MÍRZIA MONTEIRO DE JESUS

Síntese e Caracterização do Titanato de cálcio dopado com escândio

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos
Co-orientador: Prof. Dr. Elson Longo

Araraquara
2008

MIRZIA MONTEIRO DE JESUS

1. Dados Pessoais

Nacionalidade	Brasileira
Naturalidade	Caxias-MA
Estado Civil	Casada
Filiação	José Mírton de Jesus Leonísia Monteiro Leite de Jesus
Endereço Eletrônico	mirziamonteiro@gmail.com

2. Formação Acadêmica

2004 - 2008	Doutorado em Química Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil Título: Síntese e Caracterização do Titanato de Cálcio dopado com Escândio Orientador: Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos
2002 - 2003	Mestrado em Química Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil Título: Influência dos Óxidos de Zinco e Molibdênio nas Propriedades Varistoras do Sistema $SnO2.CoO.Nb_2O_5$ Orientador: Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos
1983 -1987	Química Industrial Universidade Federal do Maranhão, UFMA, Brasil
1984 - 1990	Engenharia Civil Universidade Estadual do Maranhão, UEMA, Brasil

3. Ocupação Profissional

Profissão	Professora da Educação Superior (Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão CEFET /MA)

AGRADECIMENTOS

A Deus, que com a Sua infinita misericórdia não desiste de mim, renovando a cada manhã o Seu cuidado e amor.

À minha família de longe (São Luis), e de perto (Araraquara) que sempre me ofereceu apoio e enfrentou comigo as batalhas que precisei travar.

Às minhas tias Mara e Ermozilda, por todo apoio, carinho e cuidado.

Aos meus pais, José Mírton, e em especial à minha mãe, Leonísia, pelo seu amor por mim e por ter conseguido vencer seus muitos desafios de forma a poder educar oito filhos sozinha.

À Drª Rosana Smirne Matos (pediatra dos meus filhos e amiga amada), que sabe amar antes de cuidar e que cuida por amar.

Aos profissionais da UNAMOS, sempre atenciosos e cuidadosos.

Aos colegas do LIEC (São Carlos e Araraquara) sempre presentes e prontos a ajudar.

Aos colegas dos laboratórios de tecnologia química e LIEC, amigos nas horas mais difíceis,

Ao colega Fábio Vicenzo – USP São Carlos, ao Professor Cazé e Igor, UNESP Presidente Prudente.

Ao professor Dr. Elson Longo, pela acolhida, orientação e por haver oportunizado condições de pesquisa que viabilizaram este trabalho.

À professora Zaghete, acolhedora e fraterna presença.

Ao professor Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos, pela paciência, apoio e disponibilidade em partilhar saberes.

Aos caminhantes de jornada do laboratório de raio X do Instituto de Química, pela intensa e ensinadora convivência.

Aos amigos da biblioteca do IQ/Araraquara pela amizade e carinho

Às amigas da seção de pós graduação, eficientes e atenciosas.

Ao Paulo Henrique, pela dedicação, companheirismo, amizade e atenção nas horas mais difícieis e aos meus cinco filhos: Lívian, Laura, Luce, Davi e Samuel, que fazem parte da história da minha vida, a da que Deus escreveu na cidade de Araraquara e das muitas outras que Ele, por Sua graça, haverá de escrever. A eles todo o meu amor e carinho, sempre.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CARACTERIZATION OF THE $CaTiO_3$ DOPED WITH SCANDIUM.

Calcium titanate presents perovskite type structure with interesting electrical properties for technological applications, such as thermisters, multilayer capacitors and DRAM memories. For the ceramic and electronic industries, research with perovskite has increased in importance due to the photoluminescent properties observed in these materials. In this work pure and Sc doped $CaTiO_3$ at concentrations of 0.25, 0.5 and 1% molar was synthesized through the method of polymeric precursors . This method is based on the chelation of cations through citric acid in ethylene glycol solvent. The materials were calcined at temperatures varying from 350 to 850°C. The experimental results obtained through thermal analysis showed that the condition to obtaining amorphous powder with low content of organic matter is directly related to structural order of perovskite structure. The crystalline and amorphous pure and Sc doped powder was characterized through termogravimetric and diferential scaning calorimetry technique (TG/DSC), infrared spectroscopy (IR), Raman, UV-visible spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), photoluminescence and x-ray diffraction were used, refinement through method of Rietveld. Addition of Sc caused a decrease in the unitary cell and caused interference in the distribution of the cations in octahedral sites forming calcium vacancies, and consequently increasing the disorder. The Photoluminescent s of these materials showed an intense large band, attributed to the disorder of CT e CTSc.

RESUMO

Titanato de Cálcio possui estrutura tipo perovisquita com interessantes propriedades elétricas para aplicações tecnológicas, como termistores, capacitores multicamadas e memória DRAM. Para a indústria cerâmica e eletrônica, pesquisas com perovisquita tem aumentado sua importância devido a propriedade fotoluminescente observada nesses materiais. Neste trabalho, o titanato de cálcio puro e dopado com escândio nas concentrações 0,25;0,5 e 1,0% mol foi sintetizada pelo método dos precursores poliméricos. Este método é baseado na quelação dos cátions por ácido cítrico em etileno glicol. Os pós foram calcinados variando a temperatura de 350° a 850°C. Os resultados da análise térmica mostraram que a obtenção de pós amorfos com baixo teor de matéria orgânica está diretamente relacionado à ordem estrutural da estrutura perovisquita. Os pós amorfos e cristalinos puro e dopado com Sc foram caracterizados por termogravimétria e pela técnica da calorimetria exploratória diferencial (TG/DSC), espectroscopia de infra vermelho (IR), Raman, espectroscopia UV-visível, microscopia eletrônica de transmissão (TEM), fotoluminescência e difração de raio X, onde foi usado refinamento pelo Método de Rietveld. A adição de Sc causou um decréscimo da cela unitária e causou interferência na distribuição dos cátions nos sítios octaédricos formando vacâncias de cálcio e conseqüentemente aumentando a desordem. Medidas de fotoluminescência desses materiais mostraram uma intensa banda larga atribuída à desordem do CT e CTSc.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Fluxograma esquemático do processamento cerâmico 19

