atômicas foram utilizadas para modelar e as super-células do BaTiO_3 e para os demais sistemas com estrutura cúbica foi utilizado o grupo espacial $Pm\bar{3}m$ e

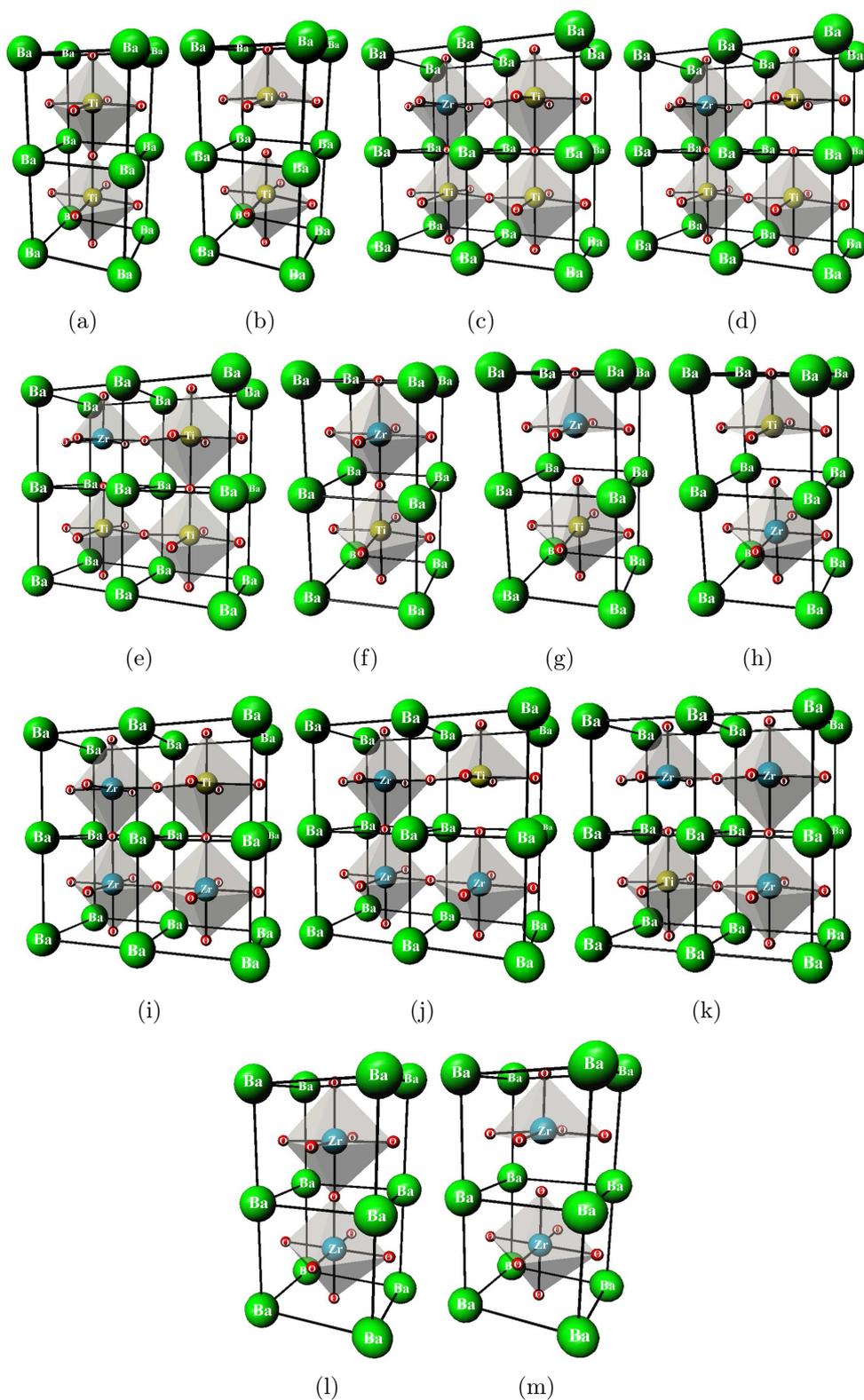


Figura 4.35: Super-células para os sistemas $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ estruturalmente ordenados: (a) $x = 0$; (c) $x = 0,25$; (f) $x = 0,50$; (i) $x = 0,75$ e (l) $x = 1$ e sistemas com ordem-desordem estrutural: (b) $x = 0$; (d,e) $x = 0,25$; (g,h) $x = 0,50$; (j,k) $x = 0,75$ e (m) $x = 1$.

as respectivas coordenadas atômicas.

Como verificado anteriormente pelas análises de Raman alguns modos Raman ativos com menor intensidade podem ser observados para os sistemas cúbicos de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x = 0,25; 0,50$ e $0,75$), com exceção do BaZrO_3 que apresentam clusters de $[\text{ZrO}_6]$ altamente simétricos. Provavelmente, os clusters de $[\text{TiO}_6]$ exibem a presença de octaedro distorcido na estrutura. Pelas análises de XANES pode-se calcular o quanto os átomos de Ti estão deslocados para fora do centro do octaedro. Desta forma, os modelos foram simulados baseados nestes dados e deslocamentos apresentados na Tabela 4.3.

Os modelos (Figuras 4.35 (a,c,f,i,l)) foram designados livres de defeitos e estruturalmente ordenados após tratamento térmico a 700°C , desde que não apresentam emissão de FL à temperatura ambiente devido à presença de somente clusters: $[\text{TiO}_6]-[\text{TiO}_6]$, $[\text{TiO}_6]-[\text{ZrO}_6]$ e $[\text{ZrO}_6]-[\text{ZrO}_6]$. Estes clusters não apresentam maior simetria o que não induz uma grande diferença de carga entre eles e assim uma mínima polarização na rede destes sistemas.

Entretanto, os modelos (Figuras 4.35 (b,d,e,g,h,j,k,m)) foram designados com defeitos e estruturalmente desordenados ou com ordem-desordem estrutural após tratamento térmico a 400°C e a 500°C , desde que apresentam emissão de FL à temperatura ambiente. Nestes sistemas pode-se observar a presença de clusters: $[\text{TiO}_5]-[\text{TiO}_6]$, $[\text{TiO}_5]-[\text{ZrO}_6]$, $[\text{TiO}_6]-[\text{ZrO}_5]$ e $[\text{ZrO}_5]-[\text{ZrO}_6]$. Assim entre estes clusters existe uma assimetria o qual pode induzir uma certa diferença de carga entre os mesmos promovendo uma máxima ou média polarização na rede destes sistemas.

Os modelos propostos podem ser estendidos para n -clusters distribuídos aleatoriamente na rede. Os defeitos estruturais observados nas super-células dos sistemas com ordem-desordem estrutural induz uma polarização permanente da rede, tornando assim possível a emissão de FL nestes materiais. Deste modo, os clusters com uma configuração do tipo pirâmide podem estar associados à vacâncias de

oxigênio [$V_{\text{O}}^z = V_{\text{O}}^x$ ou V_{O}^0 (neutra), V_{O}^{\bullet} ou V_{O}^+ (mono-ionizado) e $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ou V_{O}^{++} (di-ionizado)]. E tais configurações formando clusters complexos tais como: $[\text{TiO}_5 \cdot V_{\text{O}}^z]$, $[\text{Ti, ZrO}_5 \cdot V_{\text{O}}^z]$ e/ou $[\text{ZrO}_5 \cdot V_{\text{O}}^z]$ pode ser possíveis na rede. Estes modelos também podem ser aplicados para os modificadores de rede neste caso o bário. Quando cristalino ou estruturalmente ordenado ele apresenta configuração cuboctaedral $[\text{BaO}_{12}]$ e quando apresenta desordem a configuração $[\text{BaO}_{11}]$ torna-se possível. A coordenação do modificar de rede (cálcio) tem sido reportado recentemente no CaTiO_3 por Lárázo e co-autores [115] a partir de dados experimentais de XANES. Baseado nos modelos de clusters e nos dados experimentais de XANES mostrados a acima, um modelo baseado na quebra de simetria entre os clusters será mostrado em seguida para explicação da fotoluminescência com banda larga nos sistemas investigados.

4.10.2 Modelos baseados na quebra de simetria entre os clusters utilizados para explicar a fotoluminescência de banda larga para o BaTiO_3 , $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x = 0,25; 0,50$ e $0,75$) e BaZrO_3

Os modelos ilustrados pelas Figuras 4.36 serão baseado na quebra de simetria entre os clusters de Ti para o BaTiO_3 com defeitos e indica as condições favoráveis para explicar a emissão de FL. Por este modelo também nota-se que o máximo de emissão de FL pode estar ligada à energia de excitação (comprimentos de onda 350 nm e 482 nm de um laser de criptônio) levando ao aparecimento de buracos rasos e profundos.

O modelo apresentado na Figura 4.36 é relacionado às condições favoráveis (estruturais e eletrônicas) para que o material apresente FL à temperatura ambiente. Como observa-se anteriormente pelas super-células (Figura 4.35(b)), os defeitos na estrutura do BaTiO_3 são devido à presença de quebra de simetria entre os clusters de Ti, onde as espécies pentacoordenadas de $[\text{TiO}_5]$ podem ser observadas por