Figura 2 Posições dos íons em uma estrutura do tipo Perovisquita 23

Figura 3 Representação da estrutura perovisquita $CaTiO_3$ 24

Figura 4 Reação de esterificação entre o ácido cítrico e etileno glicol em um dos sítios carboxílicos do ácido Cítrico 37

Figura 5 Modelo teórico da rota sintética para obtenção do $CaTiO_3$ pelo método da Polimerização de Complexos 38

Figura 6 Modelo banda larga: a) antes da excitação, b) Excitação /Formação do STE, e c) após a excitação/recombinação do $e^{\bullet}$ e $h^{\bullet}$ 53

Figura 7 Processo de excitação e emissão para um material hipotético 56

Figura 8 Análises Térmicas (TG/DSC) do CT Puro 58

Figura 9 Análises Térmicas (TG/DSC) do CT dopado com 1% de escândio 60

Figura 10 Avaliação da perda de massa do CTSc1 350°C calcinado por diferentes tempos 60

Figura 11 Espectros na região do IV para os pós de CTpuro calcinados a 350°/60h, 350/100h e 750°C/2h 62

Figura 12 Espectros na região do IV para os pós de CT dopado e calcinados a 350°C e 750°C 62

Figura 13 Difratograma de raios X dos pós de CTPuro e CTSc nas concentrações 0,25; 0,5 e 1,0 mol % 64

Figura 14 DRX dos pós de CT puro tratados em baixa temperatura por diferentes tempos 67

Figura 15 DRX dos pós de CT puro tratados por 350°C por diferentes tempos 68

Figura 16 Refinamento Rietveld para o CT puro 72

Figura 17 Refinamento Rietveld para o CT Sc1 73

Figura 18 Refinamento Rietveld para o CT Sc05 74

Figura 19 Refinamento Rietveld para o CT Sc25 75

Figura 20 Refinamento Rietveld para o CT Sc1- 66h 76

Figura 21 Refinamento Rietveld para o CT Sc1- 82h 77

Figura 22 Representação da cela unitária para a simetria ortorrômbica do CT puro vista na direção do eixo a 79

Figura 23 Representação da cela unitária para a simetria ortorrômbica do CTSc25 na direção do eixo a 80

Figura 24 Representação da cela unitária para a simetria ortorrômbica do CTSc1 na direção do eixo a 81

Figura 25 Representação da cela unitária para a simetria ortorrômbica do CTSc66 na direção do eixo a 82

Figura 26 Representação da cela unitária para a simetria ortorrômbica do na CTSc 82 direção do eixo a 83

Figura 27 Espectroscopia Raman do pó de CT puro tratado termicamente a diferentes temperaturas por 2h 86

Figura 28 Espectroscopia Raman do pó de CT puro tratado termicamente a 750° C/ 2h 87

Figura 29 Espectroscopia Raman do pó de CT puro tratado termicamente a diferentes temperaturas por 2h 89

Figura 30 Espectroscopia Raman do pó de CT SC calcinado a 350° C por diferentes tempos 91

Figura 31 Espectro de reflectância óptica na região do UV- visível para o CT puro 92

Figura 32 Espectros de reflectância óptica na região do UV-Visível para o CT puro, tratado termicamente a 350°C/ 82h 93

Figura 33 Espectro de reflectância óptica na região do UV - visível para o CT Sc1 94

Figura 34 Espectro de reflectância óptica na região do UV - visível para o CT Sc 350°C/ 82h 95

Figura 35 Espectros de fotoluminescência de excitação à temperatura ambiente para o CT puro com Sc calcinado por diferentes tempos 100

Figura 36 Espectros de fotoluminescência de excitação à temperatura ambiente para o CT Sc1 a 350° C por diferentes tempos 101

Figura 37 Espectros de fotoluminescência de excitação à temperatura ambiente para o CT puro e CT Sc por diferentes tempos 102

Figura 38 Imagem de MET de campo claro do CT puro tratado a 750° por 2h 108

Figura 39 Padrão de difração de elétrons do CT puro 109

Figura 40 Imagem de MET de campo escuro do CT Sc tratado a 750 por 2h 110

Figura 41 Imagem de MET do CT Sc 350°C/ 82h 111

Figura 42 Imagem de MET do CT Sc 350°C/ 100h 112

Figura 43 Padrão de difração de elétrons do CTSc 350°C/82h 113

Figura 44 Imagem de MET do CT Sc 350°C/ 82h 113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Parâmetros de rede e ângulos dos sete sistemas cristalinos de Bravais 20

Tabela 2 Resultados de análise gravimétrica para o citrato de Ti nas proporções de 3:1 36

Tabela 3 Reagentes Utilizados, Procedência e Pureza dos Materiais 36

Tabela 4 Largura total a meia altura (FWHM) dos pós de CT puro e dopados com escândio nas concentrações 0,25; 0,5 e 1,0% molar 62

Tabela 5 Resultados quantitativos dos refinamentos estruturais pelo método de Rietveld para o CTSc48 e CTSc82 75

Tabela 6 Resultado quantitativo do refinamento estrutural pelo método de Rietveld para o CTSc82 76

Tabela 7 Parâmetros geométricos obtidos para o CT puro 81

Tabela 8 Parâmetros geométricos obtidos para o CT dopado 81

Tabela 9 Freqüência Raman e atribuições de simetria dos pós cristalinos do CT:Sc 86

Tabela 10 Avaliação dos valores de FWHM do pico Raman em diferentes temperaturas 88