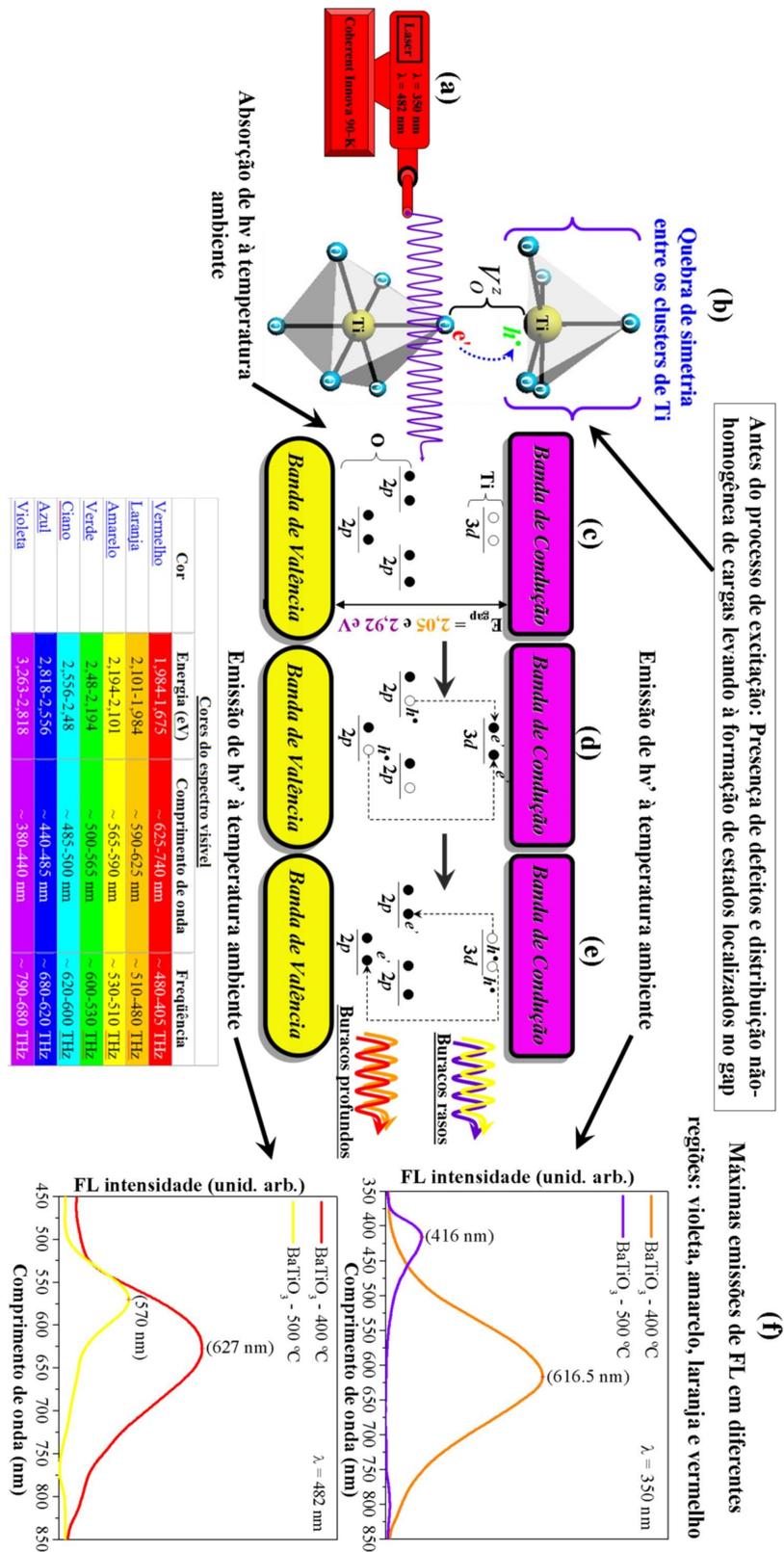


Figura 4.36: (a) Laser empregado na excitação do BaTiO₃, (b) antes da excitação temos uma assimetria entre os clusters ([TiO₅]-[TiO₆]) devido a presença de defeitos e distribuição não-homogênea de cargas, (c) presença de estados localizados no gap (O 2p e Ti 3d), (d) após a excitação temos a absorção de $h\nu$ e a formação dos EAA, (e) processo de recombinação do par $e^- \rightarrow h^\bullet$ e (f) espectros com os máximos de emissão de FL com regiões do espectro visível.

meio da técnica de XANES. Desta forma, os pós tratados a 400°C e 500°C apresentam defeitos que chamamos neste trabalho de ordem-desordem estrutural.

Antes do processo de excitação dos pós cerâmicos de BaTiO₃ pelo laser (Figura 4.36(a)), devemos considerar que seja possível o processo de transferência de carga por meio dos clusters [TiO₆] → [TiO₅] ($e' \rightarrow h^\bullet$) como observa-se na Figura 4.36(b). Estes defeitos promovem o aparecimento de níveis intermediários na banda de gap do material ilustrado na Figura 4.36(c)). Estes níveis intermediários próximos a BV são relacionados aos orbitais 2p dos átomos de oxigênio (O) e também próximos a BC ligados aos orbitais 3d dos átomos de titânio (Ti) [60]. Estes clusters complexos podem absorver fótons $h\nu$ e formar EAA (Figura 4.36(d)). Logo em seguida temos o possível processo de recombinação do par ($e' \rightarrow h^\bullet$), onde temos um decaimento radiativo no retorno dos e' para o estado fundamental (Figura 4.36(e)). Finalmente, após este processo pode ser observada a emissão de FL a temperatura ambiente.

Pela Figura 4.36(f), nota-se que a máxima emissão de FL é observada para o BaTiO₃ mais desordenado tratado a 400°C com valor de ($E_{gap} = 2,05 \text{ eV} \approx 604,878 \text{ nm}$) quando excitado pelo laser em dois comprimentos de onda ($\lambda = 350 \text{ nm} \approx 3,543 \text{ eV}$ e $\lambda = 482 \text{ nm} \approx 2,573 \text{ eV}$) ocorre nas regiões visíveis do laranja e vermelho. Enquanto, o pó tratado termicamente a 500°C apresenta-se menos desordenado com certo grau de ordem a médio alcance e com valor de ($E_{gap} = 2,92 \text{ eV} \approx 424,657 \text{ nm}$), ou seja, neste pó temos menos níveis intermediários na banda de gap, em que a máxima emissão de FL ocorre nas regiões visíveis do violeta quando excitado com 350 nm e amarelo quando excitados com 482 nm.

Neste modelo é atribuída a emissão violeta (buracos rasos) e amarelo (buracos profundos) com médio valor de gap, observada no pó de BaTiO₃ com defeitos, enquanto no pó mais desordenado a máxima emissão de FL é na região visível do vermelho e laranja, que é atribuída aos buracos profundos com baixo valor de gap. Logo, pode-se observar o controle do valor do E_{gap} óptico sobre o comportamento da

curva de FL e também pode-se prever onde será a máxima emissão.

Os modelos ilustrados pelas Figuras 4.37 são relacionados a quebra de simetria entre os clusters de Ti e/ou Zr para os sistemas com defeitos levando as condições que são favoráveis para explicar a emissão de FL com duas bandas largas para os sistemas $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (BZT) com $x = 0,25, 0,50$ e $0,75$.

Desta forma, como ilustrado anteriormente pela Figura 4.36, o modelo de FL de banda larga pode ser empregado para os sistemas de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com $x = 0,25, 0,50$ e $0,75$ quando excitados em 482 nm. Entretanto, observa-se uma diferença nos espectros de FL quando excitados em 350 nm. O aumento da concentração de Zr na rede do BaTiO_3 promove um aumento no E_{gap} que faz com que novos níveis eletrônicos rasos apareçam em diferentes regiões do espectro de FL visível. O modelo apresentado na Figura 4.37, apresenta, além dos níveis 3d do Ti, também os níveis eletrônicos 4d do Zr na BC. Outros processos de transições eletrônicas agora tornam-se possíveis.

Antes da excitação dos pós cerâmicos de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com $x = 0,25, 0,50$ e $0,75$ pelo laser (Figura 4.37(a)), pode-se ter os possíveis processos de transferência de carga entre os clusters: $[\text{TiO}_6] \rightarrow [\text{TiO}_5]$; $[\text{TiO}_6] \rightarrow [\text{ZrO}_5]$; $[\text{ZrO}_6] \rightarrow [\text{TiO}_5]$ e $[\text{ZrO}_6] \rightarrow [\text{ZrO}_5]$ ($e' \rightarrow h^\bullet$) notado na Figura 4.37(b). Estes defeitos promovem o aparecimento de níveis intermediários na banda de gap do material ilustrado na Figura 4.36(c). Estes níveis intermediários próximos à BV são relacionados aos orbitais 2p dos átomos de oxigênio e os níveis próximos à BC são ligados aos orbitais 3d do Ti e/ou 4d do Zr [88]. Nestes níveis intermediários pode ocorrer absorção de fótons $h\nu$ e formar EAA (Figura 4.37(d)). Depois ocorre o processo de recombinação do par ($e' \rightarrow h^\bullet$), seguido por um decaimento radiativo no retorno dos e' para o estado fundamental (Figura 4.37(e)). Após este processo, temos a emissão de FL com diferentes características: uma banda larga quando excitados em 482 nm e duas bandas largas quando excitados em 350 nm.

Na Figura 4.37(f) pode-se observar que os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com $x = 0,25, 0,50$ e $0,75$ apresentam apenas duas regiões com máximos de emissão de FL (laranja e amarelo) quando são excitados em 482 nm. Entretanto, quando estes mesmos pós são excitados em 350 nm, notamos quatro regiões com máximos de emissão de FL (azul, verde, laranja e amarelo). Neste caso os diferentes valores de E_{gap} associados com os quatro prováveis processos de transferência de carga entre os clusters, podem possibilitar novas transições eletrônicas promovendo o aparecimento de duas bandas largas que é notada apenas para os pós de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com $x = 0,25, 0,50$ e $0,75$ menos desordenados. Estas duas bandas largas, também podem ser transições eletrônicas ligadas aos buracos rasos ou profundos. Em que a presença de apenas uma única banda foi notada para os mesmo pós tratados a 400°C e 500°C , quando excitados com 482 nm, ou seja, com este comprimento de onda pode-se observar mais os buracos profundos. Enquanto, quando excitados com 350 nm, nota-se tanto os buracos profundos com os rasos.

Os modelos ilustrados pelas Figuras 4.38, baseiam-se na quebra de simetria entre os clusters de Zr para o BaZrO_3 com defeitos e indica as condições favoráveis para emissão de FL. Neste modelo, percebe-se que o máximo de emissão de FL pode ser ligada à energia de excitação (comprimentos de onda 350 nm e 482 nm de um laser de criptônio) levando ao aparecimento de buracos rasos e profundos.

Na Figura 4.38 temos o modelo onde são apresentadas as condições favoráveis (estruturais e eletrônicas) para que o material apresente FL à temperatura ambiente. Antes do processo de excitação dos pós cerâmicos de BaZrO_3 pelo laser (Figura 4.38(a)), pode-se considerar que seja possível o processo de transferência de carga por meio dos clusters $[\text{ZrO}_6] \rightarrow [\text{ZrO}_5] (e' \rightarrow h^\bullet)$, como ilustrado na Figura 4.38(b). Estes defeitos promovem o aparecimento de níveis intermediários na banda de gap do material ilustrado na Figura 4.36(c)). Estes níveis intermediários próximos

a BV são relacionados aos orbitais 2p dos átomos de O e os próximos a BC são ligados aos orbitais 4d dos átomos de Zr [202]. Estes clusters complexos podem absorver fótons $h\nu$ e formar EAA (Figura 4.38(d)). Na etapa seguinte, temos um processo de recombinação pelo par ($e' \rightarrow h^\bullet$), depois deste processo ocorre um decaimento radiativo no retorno dos e' para o estado fundamental (Figura 4.38(e)). No final deste processo observa-se a emissão de FL à temperatura ambiente.