SUMÁRIO

1.	**INTRODUÇÃO**	14
1.1	**Considerações Teóricas**	16
1.2	**Estrutura dos Materiais**	20
1.3	**A Estrutura Perovisquita**	22
1.4	**Titanato de cálcio**	24
1.5	**Dopantes**	25
1.6	**Fotoluminescência**	28
1.7	**Fundamentação da Proposta LIEC/UFSCAR/UNESP**	31
1.8	**$CaTiO_3$.**	33
2.	**OBJETIVOS**	34
2.1	**Geral**	34
2.2	**Específicos**	34
3.	**MATERIAIS E MÉTODOS**	35
3.1	**Procedimento Experimental**	35
3.2	**Preparação das Soluções Estoques**	38
3.2.1	**Solução de Citrato de Titânio**	38
3.2.2	**Obtenção das Resinas**	39
4.	**CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS**	41
4.1	**Análise Gravimétrica**	41
4.2	**Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial**	41
4.3	**Espectroscopia Vibracional na Região do Infra Vermelho**	42
4.4	**Difração de Raio X (DRX)**	43
4.4.1	**Refinamento pelo método de Rietveld**	43
4.4.2	**Procedimento de refinamento da estrutura do CTpuro**	47
4.5	**Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível**	49
4.6	**Espectroscopia de Fotoluminescência**	50
4.7	**Espectroscopia Raman**	52
4.8	**Microscopia Eletrônica de Transmissão**	55
5.	**RESULTADOS E DISCUSSÃO**	55
5.1	**Análise Térmica**	55
5.2	**Espectroscopia Vibracional na Região do Infra Vermelho**	60
5.3	**DRX**	62
5.4	**Refinamento pelo Método de Rietveld**	67
5.5	**Espectroscopia Raman**	84
5.6	**Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível**	91
5.7	**Espectroscopia de Fotoluminescência**	96
5.8	**Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**	105
6.	**CONCLUSÕES**	114
7.	**REFERÊNCIAS**	116

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais cerâmicos tem atraído consideravelmente a comunidade científica, em função das características intrínsecas desses materiais, como baixa densidade, baixa condutividade térmica, alta resistência à corrosão e à abrasão e a capacidade de suportarem altas temperaturas sem se deformarem, além de outras características específicas presentes em alguns desses materiais (supercondutividade, condutividade iônica, propriedades nucleares, etc). Este desenvolvimento é fruto dos avanços do conhecimento científico e tecnológico no campo da ciência e engenharia de materiais ocorridos nas últimas décadas. Merecem destaque especial às aplicações no campo da energia, como os combustíveis para reatores, os elementos moderadores e os materiais para reatores a fusão. Também os componentes de motores automotivos que aumentam o rendimento e propiciam a utilização de combustíveis menos nobres - palhetas de turbinas, componentes de foguetes, ferramentas para corte de alta velocidade, implantes ósseos e dentários, materiais de alta resistência à abrasão, como os guia fios na indústria da tecelagem, refratários especiais, componentes eletro-eletrônicos e ainda, em produtos de consumo popular como facas, tesouras e equipamentos esportivos, merecem destaque [73].

Na busca por novos materiais, várias técnicas de preparação estão sendo desenvolvidas com o objetivo de otimizar suas propriedades. O método dos precursores poliméricos se destaca entre as várias técnicas de síntese, por

apresentar um custo relativamente baixo e eficiência significativa na obtenção de vários óxidos complexos com múltipla composição catiônica. Esse método parte do princípio básico da imobilização dos íons metálicos em uma resina polimérica.

Neste trabalho foi estudado o titanato de cálcio (CaTiO3) puro e dopado com escândio (Sc^{3+}) obtido pelo método dos precursores poliméricos. Procedeu-se às análises estruturais e ópticas, no sentido de verificar a influência da temperatura e do dopante (Sc^{3+}) na relação ordem-desordem do material.

No corpo teste trabalho, de forma a obedecer à recomendação técnica da IUPAC, para os elementos Sc, Y e aqueles de La ao Lu adotou-se a nomenclatura "terras raras", enquanto que o termo "série do lantânio" segue empregado para os elementos de número atômico 57 ao 71 (La ao Lu). O termo lantanídeos é restrito àqueles após o lantânio de números atômicos 58 ao 81 (Ce ao Lu). [1]

Definidos quais foram os marcos teóricos, e com o avanço das pesquisas em laboratório, optou-se em delimitar o campo de pesquisa ao óxido de escândio, considerando-se o fato que segundo o levantamento de pesquisas bibliográficas realizado, ainda há pouca referência de estudos teóricos sobre o mesmo na matriz de uma perovisquita. Após os primeiros resultados de síntese e análise da propriedade fotoluminescente, percebeu-se que com os íons escândios, Sc^{3+}, obtinham-se resultados promissores.

Os dados de espectroscopia UV visível foram utilizados para o cálculo do gap óptico, onde os resultados sugerem a criação de novos estados intermediários dentro da zona proibida, quando a amostra se encontra em grau de desordem estrutural relativamente à amostra cristalina. Tais resultados indicam serem estes novos estados os responsáveis pela propriedade fotoluminescente observada à temperatura ambiente[11]. A título de investigação e conhecimento dos mecanismos que determinam a propriedade fotoluminescente, foram realizados ainda experimentos em amostras amorfizadas mecanicamente, através de moinho de alta energia, e por análise de difração de raios X e fotoluminescência, o que implicou na observação que dita propriedade está intimamente relacionado à ordem-desordem.

Os pós de Titanato de Cálcio (CT) foram preparados pelo método dos precursores poliméricos, que se baseia na quelação de cátions por ácido cítrico em solução aquosa com o objetivo de se analisar a influência da concentração, do dopante e da temperatura para a obtenção de pós com baixo teor de matéria orgânica. Foram feitos tratamentos térmicos sistemáticos em diferentes intervalos de tempo e temperatura, visando à definição da melhor temperatura e do melhor tempo para a investigação das propriedades estruturais, morfológicas e ópticas.

1.1 Considerações Teóricas

Dentre os três elementos que compõem a Ciência dos Materiais - Composição e Estrutura, Síntese e Processamento, Propriedades e Desempenho, a Síntese e o Processamento constitui-se o conjunto básico para a produção de novos materiais com novas propriedades e desempenho, bem como de produtos de alta qualidade e baixo custo, sendo, portanto, um determinante crucial da produtividade industrial e, conseqüentemente, da competitividade internacional.

O cenário desenhado pela crescente demanda gerada pelo consumo interno dos países com grande densidade populacional, somado aos itens pautados pelos mercados internacionais, impõem nova agenda para o processo de desenvolvimento tecnológico, a qual, entre outros imperativos, deve contemplar a satisfação da necessidade de se buscar o desenvolvimento de novas matrizes energéticas e o emprego de novas tecnologias que venham a possibilitar o equacionamento ideal entre o desenvolvimento tecnológico, as necessidades econômicas e os fatores ambientais [73]. Neste sentido, aspecto de grande relevância passa a ser a busca de substituição de materiais tradicionalmente utilizados pela indústria, principalmente os metais, por outros que apresentem uma melhor relação custo-benefício e que igualmente venham a satisfazer aos demais itens dessa nova agenda. Dentre os candidatos para esta substituição estão os materiais cerâmicos e os seus compósitos.