A Figura 4.38(f) ilustra os máximos de emissões de FL observadas para os pós de BaZrO₃ tratados a 400°C e 500°C com valor de ($E_{gap} = 2.75$ eV \approx 450.9 nm e $E_{gap} = 4.76$ eV \approx 260.5 nm) quando excitados em dois comprimentos de onda ($\lambda = 350$ nm \approx 3,543 eV e $\lambda = 482$ nm \approx 2,573 eV). Após excitados em 482 nm, os pós de BaZrO₃ apresentam apenas FL de banda larga nas reigões visíveis (amarelo e laranja) . Enquanto, quando o pó de BaZrO₃ é excitados com 350 nm, notamos a emissão de FL com duas bandas largas nas reigões visíveis (azul e amarelo).

Neste modelo pode-se observar que as emissões de FL (azul e amarelo) podem estar ligadas aos buracos rasos e profundos, sendo notada quando os pó de BaZrO₃ são excitados com 350 nm. Enquanto, quando os mesmos pós são excitados com 482 nm, observa-se a máxima emissão de FL (amarelo e laranja) deve estar ligada aos buracos profundos. Para o máximo de FL no amarelo temos um maior valor do máximo de emissão em 584.5 nm. Portanto, dependendo dos valores de E_{gap} , e principalmente da energia de excitação empregada, é possível observar diferentes características nas curvas de FL que podem ser relacionadas aos buracos rasos e profundos. Finalmente, os três modelos de banda larga apresentados neste trabalho, indicam as condições necessárias e favoráveis para estes materiais apresentarem FL à temperatura ambiente. Os materiais preparados pelo método dos precursores poliméricos apresetam muitas vancâncias de oxigênio complexas antes de estar completamente siterizados e ordenados. Portanto, os modelos propostos acima para explicar a FL

são bem plausíveis, pois são ligados intimamente a quebra de simetria entre os clusters de Ti e/ou Zr. Esta propriedade físico-química é bastante sensível aos defeitos estruturais ou ao grau de ordem-desordem presente nos sistemas, quando o materiais não apresentam defeitos esta propriedade não é observada à temperatura ambiente.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

Pós cerâmicos monofásicos e policristalinos dos sistemas $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ e 1) foram sintetizados com sucesso pelo método dos precursores poliméricos. A presença da fase intermediária (BaCO_3) nos sistemas ocorre devido à presença de material orgânico residual utilizado no processo de síntese, que leva à formação de uma atmosfera redutora dentro do forno.

A partir das investigações realizadas neste trabalho, foi possível concluir que o aumento da concentração de Zr na rede dos sistemas $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com $x \geq 0,25$ promove um aumento na temperatura de cristalização e uma transformação de fase (tetragonal \rightarrow cúbico) e aumento nos parâmetros de rede, como foi observado por meio das análises de ATD e DRX. A técnica de Raman indica um deslocamento na posição dos picos e o desaparecimento dos modos $A_1(\text{TO}_2)$ e $\frac{A_1(\text{LO}_2)}{E(\text{LO})}$ indicando uma transição de fase (BaTiO_3 -tetragonal \rightarrow $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$ -cúbico). O acoplamento dos modos Raman $A_1(\text{TO}_1)$ e o modo alargado $A_1(\text{TO}_2)$ promove uma redução na intensidade do modo Raman $A_1(\text{TO}_2)$, devido à incorporação de Zr na rede. O modo $A_1(\text{LO}_3)$ é devido a sítios que apresentam clusters polares de $[\text{TiO}_6]$ ou octaédros de Ti distorcidos.

Os resultados apresentados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho indicam que a substituição de Ti por Zr na rede dos materiais promove

um deslocamento das bandas para regiões de maior número de onda. Este comportamento foi atribuído à diferença de densidade eletrônica entre O, Ti e Zr. Desta forma, os clusters de $[\text{ZrO}_6]$ formam ligações de caráter mais iônicos do que os clusters de $[\text{TiO}_6]$, que tendem a formar ligações de caráter mais covalente, apesar de ambos os clusters apresentarem ligações covalentes. A presença de bandas de estiramento com menor número de onda podem ser ligadas aos clusters $[\text{TiO}_5]$ e/ou $[\text{ZrO}_5]$ provavelmente associados à vacâncias de oxigênio.

As análises de XANES evidenciaram a coordenação local dos clusters de Ti ou Zr, onde se observou a presença de $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{ZrO}_5]$ para os pós cerâmicos de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ e 1), monitorando o pico da pré-borda. Também, foi possível por meio de uma análise semi-quantitativa mostrar aproximadamente a percentagem relativa dos clusters $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$ nos pós com defeitos estruturais e o quanto o átomo de Ti está deslocado para fora do centro do octaédrio.

Por intermédio das análises dos espectros de EXAFS em função de distribuição radial foi observado que os pós desordenados apresentam dispersões nas ligações (Ti–O) e (Zr–O), devido à ausência de completa ordem estrutural a media distância. Além disso, por meio das análises de EXAFS foi possível calcular o número aproximado da esfera de coordenação para o átomo de Zr na estrutura do BaZrO_3 .

Com a técnica de EPR foi possível notar a presença de um sinal assimétrico em 2,0039, o qual foi atribuído à presença de espécies que apresentam elétrons com spins desemparelhados nos pós de BaZrO_3 com defeitos estruturais. Estas espécies podem estar ligadas aos clusters complexos de $[\text{ZrO}_5.V\bullet_{\text{O}}]$ que podem ser completamente transformados clusters em $[\text{ZrO}_6]$ com o aumento do tratamento térmico e eliminação dos defeitos na estrutura.

Os resultados de espectroscopia óptica na região do ultravioleta-visível indicam a presença de níveis intermediários entre a BV e a BC nos pós cerâmicos de

$\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ e 1) estruturalmente desordenados. Os sistemas desordenados apresentam gap indireto, enquanto os estruturalmente ordenados possuem gap direto. Observou-se que o aumento da temperatura e concentração de Zr na rede dos sistemas promove a redução dos defeitos e aumento nos valor da E_{gap} . Também notamos uma boa concordância com os valores de E_{gap} calculados teoricamente com os valores de E_{gap} experimentais obtidos.

Em geral, os espectros de FL são de banda larga e dupla banda larga na faixa do espectro visível de 375 a 775 nm. Observou-se diferentes máximos de emissão de FL, onde ocorre um deslocamento no máximo de emissão para a região visível do azul com a substituição de Ti por Zr. Para os pós tratados a 400°C notou-se um redução na emissão de FL com o aumento da concentração de Zr na rede dos sistemas $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (excitados com $\lambda = 350$ nm e 482 nm), indicando que os pós estão mais desordenados. Entretanto, quando os pós são tratados a 500°C notamos um aumento na emissão de FL e aparecimento de dupla banda larga (excitado com $\lambda = 350$ nm) com o aumento da concentração de Zr nos sistemas. Os resultados de caracterização indicam que estes pós apresentam ordem-desordem estrutural e novos níveis eletrônicos que aparecem entre a BV e a BC, assim quando excitados em 350 nm apresetam comportamento diferente com dupla banda larga. Portanto, com a energia de excitação ($\lambda = 482$ nm ≈ 2.57 eV) não é possível alcançar a estes novos níveis eletrônicos de mais alta energia e próximos a BC, chamados de níveis rasos.

Finalmente, os modelos apresentados são baseados na quebra de simetria entre os clusters de Ti e/ou Zr. Estes modelos foram utilizados para explicar a FL de banda larga para os pós cerâmicos. O modelo indica as condições favoráveis para explicar a emissão de FL de banda larga, o ponto principal deste modelo está antes do processo de excitação. Estes materiais devem apresentar ordem-desordem estrutural, que induzem o aparecimento de novos níveis entre a BV e BC, possibilitando a transferência de carga entre os clusters (e'/h^\bullet). Também foi possível apresentar a

influência dos níveis rasos e profundos no comportamento das curvas de FL, possibilitando o aparecimento de diferentes máximos de emissão de FL (vermelho, laranja, amarelo, verde, azul e violeta).

5.0.3 Sugestões para trabalhos futuros

Com base nos dados experimentais apresentados neste trabalho, podemos sugerir que a síntese pelo método dos precursores poliméricos e os modelos propostos podem ser estendidos para outros sistemas com estruturas do tipo perovskita, tais como: $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ e $\text{Sr}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. Além disso, nossos sistemas $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ com ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ e 1) podem ser melhor caracterizados com futuras análises por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, para obtenção de melhores informações a respeito da estrutura eletrônica destes materiais e uma possível correlação com cálculos teóricos (densidade de estados).

Referências Bibliográficas

- [1] FREITAS, G.F.G.; SOLEDADE, L.E.B.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; PIZANI, P.S.; BOSCHI, T.M.; PASKOCIMAS, C.A.; VARELA, J.A.; MELO, D.M.A.; CERQUEIRA, M. & NASAR, R.S. “Photoluminescence in amorphous zirconium titanate”. *Appl. Phys. A.*, **78**:355, 2004.
- [2] SOUZA, I.A. *Propriedades Ferroelétricas, Microestruturais e Ópticas dos Materiais Cerâmicos Ba_{0,5}Sr_{0,5}(Ti_{1-y}Sn_y)O₃*, Ararquara, Universidade Estadual Paulista - UNESP, 2006, Tese de Doutorado, 106 p.
- [3] HU, Z.G.; LI, Y.W.; ZHU, M.; ZHU, Z.Q. & CHU, J.H. “Microstructural and optical investigations of sol-gel derived ferroelectric BaTiO₃ nanocrystalline films determined by spectroscopic ellipsometry”. *Phys. Lett. A.*, **372**:4521, 2008
- [4] PONOMAREVA, I.; BELLAICHE, L.; OSTAPCHUK, T.; HLINKA, J. & PETZELT, J. “Terahertz dielectric response of cubic BaTiO₃”. *Phys. Rev. B.*, **77**:012102, 2008.
- [5] KHALAL, A.; KHATIB, D. & JANNOT, B. “Elastic and piezoelectric properties of BaTiO₃ at room temperature”. *Phys. B. Cond. Mater.*, **271**:343, 1999.
- [6] ZHU, J.; JIN, C.; CAO, W. & WANG, X. “Phase transition and dielectric properties of nanograin BaTiO₃ ceramic under high pressure”. *Appl Phys. Lett.*, **92**:242901, 2008.
- [7] HONG, J. & FANG, D. “Size-dependent ferroelectric behaviors of BaTiO₃ nanowires”. *Appl. Phys. Lett.*, **92**:012906, 2008.
- [8] WESSELS, B.W. “Ferroelectric oxide epitaxial thin films: synthesis and non-linear optical properties”. *J. Cryst. Growth.*, **195**:706, 1998.
- [9] HU, Z.; WANG, G.; HUANG, Z.; MENG, X. & CHU, J. “Ferroelectric oxide epitaxial thin films: synthesis and non-linear optical properties”. *Semicond. Sci. Technol.*, **18**:449, 2003.