De forma a exemplificar em apenas algumas áreas o leque de diversidade de tais aplicações[73], relaciona-se:

- *Eletrônica:* elementos de aquecimento, dielétricos, substratos, semicondutores, isolantes, transdutores, lasers, velas de ignição.
- *Aeroespacial e Automotiva:* componentes de radares, componentes de turbinas, trocadores de calor, controle de emissão.
- *Médica:* próteses e múltiplos processos de controle.
- *Estrutural de alta temperatura:* refratários avançados, revestimentos de fornos.
- *Nuclear:* combustíveis e múltiplos processos de controle.
- *Térmicas:* artigos para laboratório.
- *Outras:* ferramentas de *corte*, magnetos, vitro-cerâmicas.

Esta diversidade de aplicações – oriunda dos avanços científico e tecnológico no campo da ciência e engenharia dos materiais ocorridos nas últimas décadas – se configura apenas em estágio inicial do processo de diversificação das múltiplas aplicações possíveis.

As propriedades das cerâmicas especiais, bem como dos demais materiais, são fundamentalmente influenciadas pela qualidade das matérias primas a partir das quais as mesmas são fabricadas e pela sua microestrutura final. Os produtos classificados como sendo cerâmicas especiais, são aquelas que na sua elaboração necessitam de um rigoroso controle, tanto no processo de obtenção do pó, (para garantir características importantes, como pureza e granulometria), quanto durante a conformação e tratamento térmico

(sinterização). Assim sendo, qualquer tentativa de controle das propriedades de um produto deve passar pelo entendimento das propriedades básicas dos materiais, bem como pelo processo de fabricação durante o qual a microestrutura final se desenvolve. Deve-se então ressaltar que o sucesso e a comercialização das cerâmicas especiais de alto desempenho depende basicamente de dois fatores: a qualidade e o baixo custo dos insumos (pós, aditivos, etc) e o aperfeiçoamento dos métodos de processamento.

O processo geral de fabricação das cerâmicas avançadas pode ser esquematizado da seguinte maneira:

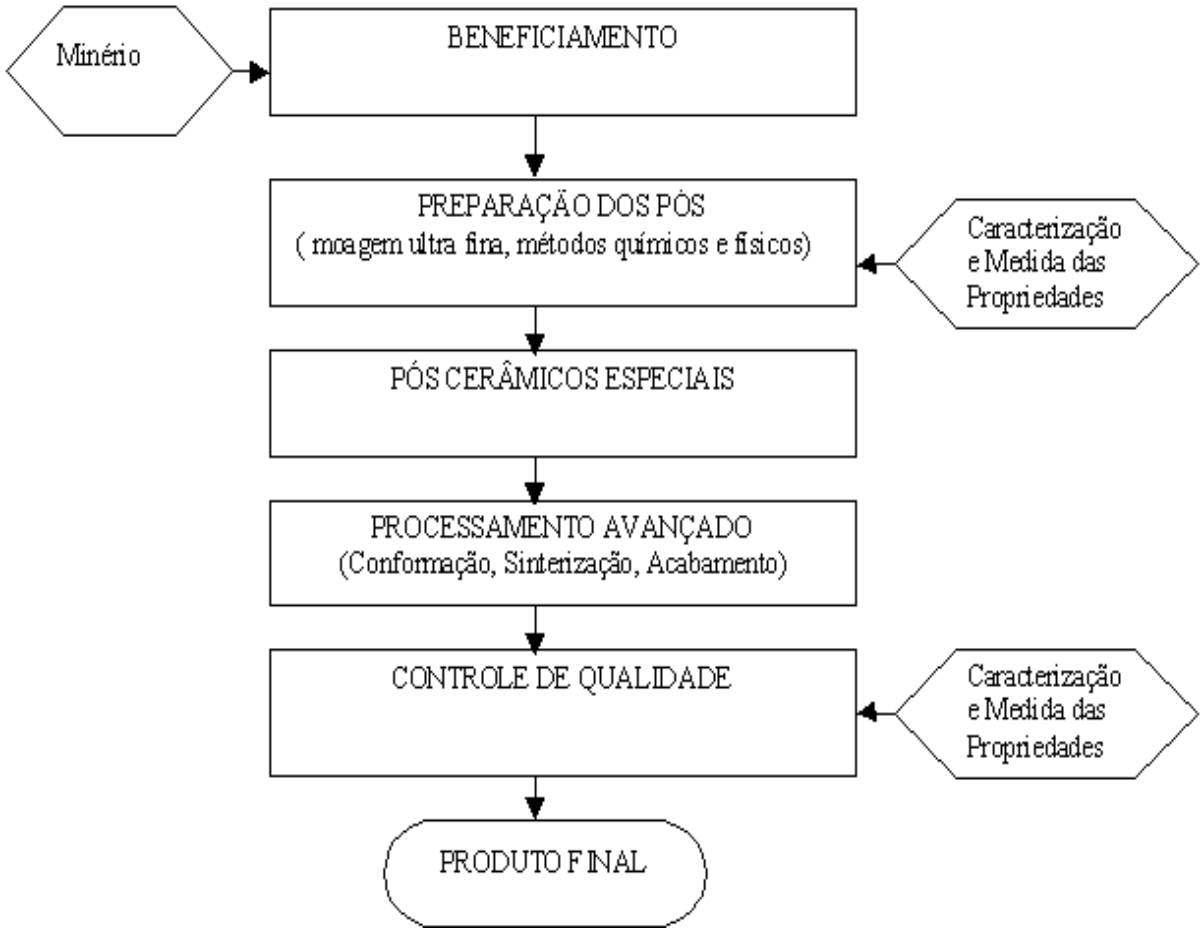

Figura 1: Fluxograma esquemático do processamento cerâmico[73]

O papel de cada uma dessas etapas e, principalmente, a inter-relação entre elas no desenvolvimento da microestrutura responsável pelas propriedades finais do material, tem sido objeto de intensos estudos. Neste sentido, novos processos de obtenção de pós, conformação e sinterização, bem como, novas técnicas de caracterização das propriedades, vem sendo bastante estudados tanto sob o ponto de vista científico quanto tecnológico.

É mister destacar, ainda, que os materiais cerâmicos em geral podem ser obtidos não somente na forma de pós, mas também na forma de filmes finos e fibras, por diferentes técnicas de obtenção[74].

A aplicação econômica exitosa dos estudos das cerâmicas especiais de alto desempenho depende basicamente de dois fatores: a qualidade e baixo custo dos insumos (pós, aditivos, etc.) e o aperfeiçoamento dos métodos de processamento, o que ressalta a necessidade já destacada de constantes e significativos investimentos em novos métodos e processos tecnológicos.

1.2 Estrutura dos Materiais

A estrutura dos materiais sólidos é resultado da natureza de suas ligações químicas, as quais definem a distribuição espacial de seus átomos, íons ou moléculas. Os materiais cristalinos, independentes do tipo de ligação encontrada no mesmo, apresentam um agrupamento ordenado de seus átomos, íons ou moléculas que se repete nas três dimensões. Nesses sólidos cristalinos, essa distribuição é ordenada, exibindo simetria e posições bem definidas no espaço. Em estruturas cristalinas, o arranjo de uma posição em

relação a uma outra deve ser igual ao observado em torno de qualquer outra posição do sólido, ou seja, a posição em uma estrutura cristalina caracteriza-se por apresentar vizinhança semelhante.

Um outro conceito importante para se analisar as propriedades dos materiais e sua inter relação com suas propriedades é o da ordem química em que os átomos que compõem o material estão distribuídos no espaço. A delimitação desse espaço é conhecida como espaço de rede, sendo esse definido como um arranjo de pontos tridimensional, infinito, onde cada um dos pontos está rodeado de forma idêntica por pontos vizinhos, os quais definem a estrutura básica de um cristal. O cristal de um elemento ou de um composto é constituído de unidades assimétricas regularmente repetidas, que podem ser átomos, moléculas ou íons. Sendo assim, a estrutura cristalina de um sólido é a designação dada ao conjunto de operações cristalográficas que resultam da forma como estão espacialmente ordenados os átomos ou moléculas que o constituem.

A partir do conceito de estrutura cristalina, onde, é possível descrever um conjunto de posições atômicas, iônicas ou moleculares repetitivas, surge o conceito de cela unitária. Uma cela unitária é definida como a menor porção do cristal que ainda conserva as propriedades originais do mesmo. Através da adoção de valores específicos associados às unidades de medidas nos eixos de referências, definidos como parâmetros de rede, e aos ângulos entre tais eixos, podem-se obter celas unitárias de diversos tipos. Em meados do século passado, o cientista francês A. Bravais propôs que o estudo das estruturas

cristalinas poderia ser elaborado com a utilização de sete sistemas cristalinos básicos [51]. Partindo desses sete sistemas cristalinos seria possível descrever 14 celas unitárias, as quais englobariam qualquer tipo de estrutura cristalina conhecida. Na Tabela 1 são reproduzidas as principais características desses arranjos com relação a parâmetros de rede e ângulos entre eixos.

Tabela 1 - Parâmetros de rede e ângulos dos sete sistemas cristalinos de Bravais.

Sistemas	**Eixos**	**Ângulo entre os eixos**
Cúbico	a=b=c	Todos os ângulos = 90^0
Tetragonal	a=b≠c	Todos os ângulos = 90^0
Ortorômbico	a≠b≠c	Todos os ângulos = 90^0
Monoclínico	a≠b≠c	2 ângulos = 90^0 e 1 ângulo ≠ 90^0
Triclínico	a≠b≠c	Todos ângulos diferentes e nenhum igual a 90^0
Hexagonal	$a_1=a_2=a_3\neq$ c	3 ângulos = 90^0 e 1 ângulo = 120^0
Romboédrico	a=b=c	Todos os ângulos iguais, mas diferentes de 90^0

Grande parte do conhecimento adquirido sobre estruturas cristalinas é resultado da utilização de técnicas de difração de Raios-X. Tal estudo permite obter informações detalhadas sobre dimensões, presença de defeitos e orientação da rede cristalina. O uso da difração de raio X no estudo de cristais deve-se ao fato de que esta radiação tem comprimento

de onda próximo aos valores de distâncias entre planos cristalinos, na faixa de 10^{-10}m.

1.3 A Estrutura Perovisquita

A estrutura perovisquita apresenta a fórmula geral ABO_3, em que A são os íons maiores e ocupam as posições do vértice do cubo, e B são os íons menores que ocupam as posições octaedrais no centro do cubo. Todos os oxigênios estão localizados nas faces do cubo. Assim, a estrutura resultante é formada por uma rede de octaedros de oxigênios ligados pelo vértice.

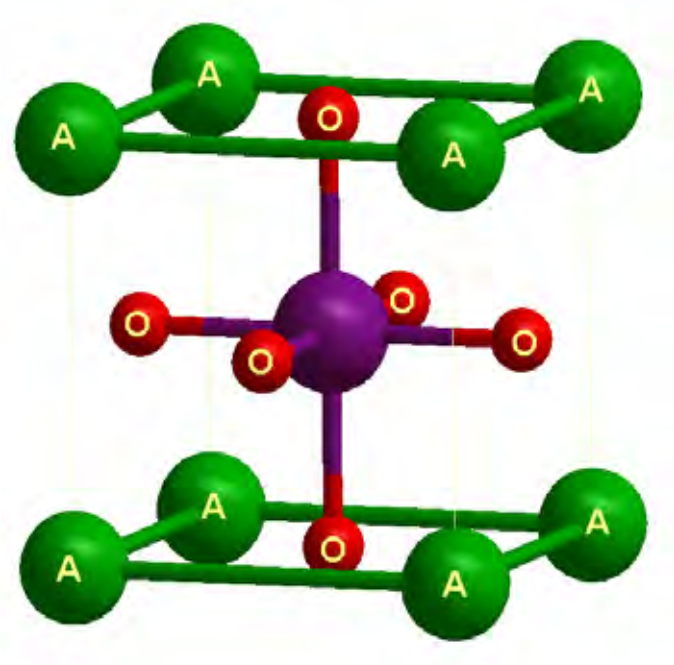

Figura 2: Posições dos íons em uma estrutura do tipo Perovisquita.