- [10] WHANG, X.H.; GUI, Z.-L. & LONG-TOU, L. “Effect of phosphor doping on the microstructure and dielectric properties of barium titanate ceramics”. *Mat. Chem. Phys.*, **55**:193, 1998.
- [11] WANG, M.C.; HSIAO, F.Y.; HSIC, C.S. & WU, N.C. “Effect of phosphor doping on the microstructure and dielectric properties of barium titanate ceramics”. *J. Cryst. Growth.*, **246**:78, 2002.
- [12] LEAL, S.H.B.S. *Síntese e Caracterização de Filmes Finos e Pós Cerâmicos de Titanato de Chumbo e Estrôncio*. Teresina, Universidade Federal do Piauí - UFPI, 2003, Dissertação de Mestrado, 148 p.
- [13] KOTECKI, D.E.; BANIECKI, J.D.; SHEN, H.; LAIBOWITZ, R.B.; SAENGER, K.L.; LIAN, J.J.; SHAW, T.M.; ATHAVALE, S.D.; CABRAL, C.; DUNCOMBE, P.R.; GUTSCHE, M.; KUNKEL, G.; PARK, Y.J.; WANG, Y.Y. & WISE, R. “(Ba,Sr)TiO₃ dielectrics for future stacked-capacitor DRAM”. *IBM J. Res. Develop.*, **43**:367, 1999.
- [14] YOON, D.S.; ROH, J.S.; BAIK, H.K. & LEE, S.M. “Future direction for a diffusion barrier in future high-density volatile and nonvolatile memory devices”. *Critical Rev. in Solid State and Mater. Sci.*, **27**:143, 2002.
- [15] BADAPANDA, T.; ROUT, S.K.; PANIGRAHI, S. & SINHA, T.P. “Relaxor behaviour of (Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Ti_{0.6}Zr_{0.4})O₃ ceramics”. *Bull. Mater. Sci.*, **31**:897, 2008.
- [16] PONTES, F.M. *Filmes Finos de (Ba,Sr)TiO₃ para Capacitores de Alta Densidade em Memórias*, São Carlos, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, 2006, Tese de Doutorado, 150 p.
- [17] YOSHIDA, M.; YABUTA, H.; SONE, S.; TAKEMURA, K.; SAKUMA, T.; KATO, Y.; MIYASAKA, Y.; IIZUKA, T.; YAMAMICHI, S.; YAMAGUCHI, H.; LESAICHERRE, P.Y. & NISHIMOTO, S. “Thin film (Ba,Sr)TiO₃ over stacked RuO₂ nodes for Gbit DRAM capacitors”. *Nec Res. Develop.*, **37**:305, 1996.
- [18] SEBASTIAN, M.T. “Dielectric material for wireless communication”. Elsevier, Holanda, 1st Edition, 2008, p. 670–680.
- [19] HAERTLING, G.H. “Ferroelectric ceramics: history and technology”. *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**:797, 1999.
- [20] PANKOVE, J.I. “Optical processes in semiconductors”, Prentice-Hall, Nova York., vol. 1, 1971 p. 242-252.

- [21] GILEO, M.A.; BALLEY, P.T. & HILL, D.E. "Free-Carrier and Exciton Recombination Radiation in GaAs". *Phys. Rev.*, **174**:898, 1968.
- [22] LUCENA, P.R.; PONTES, F.M.; PINHEIRO, C.D.; LONGO, E.; PIZANI, P.S.; LAZARO, S.; SOUZA, A.G. & SANTOS, I.M.G. "Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural". *Cerâmica.*, **50**:138, 2004.
- [23] ANICETE-SANTOS, M.; PICON, F.C.; ESCOTE, M.T.; LEITE, E.R.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A. & LONGO, E. "Room-temperature photoluminescence in structurally disordered SrWO₄". *Appl. Phys. Lett.*, **88**:211913, 2006.
- [24] ALARCON, J. & BLASSE, G. "On the factors determining the titanate luminescence in solids". *Phys. Status Solidi A-Appl. Res.*, **135**:627, 1993.
- [25] DEHAART, L.G.J. & BLASSE, G. "The observation of exciton emission from rutile single-crystals". *J. Solid State Chem.*, **61**:135, 1986.
- [26] BOUMA, B. & BLASSE, G. "Dependence of luminescence of titanates on their crystal-structure". *J. Phys. Chem. Solids.*, **56**:261, 1995.
- [27] CANHAM, L.T. "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers". *Appl. Phys. Lett.*, **57**:1046, 1990.
- [28] LONGO, V.M. *Estudo Teórico e Experimental da Propriedade Fotoluminescente das Perovskitas SrTiO₃ e SrZrO₃ com Ordem e Desordem Estrutural*, São Carlos, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, 2008, Tese de Doutorado, 132 p.
- [29] LEONELLI, R. & BREBNER, J.L. "Time-resolved photoluminescence in SrTiO₃". *J. Lumin.*, **31**:96, 1984.
- [30] LEONELLI, R. & BREBNER, J.L. "Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate". *Phys. Rev. B.*, **33**:8649, 1986.
- [31] BLASSE G. "Fresnoite (Ba₂TiSi₂O₈): A luminescent compound with a long decay time". *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**:639, 1979.
- [32] PIZANI, P.S.; LEITE, E.R.; PONTES, F.M.; PARIS, E.C.; RANGEL, J.H.; LEE, E.J.H.; LONGO, E.; DELEGA, P. & VARELA, J.A. "Photoluminescence of disordered ABO₃ perovskites". *Appl. Phys. Lett.*, **77**:824, 2000.
- [33] MOREIRA, M. L.; ANDRÉS J.; LONGO V. M.; LI, M.S.; VARELA, J.A. & LONGO, E. "Photoluminescent behavior of SrZrO₃/SrTiO₃ multilayer thin films". *Chem. Phys. Lett.*, **473**:293, 2009.

- [34] VOLANTI, D.P.; ROSA, I.L.V.; PARIS, E.C.; PASKOCIMAS, C.A.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A. & LONGO, E. "The role of the Eu^{3+} ions in structure and photoluminescence properties of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ powders"., *Opt. Mater.*, **31**:995, 2009.
- [35] DE MARQUES, A.P.A.; LONGO, V.M.; DE MELO, D.M.A.; PIZANI, P.S.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A. & LONGO, E. "Shape controlled synthesis of CaMoO_4 thin films and their photoluminescence property". *J. Solid State Chem.*, **181**:1249, 2008.
- [36] PONTES, F.M.; SANTOS, G.L.S.; PETITI, L.A.; KATAOKA, F.P.; MABUCHI, G.H.; LONGO, E. ZAMPIERI, M. & PIZANI, P.S. "Polymeric precursor method to the synthesis of XWO_4 (X = Ca and Sr) thin films – Structural, microstructural and spectroscopic investigations". *J. Alloys Compd.*, **477**:608, 2009.
- [37] DOS SANTOS, M.A.; ANICETE. *Estudo Mecânico-Quântico Ab-initio da Propriedade Fotoluminescente em Compostos PbWO_4 , BaWO_4 e SrWO_4 e dos Processos de Intercalação e Difusão de Li no Composto $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$* , São Carlos, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, 2008, Tese de Doutorado, 118 p.
- [38] CAVALCANTE, L.S.; *Fotoluminescência em Filmes Finos de Titanato Zirconato de Bário*, Teresina, Universidade Federal do Piauí - UFPI, 2003, Dissertação de Mestrado, 120 p.
- [39] FASASI, A.Y.; BALOGUN, F.A.; FASASI, M.K.; OGUNLEYE, P.O.; MOKOBIA, C.E. & INYANG, E.P. "Thermoluminescence properties of barium titanate prepared by solid-state reaction". *Sen. Actua: A: Phys.*, **135**:598, 2007.
- [40] YU, P.; WANG, X. & CUI, B. "Preparation and characterization of BaTiO_3 powders and ceramics by the sol-gel process using organic monoacid as surfactant". *Scrip. Mater.*, **57**:623, 2007.
- [41] MOREIRA, M.L.; GURGEL, M.F.C.; MAMBRINI, G.P.; LEITE, E.R.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A. & LONGO, E. "Photoluminescence of barium titanate and barium zirconate in multilayer disordered thin films at room temperature". *J. Phys. Chem. A.*, **112**:8938, 2008.
- [42] LIANG, R.H.; DONG, X.L.; CHEN, X.; CAO, F. & WANG, Y.L. "Dielectric properties and tunability of $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics under high DC electric field". *Ceram. Int.*, **33**:957, 2007.
- [43] CHAKRABARTI, N. & MAITI, H.S. "Chemical synthesis of barium zirconate titanate powder by an autocombustion technique". *J. Mater. Chem.*, **6**:1169, 1996.

- [44] CAVALCANTE, L.S.; ANICETE-SANTOS, M.; SCZANCOSKI, J.C.; SIMÕES, L.G.P.; SANTOS, M.R.M.C.; VARELA, J.A.; PIZANI, P.S. & LONGO, E. “Intense and broad photoluminescence at room temperature in structurally disordered Ba[Zr_{0.25}Ti_{0.75}]O₃ powders: An experimental/theoretical correlation”. *J. Phys. Chem. Solids.*, **69**:1782, 2008.
- [45] DOUY, A. “Polyacrylamide gel: an efficient tool for easy synthesis of multi-component oxide precursors of ceramics and glasses”. *Inter. J. Inor. Mat.*, **3**:699, 2001.
- [46] ROBERTZ, B.; BOSCHINI, F.; CLOOTS, R. & RULMONT, A. “Importance of soft solution processing for advanced BaZrO₃ materials”. *Inter. J. Inor. Mat.*, **3**:1185, 2001.
- [47] CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; ESPINOSA, J.W.M.; MASTELARO, V.R.; MICHALOWICZ, A.; PIZANI, P.S.; DE VICENTE, F.S.; LI, M.S.; VARELA, J.A. & LONGO, E. “Intense blue and green photoluminescence emissions at room temperature in barium zirconate powders”. *J. Alloys Compd.*, **471**:253, 2009.
- [48] PECHINI, M.P. “Method of preparation lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor”, Spragre Electric, Nort Adams, N^o. 3,330,697, 6 p. 1967.
- [49] WANG, X.H.; CHEN, R.Z.; GUI, Z.L. & LI, L.T. “The grain size effect on dielectric properties of BaTiO₃ based ceramics”. *Mater. Sci. Eng. B.*, **99**:199, 2003.
- [50] ACIOLI, L.H.; ULMAN, M.; IPPEN, E.P.; FUJIMOTO, J.G.; KONG, H.; CHEN, B.S. & CRONIN-GOLOMB, M. “Femtosecond temporal encoding in barium titanate”. *Opt. Lett.*, **16**:1984, 1991.
- [51] CHEUNG, M.C.; CHAN, H.L.W, ZHOU, Q.F. & CHOY, C.L. “Characterization of barium titanate ceramic/ceramic nanocomposite films prepared by a sol-gel process”. *Nanostruct. Mater.*, **11**:837, 1999.
- [52] ELISSALDE, C.; RAVEZ, J. & SIMON, A. “Dielectric reinvestigation of a related BaTiO₃ ceramic sintered with the aid of CaF₂, 4LiF”. *C.R. Acad. Sci. Paris.*, **324**:467, 1994.
- [53] JIA, Q.X.; CHANG, L.H. & ANDERSON, W.A. “Low leakage current BaTiO₃, thin film capacitors using a multilayer construction”. *Thin Solid Films.*, **259**:264, 1995.

- [54] WESSELS, B.W. “Ferroelectric oxide epitaxial thin films: synthesis and non-linear optical properties”. *J. Crys. Growth.*, **195**:706, 1998.
- [55] Hu, Z.; Wang, G.; Huang, Z.; Meng, X. & CHU, J. “Investigations on the infrared optical properties of BaTiO₃ ferroelectric thin films by spectroscopic ellipsometry”. *Semicond. Sci. Technol.*, **18**:449, 2003.
- [56] WANG, X.H.; GUI, Z.L. & LI, L.T. “Crystal structure and ferroelectricity of nanocrystalline barium titanate thin films”. *J. Crys. Growth.*, **246**:78, 2002.
- [57] WANG, M.C.; HSIAO, F.Y.; HSI, C.S. & WU, N.C. “Effect of phosphor doping on the microstructure and dielectric properties of barium titanate ceramics”. *Mater. Chem. Phys.*, **55**:192, 1998.
- [58] MENG, J.; HUANG, Y.; ZHANG, W.; DU, Z. & ZHU, Z. “Photoluminescence in nanocrystalline BaTiO₃ and SrTiO₃”. *Phys. Lett. A.*, **205**:72, 1995.
- [59] PONTES, F.M.; PINHEIRO, C.D.; LONGO, E.; LEITE, E.R.; DE LAZARO, S.R.; MAGNANI, R.; PIZANI, P.S.; BOSCHI, T.M. & LANCIOTTI, F. “Theoretical and experimental study on the photoluminescence in BaTiO₃ amorphous thin films prepared by the chemical route”. *J. Lumin.*, **104**:175, 2003.
- [60] ORHAN, E.; VARELA, J.A.; ZENATTI, A.; GURGEL, M.F.C.; PONTES, F.M.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; PIZANI, P.S.; BELTRÁN, A. & ANDRÉS, J. “Room-temperature photoluminescence of BaTiO₃: Joint experimental and theoretical study”. *Phys. Rev. B.*, **112**:8938, 2008.
- [61] MOREIRA, M.L.; MAMBRINI, G.P.; VOLANTI, D.P.; LEITE, E.R.; ORLANDI, M.O.; PIZANI, P.S.; MASTELARO, V.R.; PAIVA-SANTOS, C.O.; LONGO, E. & VARELA, J.A. “Hydrothermal microwave: A new route to obtain photoluminescent crystalline BaTiO₃ nanoparticles”. *Chem. Mater.*, **20**:5381, 2008.
- [62] YU, Z.; ANG, C.; GUO, R. & BHALLA, A.S. “Dielectric properties and high tunability of Ba(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O₃ ceramics under dc electric field”. *Appl. Phys. Lett.*, **81**:1285, 2002.
- [63] DIXIT, A.; MAJUMDER, S.B.; KATIYAR, R.S. & BHALLA, A.S. “Relaxor behavior in sol-gel-derived BaZr_(0.40)Ti_(0.60)O₃ thin films”. *Appl. Phys. Lett.*, **82**:2679, 2003.
- [64] WEBER, U.; GREUEL, G.; BOETTGER, U.; WEBER, S.; HENNINGS D. & WASER, R. “Dielectric properties of Ba(Zr,Ti)O₃-based ferroelectrics for capacitor applications”. *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**:759, 2001.

- [65] HENNINGS D.; SCHNELL, A. & SIMON, G. "Diffuse ferroelectric phase transitions in $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**:539, 1982.
- [66] RAVEZ, J. & SIMON, A. "Temperature and frequency dielectric response of ferroelectric ceramics with composition $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ". *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **34**:1199, 1997.
- [67] TANG, X.G.; CHEW, K.H. & CHAN, H.L.W. "Diffuse phase transition and dielectric tunability of $\text{Ba}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ relaxor ferroelectric ceramics". *Acta Mater.*, **52**:5177, 2004.
- [68] ZHAI, J.; YAO, X. & CHEN, H. "Structural and dielectric properties of $\text{Ba}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}(\text{Zr}_{0.18}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_3$ thin films grown by a sol-gel process". *Ceram. Int.*, **30**:1237, 2004.
- [69] ZHAI, J.; YAO, X.; SHEN, J.; ZHANG, L. & CHEN, H. "Structural and dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films prepared by the sol-gel process". *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **37**:748, 2004.
- [70] 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 $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ thin films obtained by a soft chemical spin-coating technique". *J. Appl. Phys.*, **96**:4386, 2004.
- [71] JIWEI, Z.; XI, Y.; LIANGYING, Z.; BO, S. & CHEN, H. "Orientation control and dielectric properties of sol-gel deposited $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ thin films". *J. Crys. Growth.*, **262**:341, 2004.
- [72] ZHANG, W.; TANG, X.G.; WONG, K.H. & CHAN, H.L.W. "Dielectric properties and high tunability of (100)-oriented $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ thin films prepared by pulsed laser deposition". *Scripta Mater.*, **54**:197, 2006.
- [73] MIAO, J.; YUAN, J.; WU, H.; YANG, S.B.; XU, B.; CAO, L.X. & ZHAO, B.R. "Crystal orientation dependence of the dielectric properties for epitaxial $\text{BaZr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ thin films". *Appl. Phys. Lett.*, **90**:022903, 2007.
- [74] GAO, L.N.; SONG, S.N.; ZHAI, J.W.; YAO, X. & XU, Z.K. "Effects of buffer layers on the orientation and dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ thin films prepared by sol-gel method". *J. Crys. Growth.*, **310**:1245, 2008.
- [75] LAN, W.A. ; WANG, T.C.; HUANG, L.H. & WU, T.B. "Interfacial varactor characteristics of ferroelectric thin films on high-resistivity Si substrate". *Appl. Phys. Lett.*, **89**:022910, 2006.

- [76] CHOI, W.S.; YI, J. & HONG, B. “The effect of cerium doping in barium zirconate titanate thin films deposited by rf magnetron sputtering system”. *Mater. Sci. Eng. B.*, **109**:146, 2004.
- [77] CHOI, W.S.; BOO, J.H. & YI, J. “The effect of annealing on the 0.5% Ce-doped $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (BZT) thin films deposited by RF magnetron sputtering system”. *Mater. Sci. Semi. Proc.*, **5**:211, 2002.
- [78] OSTOS, C.; MARTÍNEZ-SARRIÓN, M.L.; MESTRES, L.; CORTÉS, A.; DELGADO, E. & PRIETO, P. “Synthesis of new BLnZT nanostructured ferroelectric thin films”. *Braz. J. Phys.*, **36**:1062, 2006.
- [79] GAO, L.; ZHAI, J. & YAO, X. “Low dielectric loss and enhanced tunability of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ -based thin film by sol-gel method”. *Ceram. Int.*, **34**:1023, 2008.
- [80] JIE, W.J.; ZHU, J.; QIN, W.F.; WEI, X.H.; XIONG, J.; ZHANG, Y.; BHALLA, A. & LI, Y.R. “Enhanced dielectric characteristics of preferential (111)-oriented BZT thin films by manganese doping”. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**:2854, 2007.
- [81] XU, J.; GAO, C.; ZHAI, J.; YAO, X.; XUE, J. & HUANG, Z. “Structure-related infrared optical properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films grown on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates by low-temperature processing”. *J. Cryst. Growth.*, **291**:130, 2006.
- [82] LIU, A.; XUE, J.; MENG, X.; SUN, J.; HUANG, Z. & CHU, J. “Infrared optical properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ and $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70})\text{O}_3$ thin films prepared by sol-gel method”. *Appl. Surf. Sci.*, **254**:5660, 2008.
- [83] TANG, X.G.; CHAN, H.L.W. & DING, A.L. “Structural, dielectric and optical properties of $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ thin films prepared by chemical solution deposition”. *Thin Solid Films.*, **460**:227, 2004.
- [84] CHENG, W.X.; DING, A.L.; HE, X.Y.; ZHENG, X.S. & QIU, P.S. “Characterization of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ thin film prepared by sol-gel process”. *J. Electroceram.*, **16**:523, 2006.
- [85] XU, J.; ZHAI, J. & YAO, X. “Tunability and optical properties of paraelectric $\text{BaZr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70}\text{O}_3$ thin films grown by a sol-gel process”. *Ferroelectrics.*, **357**:166, 2007.
- [86] ANICETE-SANTOS, M.; CAVALCANTE, L.S.; ORHAN, E.; PARIS, E.C.; SIMÕES, L.G.P.; JOYA, M.R.; ROSA, I.L.V.; DE LUCENA, P.R.; SANTOS, M.R.M.C.; SANTOS-JÚNIOR, 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.