A estrutura perovisquita pode ser formada por titanatos tais como $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $PbTiO_3$ e $BaTiO_3$, zirconatos como, por exemplo, $CaZrO_3$ e $SrZrO_3$, dentre outros. Os fluoretos, cloretos, hidretos, nitretos, carbetos e sulfetos também podem formar uma estrutura similar à perovisquita.

As perovisquitas podem ter fórmulas estequiométricas $A^{2+}B^{4+}O^{3+}$, como no caso de $CaTiO_3$ e $PbZrO_3$, por exemplo, ou ainda $A^{3+}B^{3+}O^{3+}$, como no $LaGaO_3$ e $LaAlO_3$. Composições mistas com fórmula $A(B^{2+}_{1/3}\ B^{5+}_{2/3})O_3$ ou $A^{2+}(B^{3+}_{1/2}\ B^{5+}_{1/2})O_3$ também são possíveis, como nos casos de $Pb(Mg_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ e $Pb(SC_{1/2}\,Ta_{1/2})O_3$ [78].

No presente trabalho, foi estudada a perovisquita $CaTiO_3$, considerando-se mais especificamente suas propriedades estruturais e ópticas.

1.4 Titanato de cálcio

Desde sua descoberta, o titanato de cálcio tem sido alvo da atenção contínua de vários e multidisciplinares estudos. Este material se constitui em uma cerâmica eletrônica de estrutura perovisquita do tipo ABO_3 com o cátion B sendo o Ti e o cátion A sendo o Ca, como mostrado na Figura 3. Esta cerâmica não apresenta anisotropia e sua estrutura é ortorrômbica com grupo espacial Pbnm abaixo de 1100 ^{0}C e passa a ser um outro tipo de estrutura ortorrômbica com grupo espacial Cmcm entre 1100 ^{0}C e 1227 ^{0}C. A 1227 ^{0}C este se transforma em tetragonal com grupo espacial I4/mcm. Acima de 1227 ^{0}C ele se torna cúbico com grupo espacial Pm3m.

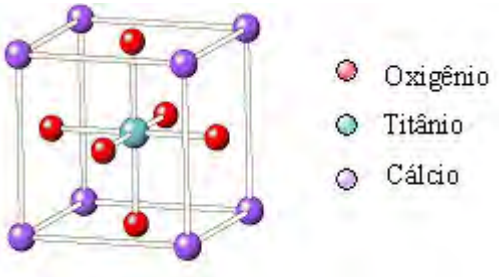

Figura 3: Representação da estrutura perovisquita $CaTiO_3$.

O titanato de cálcio é usado como um elemento resistor além de se constituir em material refratário com alta resistência à corrosão com soluções cáusticas. De acordo com a literatura, o $CaTiO_3$ pode ser obtido por diferentes técnicas de preparação, podendo-se citar as misturas de óxidos, sol-gel, co-precipitação, síntese hidrotérmica e método dos precursores poliméricos dentre outros [79].

1.5 Dopantes

Em ciência dos materiais o entendimento do estado químico dos dopantes e das reações induzidas pelos dopantes se constitui em fator de significativa relevância. Alguns materiais obtidos por dopagem do $CaTiO_3$ são reportados na literatura tais como $(Ca,Gd)TiO_3$, $(Ca,Y)TiO_3$, $(Ca,Nb)TiO_3$, $(Ca,Fe)TiO_3$, $(Ca,Er)TiO_3$, $(Ca,Yb)TiO_3$, $(Ca,Sr)TiO_3$, $(Ca,La)TiO_3$ dentre outros[23,35,60,65].] Estes materiais podem apresentar transições de fase devido a presença de impurezas, as quais influenciam diretamente em suas propriedades físicas e químicas.

Shan Qin et al [31] estudaram a transição de fase ortorrômbica Pbnm para tetragonal I4/mcm e para cúbica dos compostos $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$. Foram observadas distorções na rede devido a diferença no raio iônico entre Sr^{2+} e Ca^{2+}, as quais foram avaliadas por difração de raios X e espalhamento Raman. Foi observado pelos autores um deslocamento das bandas para valores de freqüência menores à medida que o teor de Sr aumenta. No entanto, há uma relação linear entre o comportamento dos parâmetros

estruturais e as correspondentes alterações nas freqüências do espectro Raman.

Vance et al[24] prepararam o material $CaTiO_3$ dopado com Gd e estudaram as mudanças estruturais que ocorrem com esta perovisquita após a incorporação dos íons Gd^{3+} nos sítios do Ca^{2+}. Devido a diferença no raio iônico desses íons, esperava-se um decréscimo no volume da cela unitária. Porém, ocorre o contrário, considerando-se a presença de Ti^{3+}, que possui raio iônico maior que Ti^{4+}, evidenciando assim uma compensação de cargas pela redução de Ti^{4+} para Ti^{3+}, com a presença de Al^{3+} em substituição ao titânio.

HANAJIRI et al [32] utilizando a técnica EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) estudou o comportamento dos dopantes Ce, Nd e U na matriz de titanato de cálcio. Foi possível observar uma dependência do comprimento de ligação (distância cátion-oxigênio), em função da composição. Este comprimento é inversamente proporcional à energia de ligação.

O $CaTiO_3$ é também utilizado para a imobilização de resíduos nucleares por ser uma matriz promissora para a fixação de lantanídeos e actinídeos, devido ao confinamento de grandes quantidades destes elementos em sua estrutura [30]. No entanto, BLOCK et al[35] estudaram as características químicas de íons terras-raras trivalentes tais como Er^{3+} e Yb^{3+} incorporados em monocristais de $CaTiO_3$. Estes íons, ao serem incorporados aos sítios Ca^{2+} requerem a presença de uma carga negativa adicional, criando vacâncias

de cálcio. Este tipo de adição envolve alterações nas propriedades químicas do estado sólido deste material.

Em geral, estes compostos dopados apresentam importantes propriedades estruturais, elétricas e ópticas e por isso são de grande interesse científico e tecnológico[29].

A adição de dopantes no titanato de cálcio pode melhorar, por exemplo, a condutividade elétrica quando substituem parcialmente o átomo de cálcio ou de titânio. Este efeito encontrado experimentalmente é compatível com a transferência de elétron de um nível local no *gap* para a banda de condução observada por intermédio de cálculos quânticos computacionais considerando diferentes fases cristalográficas[62].

Vashook et al [30] fizeram cálculos teóricos para estudar a geometria de equilíbrio para a adição de lantânio na rede $CaTiO_3$, bem como as distorções devido a presença de impurezas. A substituição do Ca^{2+} pelo La^{3+} resulta na adição de um elétron extra aumentando a energia total do sistema. Quando a concentração de lantânio é relativamente alta, ocorre aumento na entalpia, entropia e outras variáveis termodinâmicas. Os elétrons livres presentes na banda de condução provocam um aumento da condutividade elétrica.

Vashook et al [30] preparou pós do sistema $Ca_{1-x}La_{2x/3}TiO_3$ pela técnica de mistura de óxidos e estudou as propriedades dielétricas deste material. Ele observou que a permissividade e o coeficiente de temperatura da

freqüência ressonante diminui com o aumento da percentagem de lantânio. Isso levou à possibilidade de novas aplicações como ressonadores ou filtros dielétricos que trabalham em freqüências de microondas.

Como já ressaltado, além da síntese do titanato de cálcio na forma de pós, este material pode ser obtido também na forma de filmes. O método hidrotérmico modificado eletroquimicamente e a baixa temperatura (150 ^{0}C), foi empregado para preparar filmes de $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ cristalinos em uma solução eletrolítica contendo íons Ca^{2+} e Sr^{2+}. A microestrutura da superfície destes filmes foi drasticamente alterada dependendo da concentração de Sr, ou seja, houve um decréscimo no tamanho de grão e aumento na taxa de nucleação, com a adição deste dopante. Os autores apontam a potencial aplicação destes materiais como capacitores dielétricos [23].

Wang et al[14] estudaram filmes semicondutores de $CaTiO_3$ dopados com Nb, crescidos em substratos de $LaAlO_3$ (001) depositados pela técnica de laser pulsado. As propriedades ópticas e elétricas foram avaliadas mostrando-se que estes filmes se comportam como um semicondutor do tipo-n, assumindo uma transição banda-banda e *gap* óptico de 3,95 eV.

1.6 Fotoluminescência

De início, cabe ressaltar que apesar de os compostos com estrutura do tipo perovisquita terem sido extensivamente estudados ao longo dos últimos sessenta anos, no que tange ao seu efeito piezoelétrico e suas propriedades ferroelétricas[18], somente agora o mesmo começa a ser estudado quanto

às suas propriedades fotoluminescentes à temperatura ambiente. Esta nova linha de pesquisa surgiu a partir de 1999 com as primeiras observações da fotoluminescência à temperatura ambiente, havendo tal trabalho sido conduzido pelo grupo LIEC/ UFSCar/ UNESP, visto que, até então, os estudos realizados em compostos com estrutura do tipo perovisquita apresentavam luminescência à temperaturas criogênicas, e no estado cristalino[23]. A observação da propriedade luminescente à temperatura ambiente abre novas perspectivas de aplicações, antes limitadas ao condicionante das temperaturas criogênicas.

Pizani et al [72] estudou pela primeira vez a fotoluminescência em titanatos do tipo ABO_3 com estrutura desordenada. Estes materiais apresentaram à temperatura ambiente uma banda larga de emissão fotoluminescente. Os resultados observados em conjunto com mecanismos propostos em outros trabalhos [6,4,12,33,42] indicam que a presença de defeitos estruturais é essencial para a fotoluminescência.

Pontes et al[42] desenvolveram semicondutores amorfos processados por métodos químicos e observaram intensa fotoluminescência à temperatura ambiente em pós e filmes finos de $PbTiO_3$ a diferentes temperaturas e correlacionaram a morfologia da superfície e estrutura com a fotoluminescência do material. Em adição, observou que a posição do pico de fotoluminescência assim apresentava-se em função do comprimento de onda de excitação.

Lanciotti [70] partiu de um modelo matemático aplicado aos dados experimentais de emissão fotoluminescentes em função do comprimento de onda, em compostos com estrutura perovisquita, e obteve resultados coerentes com os obtidos experimentalmente. O modelo proposto por ele admite que o material esteja suficientemente desordenado a ponto de gerar estados eletrônicos dentro do gap, zona de energia a princípio proibida caso o sistema estivesse no estado cristalino. O modelo considera uma distribuição desses estados eletrônicos iniciando-se abaixo do menor estado energético da banda de condução, a partir de uma energia mínima E_m dentro do gap, estendendo-se até a banda de condução. Assumindo que cada um desses estados acopla-se a modos locais de vibração, foi possível deduzir que cada nível eletrônico é composto por uma distribuição uniforme de estados vibrônicos, permitindo assim, a ocorrência de transições vibrônicas. Por meio de excitação óptica, com energia E_{ex}, todos os estados abaixo de E_{ex} passam a ser ocupados com elétrons provenientes dos estados com menor energia, equivalente aos estados da banda de valência. Após a relaxação não radiativa, o elétron excitado decai radiativamente para os estados menos energéticos, emitindo luz cuja energia (ou comprimento de onda), é definida em termos do estado vibrônico que ele ocupava antes do decaimento. Como existe um grande número de estados distribuídos por um amplo intervalo energético, tem-se que a emissão é caracterizada por uma banda larga.

Longo [62], em seu estudo mecânico-quântico de compostos com propriedades luminescentes a partir da quebra de simetria simulada por um estiramento da ligação titânio-oxigênio de compostos com estruturas perovisquita, calculou a estrutura de bandas, a densidade de estados e densidade de cargas das estruturas simétricas e assimétricas. Ele mostrou através de simulação computacional que surgem novos estados dentro do "gap", e como conseqüência um *gap* óptico menor na estrutura assimétrica. Esses novos estados seriam os responsáveis pela propriedade fotoluminescente.