- [87] CAVALCANTE, L.S.; GURGEL, M.F.C.; SIMÕES, A.Z.; LONGO, E.; VARELA, J.A.; JOYA, M.R. & PIZANI, P.S. “Intense visible photoluminescence in Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O₃ thin films”. *Appl. Phys. Lett.*, **90**:011901, 2007.
- [88] CAVALCANTE, L.S.; GURGEL, M.F.C.; PARIS, E.C.; SIMÕES, A.Z.; JOYA, M.R.; VARELA, J.A.; PIZANI, P.S. & LONGO, E. “Combined experimental and theoretical investigations of the photoluminescent behavior of Ba(Ti,Zr)O₃ thin films”. *Acta Mater.*, **55**:6416, 2007.
- [89] CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; DE VICENTE, F.S.; FRABRO, M.T.; LI, M.S.; VARELA, J.A. & LONGO, E. “Microstructure, dielectric properties and optical band gap control on the photoluminescence behavior of Ba[Zr_{0.25}Ti_{0.75}]O₃ thin films”. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **49**:35, 2009.
- [90] ERB, A.; WALKER, E. & FLÜKIGER, R. “BaZrO₃: The solution for the crucible corrosion problem during the single crystal growth of high-T_c superconductors REBa₂Cu₃O_{7-δ}; RE = Y, Pr”. *Physica C*, **245**:245, 1995.
- [91] LIANG, R.; BONN, D.A. & HARDY, W.N. “Growth of high quality YBCO single crystals using BaZrO₃ crucibles”. *Physica C*. **304**:105, 1998.
- [92] KREUER, K.D. “Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides”. *Solid State Ionics.*, **125**:285, 2004.
- [93] LU, Z.; TANG, Y.; CHEN, L & LI, Y. “Shape-controlled synthesis and characterization of BaZrO₃ microcrystals”. *J. Cryst. Growth.*, **266**:539, 2004.
- [94] ALARCON, J. ; VOORT, D.V.D. & BLASSE, G. “Efficient Eu³⁺ luminescence in non-lanthanide host lattices”. *Mat. Res. Bull.*, **27**:467, 1992.
- [95] LIU, X.H. & WANG, X.D. “Preparation and luminescence properties of BaZrO₃:Eu phosphor powders”. *Opt. Mater.*, **30**:626, 2007.
- [96] ZHOU, H.; MAO, Y. & WONG, S.S. “Shape control and spectroscopy of crystalline BaZrO₃ perovskite particles”. *J. Mat. Chem.*, **17**:1707, 2007.
- [97] MOREIRA, M.L.; ANDRÉS, J.; VARELA, J.A. & LONGO, E. “Synthesis of fine micro-sized BaZrO₃ powders based on a decaoctahedron shape by the microwave-assisted hydrothermal method”. *Cryst. Growth Des.*, **9**:833, 2009.
- [98] KAKIHAMA, M. “Sol-gel Preparation of high temperature superconducting oxides”. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **6**:7, 1996.

- [99] SALMI, T. & NYHOLM, P. "Kinetic model for the increase of reaction order during polyesterification". *Chem. Eng. Proc.*, **43**:1487, 2004.
- [100] SIMÕES, A.Z.; AGUIAR, E.C.; GONZALEZ, A.H.M.; ANDRÉS, J.; LONGO, E. & VARELA, J.A. "Strain behavior of lanthanum modified BiFeO₃ thin films prepared via soft chemical method". *J. Appl. Phys.*, **104**:104115, 2008.
- [101] MOTTA, F.V.; MARQUES, A.P.A. & ESCOTE, M.T. "Preparation and characterizations of Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO₃ by complex polymerization method (CPM)". *J. Alloys Compd.*, **465**:452, 2008.
- [102] SIMÕES, A.Z.; AGUIAR, E.C.; RICCARDI, C.S.; MOURA, F.; LONGO, E. & VARELA, J.A. "Structure and ferro/piezoelectric properties of SrBi₄Ti₄O₁₅ films deposited on TiO₂ buffer layer". *J. Alloys Compd.*, **477**:85, 2009.
- [103] LEAL, S.H.; ESCOTE, M.T.; PONTES, F.M.; LEITE, E.R.; JOYA, M.R.; PIZANI, P.S.; LONGO, E. & VARELA, J.A. "Structural transition on Pb_{1-x}Sr_xTiO₃ produced by chemical method". *J. Alloys Compd.*, **475**:940, 2009.
- [104] BAYTHOUN, M.S.G. & SALE, F.R. "Production of strontium-substituted lanthanum manganate perovskite powder by amorphous citrate process". *J. Mat. Sci.*, **17**:2757, 1982.
- [105] SILVA, L.A.; MARTINS, C.R. & DE ANDRADE, J.B. "Por que todos os nitratos são solúveis?". *Quím. Nova.*, **27**:1016, 2004.
- [106] PINARBASI, A. & LIAKOPOULOS, A. "Stability of two-layer poiseuille flow of Carreau-Yasuda and Bingham-like fluids". *J. Non-Newtonian Fluid Mechan.*, **57**:227, 1995.
- [107] NASSAR, E.J. & CIUFFI, K.J. "Filmes de titânio-silício preparados por "spin" e "dip-coating"". *Quím. Nova.*, **26**:674, 2003.
- [108] Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Disponível em: <<http://www.lnls.br/lnls/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?tpl=home>>. Acesso em: 04 Maio, 2009.
- [109] RAVEL, B. & NEWVILLE, M. "ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT". *J. Synchrotron Rad.*, **12**:537, 2005.
- [110] "Report of the international workshop on standards and criteria in X-ray absorption spectroscopy", *Phys. B. Cond. Mater.*, **158**:701, 1989.

- [111] VALAPPIL, S.P.; READY, D.; NEEL, E.A.A.; PICKUP, D.M.; O'DELL, L.A.; CHRZANOWSKI, W.; PRATTEN, J.; NEWPORT, R.J.; SMITH, M.E.; WILSON, M. & KNOWLES, J.C. "Controlled delivery of antimicrobial gallium ions from phosphate-based glasses". *Acta Biomater.*, **5**:1198, 2009.
- [112] LIVIANA LEITA, L.; MARGON, A.; PASTRELLO, A.; ARČON, I.; CONTIN, M. & MOSETTI, D. "Soil humic acids may favour the persistence of hexavalent chromium in soil". *Environm. Pollution.*, **157**:1862, 2009.
- [113] RAMÍREZ, B.E. & CÁNIZARES-MACÍAS, C.M.P. "Determination of bioavailable soluble arsenic and phosphates in mine tailings by spectrophotometric sequential injection analysis". *Talanta.*, **78**:1069, 2009.
- [114] BERTERO, N.M.; TRASARTI, A.F.; MORAWECK, B.; BORGNA, A. & MARCHI, A.J. "Selective liquid-phase hydrogenation of citral over supported bimetallic Pt-Co catalysts". *Appl. Catal. A.*, **358**:32, 2009.
- [115] DE LAZARO, S.; MILANEZ, J.; DE FIGUEIRED, A.T.; LONGO, V.M.; MASTELARO, V.R.; DE VICENTE, F.S.; HERNANDES, A.C.; VARELA, J.A. & LONGO, E. "Relation between photoluminescence emission and local order-disorder in the CaTiO₃ lattice modifier". *Appl. Phys. Lett.*, **90**:111904, 2007.
- [116] DE FIGUEIRED, A.T.; LONGO, V.M.; DE LAZARO, S.; MASTELARO, V.R.; DE VICENTE, F.S.; HERNANDES, A.C.; LI, M.S.; VARELA, J.A. & LONGO, E. "Blue-green and red photoluminescence in CaTiO₃:Sm". *J. Lumin.*, **126**:403, 2007.
- [117] MOTTA, F.V.; DE FIGUEIREDO, A.T.; LONGO, V.M.; MASTELARO, V.R.; FREITAS, A.Z.; GOMES, L.; VIEIRA JR, N.D.; LONGO, E. & VARELA, J.A. "Disorder-dependent photoluminescence in Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO₃ at room temperature". *J. Lumin.*, **129**:686, 2009.
- [118] RIEGER, P.H.; "Electron Spin Resonance Analysis and Interpretation", Editora RCS, Inglaterra, vol. 20, 2007, p. 186–196.
- [119] MOURA, F.; SIMÕES, A.Z.; CAVALCANTE, L.S.; ZAMPIERI, M.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; ZAGHETE, M.A. & SIMÕES, M.L. "Strain and vacancy cluster behavior of vanadium and tungsten-doped Ba[Zr_{0.10}Ti_{0.90}]O₃ ceramics". *Appl. Phys. Lett.*, **92**:032905, 2008.
- [120] BECKER, D.; BECKERT, D.; BOEER, A.B.; BOLTON, D.R.; CHIESA, M.; COLLISON, D.; CRUICKSHANK, P.A.S.; EATON, G.R.; EATON, S.S.; GOLDFARB, D.; JACKSON, S.K.; JAMES, P.E.; MCINNES, E.J.L.; ROBERTSON,

- D.A.; RUTHSTEIN, S.; SEVILLA, M.D.; SMITH, G.M. & VAN DOORSLAER, S. "Electron Paramagnetic Resonance". Editora RCS, Inglaterra, vol. 21, 2008, p. 232-249.
- [121] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Diffraction Data File, n^o. 21-1276, International Centre for Diffraction Data (ICDD, formerly JCPDS), Newtown Square, PA, 2001.
- [122] MAMBRINI, G.P. *Síntese de Nanocristais Coloidales de TiO₂ via Método Solvotermal*, São Carlos, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, 2008, Tese de Doutorado, 94 p.
- [123] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Diffraction Data File, n^o. 37-1484, International Centre for Diffraction Data (ICDD, formerly JCPDS), Newtown Square, PA, 2001.
- [124] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Diffraction Data File, n^o. 50-1089, International Centre for Diffraction Data (ICDD, formerly JCPDS), Newtown Square, PA, 2001.
- [125] CAVALCANTE, L.S.; MARQUES, V.S.; SCZANCOSKI, J.C.; ESCOTE, M.T.; JOYA, M.R.; VARELA, J.A.; SANTOS, M.R.M.C.; PIZANI, P.S. & LONGO, E. "Synthesis, structural refinement and optical behavior of CaTiO₃ powders: A comparative study of processing in different furnaces". *Chem. Eng. J.*, **143**:299, 2008.
- [126] LARSON, A.C. & VON DREELE, R.B. "General Structure Analysis System (GSAS)". *Los Alamos Nat. Lab. Report. LAUR.*, **86**:748, 1994.
- [127] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Diffraction Data File, n^o. 05-0626, International Centre for Diffraction Data (ICDD, formerly JCPDS), Newtown Square, PA, 2001.
- [128] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Diffraction Data File, n^o. 36-0019, International Centre for Diffraction Data (ICDD, formerly JCPDS), Newtown Square, PA, 2001.
- [129] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Diffraction Data File, n^o. 06-0399, International Centre for Diffraction Data (ICDD, formerly JCPDS), Newtown Square, PA, 2001.
- [130] DURAN, P.; CAPEL, F.; TARTAJ, J.; GUTIERREZ, D. & MOURE, C. "Heating-rate effect on the BaTiO₃ formation by thermal decomposition of metal citrate polymeric precursors". *Solid State Ionics.*, **141**:529, 2001.

- [131] RAMAJO, L.; PARRA, R.; REBOREDO, M.; ZAGHETE, M. & CASTRO, M. "Heating rate and temperature effects on the BaTiO₃ formation by thermal decomposition of (Ba,Ti) organic precursors during the Pechini process". *Mater. Chem. Phys.*, **107**:110, 2008.
- [132] BADAPANDA, T.; ROUT, S.K.; PANIGRAHI, S. & SINHA, T.P. "Phase formation and dielectric study of Bi doped BaTi_{0.75}Zr_{0.25}O₃ ceramic". *Curr. Appl. Phys.*, **9**:727, 2009.
- [133] MAITI, T.; GUO, R. & BHALLAZ, A.S. "Structure-property phase diagram of BaZr_xTi_{1-x}O₃ system". *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**:1769, 2008.
- [134] VEITH, M.; MATHUR, S.; LECERF, N.; HUCH, V.; DECKER, T.; BECK, H.P.; EISER, W. & HABERKORN, R. "Sol-gel synthesis of nano-scaled BaTiO₃, BaZrO₃ and BaTi_{0.5}Zr_{0.5}O₃ oxides via single-source alkoxide precursors and semi-alkoxide routes". *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **15**:145, 2008.
- [135] TAGLIERI, G.; TERSIGNI, M.; VILLA, P.L. & MONDELLI, C. "Synthesis by the citrate route and characterisation of BaZrO₃, a high tech ceramic oxide: preliminary results". *Int. J. Inor. Mater.*, **1**:103, 1999.
- [136] YUAN, Y.; ZHANG, X.; LIU, F.; JIANG X.; Lv, J.; Li, Z. & ZOU, Z. "Synthesis and photocatalytic characterization of a new photocatalyst BaZrO₃". *Inter. J. Hydrogen Ener.*, **33**:5941, 2008.
- [137] HUANG, H.H.; CHIU, H.H.; WU, H.C. & WANG, M.C. "Tetragonality and properties of Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ ceramics determined using the Rietveld method". *Metal. Mater. Trans. A.*, **39**:3276, 2008.
- [138] ROHRER, G.S. "Structure and bonding in crystalline materials". The Pitt Building, Trumpington Street, Cambridge, United Kingdom, Londres, 2004, p. 96–105.
- [139] HOLLAS, J.M. "Modern spectroscopy". John Wiley, Alemanha, Fourth Edition, 2004, p. 122–128.
- [140] Monografia da Faculdade de Ciências, Universidade Eduardo Mondlane, Maputo, Mocambique, 2007. p. 10–34.
- [141] BURNS, G. & DACOL, F.H. "Lattice modes in ferroelectric perovskites (Pb_{1-x}Sr_x)O₃". *J. Raman Spectrosc.*, **10**:227, 1981.
- [142] PARIS, E.C.; "Estudo dos Pós Cerâmicos de PbTiO₃ Utilizando-se o Método dos Precursores Poliméricos". Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, 2000, Tese de Doutorado, 88 p.

- [143] SANJURJO, J.A.; LÓPEZ-CRUZ, E. & BURNS, G. “High-pressure Raman study of zone-center phonons in PbTiO_3 ”. *Phys. Rev. B.*, 28:7260, 1983.
- [144] TAGUCHI, I.; PIGNOLET, A.; WANG, L.; PROCTOR, M.; LÉVY, F. & SCHMID, P.E. ‘Raman scattering from PbTiO_3 thin films prepared on silicon substrates by radio frequency sputtering and thermal treatment’. *J. Appl. Phys.*, **73**:394, 1993.
- [145] DURÁN, P.; CAPEL, F.; TARTAJ, J. & MOURE, C. “ BaTiO_3 formation by thermal decomposition of a (BaTi)-citrate polyester resin in air”. *J. Mater. Res.*, **16**:197, 2001.
- [146] KARAN, N.K.; KATIYAR, R.S.; MAITI, T.; GUO, R. & BHALLA, A.S. “Raman spectral studies of Zr^{4+} -rich $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($0.5 \geq x \geq 1.00$) phase diagram”. *J. Raman Spectrosc.*, **40**:370, 2008.
- [147] FONTANA, M.D.; LAABIDI, K. & JANNOT, B. “Quasimodes and a central peak in BaTiO_3 ”. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **6**:8923, 1994.
- [148] KIM, T.Y.; JANG, H.M.; CHO, S.M.; “KIM, T.Y.; JANG, H.M. & CHO, S.M. “Short-ranged clusters with tetragonal symmetry in La-modified PbTiO_3 relaxor ferroelectrics”. *Solid State Comm.*, **119**:527,2001.
- [149] OSTAPCHUK, T.; POKORNÝ, J.; PASHKIN, A.; PETZELT, J.; ZELEZNÝ, V.; RAFAJA, D. & DRBOHLAV, I. “Soft-mode spectroscopy of BaTiO_3 thin films”. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25:3063, 2005.
- [150] SMITH, E. & DENT, G. “Modern Raman spectroscopy – A practical approach”. John Wiley, Alemanha, 2005, p. 71–75.
- [151] KREISEL, J.; BOUVIER, P.; MAGLIONE, M.; DKHIL, B. & SIMON, A. “High-pressure Raman investigation of the Pb-free relaxor $\text{BaTi}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3$ ”. *Phys. Rev. B.*, **69**:092104, 2004.
- [152] DOBAL, P.S.; DIXIT, A.; KATIYAR, R.S.; YU, Z.; GUO, R. & BHALLA, A.S. “Micro-Raman scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in the BaTiO_3 – BaZrO_3 system”. *J. Appl. Phys.*, **89**:8085, 2001.
- [153] BEGG, B.D.; FINNIE, K.S. & VANCE, E.R. “Raman study of the relationship between room-temperature tetragonality and the curie point of barium titanate”. *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**:2666, 1996.
- [154] DOBAL, P.S. & KATIYAR, R.S.; ‘Studies on ferroelectric perovskites and Bi-layered compounds using micro-Raman spectroscopy’. *J. Raman Spectrosc.*, **33**:405, 2002.

- [155] DIXIT, A.; MAJUMDER, S.B.; DOBAL, P.S.; KATIYAR, R.S. & BHALLA, A.S. "Phase transition studies of sol-gel deposited barium zirconate titanate thin films". *Thin Solid Films.*, **447**:284, 2004.
- [156] PERRY, C.H. & HALL, B.D. "Temperature dependence of the Raman spectrum of BaTiO₃". *Phys. Rev. Lett.*, **15**:700, 1965.
- [157] AROCA, R.; "Surface-enhanced vibrational spectroscopy". John Wiley, Alemanha, 2006, p. 186-246.
- [158] Espectroscopia no Infravermelho. Disponível em: <<http://www.iqsc.usp.br/pesquisa/qopn/wp-content/uploads/iv-1a.pdf>>. Acesso em: 11 Maio, 2009.
- [159] NAKAMOTO, K.; "Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds part A: theory and applications in inorganic chemistry", Sixth Edition, John Wiley Alemanha, 2009, p. 427-468.
- [160] SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. & KIEMLE, D.J. "Spectrometric identification of organic compounds". Seventh Edition, John Wiley, Alemanha, 2005, p. 550-598.
- [161] NYQUIST, R.A. "Interpreting infrared, Raman, and nuclear magnetic resonance spectra". Elsevier, Holanda, Vol. 1, 2001, p. 1059-1089.
- [162] DE OLIVEIRA, G.M. "Espectroscopia vibracional: sistemática para o cálculo dos estiramentos CO de complexos carbonílicos e determinação da sua atividade IV e Raman". *Quim. Nova.*, **25**:648, 2002.
- [163] LEE, J.D. Química Inorgânica não tão Concisa, Tradução da 5ª Edição, Brasil, 1999. p. 528-538.
- [164] SAYERS, D.E.; STERN, E.A. & LYTTLE, F.W. "New determination of amorphous germanium structure using X-ray absorption spectroscopy". *Bull. Am. Phys. Soc.*, **16**:302, 1971.
- [165] SAYERS, D.E.; STERN, E.A. & LYTTLE, F.W. "New technique for investigating noncrystalline structures - Fourier analysis of extended X-ray - absorption fine structure". *Phys. Rev. Lett.*, **27**:1204, 1971.
- [166] HAYES, T.M. & BOYCE, J.B. "Extended X-ray absorption fine-structure spectroscopy". *Sol. State Phys.*, **37**:173, 1971.
- [167] WONG, J.; "Extended X-ray absorption fine-structure - A modern structural tool in materials science". *Mat. Sci. Eng.*, **80**:107, 1986.

- [168] GONÇALVES, J.E. *Estudo, Caracterização, Propriedades e Aplicações do Óxido Binário $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ e Antimonatos dos Óxidos Binários $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$* , Campinas, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2000, Tese de Doutorado, 106 p.
- [169] NEVES, P.P. *Caracterização Estrutural de Cerâmicas Ferroelétricas $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ por Espectroscopia de Absorção de Raios-X e Difração de Raios-X*, São Carlos, Universidade de São Paulo - USP-IFSC, 2006, Tese de Doutorado, 106 p.
- [170] RIBEIRO, C.; VILA, C.; STROPPA, D.B.; MASTELARO, V.R.; BETTINI, J.; LONGO, E. & LEITE, E.R. “Anisotropic growth of oxide nanocrystals: insights into the rutile TiO_2 phase”. *J. Phys. Chem. C.*, **111**:5871, 2007.
- [171] BIANCONI, A.; GARCIA, J. & BENFATTO, M. *Topics in Current Chemistry*, Mandelkow, I., Bookbinding (ed); Lüderitz e Bauer; Berlin, 1988.
- [172] TEO, B. K. & JOY, D.C. *EXAFS Spectroscopy: Techniques and Applications*, Plenum Press; Nova York, 1981, p. 101–125.
- [173] KONINGSBERGER, D.C. “X-ray Absorption Spectroscopy”. John Wiley, Nova York, 1988, p. 115–145.
- [174] ChemKeys. Disponível em: <<http://www.chemkeys.com/artigo/27/292>>. Acesso em: 17 Abril, 2009.
- [175] RAVEL, B.; BOULDIN, C.E.; RENEVIER, H.; HODEAU, J.L. & BERAR, J.F. “X-ray-absorption edge separation using diffraction anomalous fine structure”. *Phys. Rev. B.*, **60**:778, 1999.
- [176] FRENKEL, A.I.; FELDMAN, Y.; LYAHOVITSKAYA, V.; WACHTEL, E. & LUBOMIRSKY, I. “Microscopic origin of polarity in quasicrystalline BaTiO_3 ”. *Phys. Rev. B.*, **71**:024116, 2005.
- [177] RAVEL, B.D. “Ferroelectric phase transition in oxides perovskites studied by XAFS”. Ph.D. Thesis, University of Washington, 1995, 224 p.
- [178] FARGES, F.; BROW JR, G.E. & REHR, J.J. “Ti K-edge XANES studies of Ti coordination and disorder in oxide compounds: Comparison between theory and experiment”. *Phys. Rev. B.*, **56**:1809, 1997.
- [179] FRENKEL, A.T.; EHRE, D.; LYAHOVITSKAYA, V.; KANNER, L.; WACHTEL, E. & LUBOMIRSKY, I. “Origin of polarity in amorphous SrTiO_3 ”. *Phys. Rev. Lett.*, **99**:215502, 2007.

- [180] MASTELARO, V.R.; MESQUITA, A.; NEVES, P.P.; MICHALOWICZ, A.; BOUNIF, M.; PIZANI, P.S.; JOYA, M.R. & EIRAS, J.A. "Short-range structure of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ ceramic compounds probed by XAS and Raman scattering techniques". *J. Appl. Phys.*, **105**:033508, 2009.
- [181] MAITE, T.; GUO, R. & BHALLA, A.S. "The evolution of relaxor behavior in Ti^{4+} doped BaZrO_3 ceramics". *J. Appl. Phys.*, **100**:114109, 2006.
- [182] BADAPANDA, T.; ROUT, S.K.; CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; PANIGRAHI, P.; LONGO, E. & LIU, M.S. "Optical and dielectric relaxor behavior of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ ceramic explained by means of distorted clusters". *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **42**:17414, 2009.
- [183] RUMPF, H.; MODROW, H.; HORMES, J.; Gläsel, H.J.; HARTMAN, E.; ERDEM, E.; BÖTTCHER, R. & HALLMEIER, K.H. "Preparation of nanocrystalline BaTiO_3 characterized by in situ X-ray absorption spectroscopy". *J. Phys. Chem. B.*, **105**:3415, 2001.
- [184] ANKUDINOV, A.L.; RAVEL, B.; REHR, J.J. & CONRADSON, S.D. "Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of X-ray-absorption near-edge structure". *Phys. Rev. B.*, **58**:7565, 1998.
- [185] ZALAR, B.; LAGURA, V.V. & BLINC, R. "NMR evidence for the coexistence of order-disorder and displacive components in barium titanate". *Phys. Rev. Lett.*, **90**:037601, 2003.
- [186] PIRC, R. & BLINC, R. "Off-center Ti model of barium titanate". *Phys. Rev. B.*, **70**:134107, 2004.
- [187] WANG, C.M.; CARGILL, G.S.; CHAN, H.M. & HARMER, M.P. "X-ray absorption near-edge structure of grain-boundary-segregated Y and Zr in creep-resistant alumina". *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**:2492, 2002.
- [188] MOUNTJOY, G.; PICKUP, D.M.; ANDERSON, R.; WALLIDGE, G.W.; HOLLAND, M.A.; NEWPORT, N.J. & SMITH, M.E. "Changes in the Zr environment in zirconia-silica xerogels with composition and heat treatment as revealed by Zr K-edge XANES and EXAFS". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**:2455, 2000.
- [189] SAYERS, D.E.; STERN, E.A. & LYTLE, F.W. "New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended X-ray absorption fine structure". *Phys. Rev. Lett.*, **27**:1204, 1971.
- [190] MAZALI, I.O. "EXAFS como técnica de caracterização estrutural de materiais: fundamentos teóricos e aplicações". 1998, p. 33–39.

- [191] LONGO, V.M.; CAVALCANTE, L.S.; ERLO, R.; MASTELARO, V.R.; DE FIGUEIREDO, A.T.; SAMBRANO, J.R.; DE LÁRAZO, FREITAS, A.Z.; GOMES, L.; VIEIRA Jr., N.D.; VARELA, J.A. & LONGO E. “Strong violet-blue light photoluminescence emission at room temperature in SrZrO₃: Joint experimental and theoretical study”. *Act. Mater.*, **56**:2191, 2008.
- [192] KAHN, E.A. & LEYENDECKER, A.J. “Electronic energy band in strontium titanate”. *Phys. Rev.*, **135**:A1321, 1964.
- [193] FRENKEL, A.I.; FREY, M.H. & PAYNE, D.A. “XAFS analysis of particle size effect on local structure in BaTiO₃”. *J. Synchrotron Rad.*, **6**:515, 1999.
- [194] JIANG, N.; SU, D. & SPENCE, J.C.H. “Determination of Ti coordination from pre-edge peaks in Ti K-edge XANES”. *Phys. Rev. B.*, **76**:214117, 2007.
- [195] REHR, J.J.; “Introduction to XAS theory”. University Washington, Supported by DOE, 2005. Disponível em: <http://cars9.uchicago.edu/xafs/NSLS_EDCA/July2003/Rehr.pdf>. Acesso em: 7 Maio, 2009.
- [196] LAULHÉ, C.; HIPPERT, F.; KREISEL, J.; MAGLIONE, M.; SIMON, A.; HAZEMANN, J.L. & NASSIF, V. “EXAFS study of lead-free relaxor ferroelectric BaTi_{1-x}Zr_xO₃ at the Zr K edge”. *Phys. Rev. B.*, **74**:014106, 2006.
- [197] MICHALOWICZ, A. “EXAFS pour le MAC”: A new version of an EXAFS data analysis code for the Macintosh”. *J. Phys. IV.*, **7**:235, 1997.
- [198] KOLODIAZHNYI, T. & PETRIC, A. “Analysis of point defects in polycrystalline BaTiO₃ by electron paramagnetic resonance”. *J. Phys. Chem. Solids.*, **64**:953, 2003.
- [199] VANHEUSDEN, K.; WARREN, W.L.; SEAGER, C.H.; TALLANT, D.R.; VOIGT, J.A. & GNADE, B.E. “Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders”. *J. Appl. Phys.*, **79**:7983, 1996.
- [200] KASAI, P.H. “Electron spin resonance studies of donors and acceptors in ZnO”. *Phys. Rev.*, **130**:989, 1963.
- [201] JIN, M.Z.Z.; ZHANG, J.; GUO, X.; YANG, J.; LI, W.; WANG, X. & ZHANG, Z. “Effect of annealing temperature on morphology, structure and photocatalytic behavior of nanotubed H₂Ti₂O₄(OH)₂”. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **217**:203, 2004.

- [202] CAVALCANTE, L.S.; LONGO, V.M.; ZAMPIERI, M.; ESPINOSA, J.W.M.; PIZANI, P.S.; SAMBRANO, J.R.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; SIMÕES, M.L. & PASKOCIMAS, C.A. "Experimental and theoretical correlation of very intense visible green photoluminescence in BaZrO₃ powders". *J. Appl. Phys.*, **103**:063527, 2008.
- [203] MATA, J.; LAMONIER, J.F.; ABI-AAD, E.; ZHILINSKAYA, E.A. & ABOUKAÏS, A. "Transformation of tetragonal zirconia phase to monoclinic phase in the presence of Fe³⁺ ions as probes: an EPR study". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**:4975, 1999.
- [204] LIN, C.; ZHANG, C. & LIN, J. "Phase transformation and photoluminescence properties of nanocrystalline ZrO₂ powders prepared via the Pechini-type sol-gel process". *J. Phys. Chem. C.*, **111**:3300, 2007.
- [205] FORCHINI, M.; "*Síntese e Determinação da Afinidade Eletrônica, Potencial de Ionização e Energia de Banda Proibida de Polímeros Eletroluminescentes*". São Carlos, Universidade de São Paulo - USP, 2004, Dissertação de Mestrado, 73 p.
- [206] EISBERG, R. & RESNICK, R. Física Quântica, 5^o Edição, Rio de Janeiro: Editora Campus, 2001, p. 563-599.
- [207] WOOD D.L. & TAUC, J. "Weak absorption tails in amorphous semiconductors". *Phys. Rev. B.*, **5**:3144, 1972.
- [208] Disponível em: <http://www.cbecimat.com.br/Trab_Completos/103-007.doc> Acesso em: 3 Maio, 2009.
- [209] Disponível em: <<http://www2.fc.unesp.br/rbav/index.php/rbav/article>> Acesso em: 11 Maio, 2009.
- [210] Disponível em: <<http://www.fisicapaidegua.com/conteudo>> Acesso em: 7 Maio, 2009.
- [211] OLIVEIRA, R.C.; CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; AGUIAR, E.C.; ESPINOSA, J.W.M.; VARELA, J.A.; PIZANI, P.S. & LONGO, E. "Synthesis and photoluminescence behavior of Bi₄Ti₃O₁₂ powders obtained by the complex polymerization method". *J. Alloys Compd.*, **478**:661, 2009.
- [212] Disponível em: <<http://plato.if.usp.br/1-2004/fap0181d/Lei%20de%20Beer.htm>> Acesso em: 12 Maio, 2009.

- [213] CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; LONGO, V.M.; DE VICENTE, F.S.; SAMBRANO, J.R.; DE FIGUEIREDO, A.T.; DALMASCHIO, C.J.; LI, M.S.; VARELA, J.A. & LONGO, E. "Intense violet-blue photoluminescence in BaZrO₃ powders: A theoretical and experimental investigation of structural order-disorder". *Opt. Commun.*, **281**:3715, 2008.
- [214] NASSAU, K. The physics and chemistry of color: the fifteen causes of color. Nova York: John Wiley and Sons, 1993 p. 72–82.
- [215] MILANEZ, K. D. Measurement of photoluminescence. Nova York: Academic Press, 1982. p. 48–75.
- [216] Luminescência. Disponível em: <<http://www.liec.ufscar.br/ceramica/pesquisa/>>, Acessado em: 22 de Maio de 2009.
- [217] ROOP, R. C. Studies in inorganic chemistry 12 : Luminescence and the solid state. Amsterdam: Elsevier Science, 1991, p. 62–85.
- [218] BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C.; "Luminescent Materials". Springer-Verlag, Alemanha, 1994. Cap. 3, p. 65–66.
- [219] KORZHIK, M.V.; PAVLENKO, V.B.; TIMOSCHENKO, T.N.; KATCHANOV, V.A.; SINGOVSKII, A.V.; ANNENKOV, A.N.; LIGUM, V.A.; SOLSKII, I.M. & PEIGNEUX, J.P. *Phys. Status Solidi A.*, **154**:779, 1996.
- [220] LEONELLI, R. & BREBNER, J.L. "Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate", *Phys. Rev. B.*, **33**:8649, (1986).
- [221] RONDA, C. "Luminescence from theory to applications" John Wiley, Alemanha, 4th Edition, 2008, p. 122–128.
- [222] CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; TRANQUILIN, R.L.; JOYA, M.R.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A. & LONGO, E. "BaMoO₄ powders processed in domestic microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization and photoluminescence at room temperature". *J. Phys. Chem. Solids.*, **69**:2674, 2008.