Pontes et al [54] através de cálculos quânticos *ab initio* investigaram a estrutura eletrônica do $BaTiO_3$, simulando a variação de estrutura no estado cristalino e amorfo. Eles concluíram fundamentalmente que a emissão fotoluminescente não poderia ser atribuída à transição de banda para banda do $BaTiO_3$, uma vez que seria impossível a excitação utilizada de 488nm (2,52 eV), excitar 3,7eV (o "gap" do cristalino). Mostraram ainda a contribuição dos átomos por banda de valência e condução, onde a banda de condução no amorfo tem grande contribuição do átomo de Bário, enquanto a banda de valência é primariamente composta dos oxigênios. Concluíram que a grande quantidade de defeitos superficiais ou a perda de ligações e defeitos intrinsecamente existindo no material amorfo no $BaTiO_3$ poderia formar vários níveis de energia localizados dentro do *gap* proibido, atuando então como centros de absorção óptica, o qual poderia

fazer modificações nas propriedades ópticas do material, e responsáveis, portanto, pela fotoluminescência visível à temperatura ambiente.

1.7 Fundamentação da Proposta LIEC/UFSCAR/UNESP

A proposta do grupo LIEC/UFSCar/UNESP na contribuição da fotoluminescência dos titanatos com estrutura perovisquita não - cristalinos em temperatura ambiente tem sido fundamentada no conceito elétron-buraco que surge em função da excitação do sistema penta-hexa coordenado, no caso dos titanatos, com alto grau de desordem estrutural, onde uma vez excitado para um nível de maior energia, o elétron pode retornar à condição de equilíbrio radiativamente ou não radiativamente. O retorno radiativo é realizado com liberação de fótons (a fotoluminescência propriamente dita) e o retorno não - radiativo produz fônons (vibração da rede cristalina).

O sistema penta-hexa coordenado foi primeiramente constatado por XANES (X-ray absorption near edge structure spectroscopy) no $BaTiO_3$ [33] , o qual apresenta estrutura do tipo perovisquita, onde os resultados revelaram a coexistência dos tipos de coordenação do titânio pelo oxigênio. Este resultado indicava que o processo de cristalização já havia sido iniciado no sólido. A partir daí então, surgiu a proposta teórica da fotoluminescência em cerâmica com estrutura perovisquita que é atualmente defendida.

A proposta do surgimento de novos estados eletrônicos dentro do *gap* como sendo os responsáveis pela propriedade é justificada, primeiramente, através

de dados empíricos com quantificação do "*gap*" das amostras cristalinas e não-cristalinas. Segundo, através do cálculo de estruturas de bandas que é obtida através de simulação computacional em modelos estruturais, o chamado *cluster*, onde é levada em consideração a condição de quebra da simetria proposital comparativamente ao sistema cristalino. Na simulação computacional tem sido utilizado método ab-initio e o método de Hartree-Fock [33].

A quebra de simetria proposital é conseguida através da não estequiometria e/ou estiramento da ligação entre os átomos de titânio e oxigênio, os oxigênios não ligados (NBO-), no cluster (um modelo finito do sólido) do composto com estrutura perovisquita em estudo.

O resultado dos procedimentos citados tem convergido em relação ao fato de ambos mostrarem que há uma diminuição do "gap" óptico da amostra não cristalina em relação à cristalina, divergindo apenas em valores absolutos[76]. O que tem sustentado a proposta da criação de novos estados eletrônicos dentro da zona proibida de energia na amostra com alto grau de desordem. A divergência em relação aos valores absolutos era esperada, uma vez que na simulação computacional não são levadas em conta as variáveis: pressão, temperatura e fase carbônica.

1.8 $CaTiO_3$

As técnicas de caracterização usadas neste trabalho tiveram como objetivo conhecer a estrutura do material e avaliar os mecanismos de incorporação

do dopante (Sc^{3+}) na rede cristalina, uma vez que a propriedade fotoluminescente do $CaTiO_3$ nesse trabalho, está relacionada ao estado desordenado deste óxido.

Foi observado por medida de difração de raio X, espectroscopia Raman e medidas de fotoluminescência que esta propriedade está associada à desordem estrutural da fase inorgânica. E à medida que o material é submetido por maiores tempos ao tratamento térmico em baixas temperaturas (350°C) o espectro fotoluminescente torna-se mais intenso (o carbono é eliminado sem que haja cristalização). Isto é uma forte indicação de que a fase desordenada é responsável pela fotoluminescência. Com o aumento da temperatura de calcinação, a ordem começa a aumentar a médio e longo alcance, observados por medidas de difração de raio X e espectroscopia raman, evidenciando assim uma diminuição nas transições elétron-buraco de forma a minimizar a intensidade do sinal fotoluminescente.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Relacionar a ordem e desordem estrutural do titanato de cálcio puro e dopado com escândio ao tratamento térmico, método de processamento, dopante, evidenciando a influência desses parâmetros na propriedade final do material.

2.2 Específicos

✓ Preparar e caracterizar a perovisquita de titanato de cálcio (CT) pura e dopada com Sc, nas concentrações 0,25; 0,5 e 1%mol, por intermédio do método dos precursores poliméricos.

✓ Analisar a influência da temperatura de calcinação na formação da fase cristalina e amorfa do CT puro e dopado.

✓ Investigar o comportamento do íon escândio na estrutura e organização da matriz de titanato de cálcio utilizando-se a técnica de difração de raio X.

✓ Verificar a influência da ordem e desordem na propriedade fotoluminescente utilizando-se a técnica de espectroscopia Raman.

✓ Investigar a influência do *gap* na ordem e desordem do material.

✓ Investigar a influência da temperatura de calcinação na formação do espectro fotoluminescente.

✓ Analisar por Microscopia Eletrônica de Transmissão, tamanho de partículas, formação de aglomerados e influencia do dopante na microestrutura do CT puro e dopado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Procedimento Experimental

O método empregado neste trabalho para obtenção dos pós foi o dos precursores poliméricos que consiste na formação de uma resina precursora polimérica com cátions homogeneamente distribuídos propiciando a

formação de óxidos altamente homogêneos.

A formação da resina precursora envolve basicamente duas reações:

- ✓ Quelação entre cátions (provenientes de sais metálicos solubilizados) e um ácido hidroxicarboxílico (ácido cítrico).

- ✓ Reação de esterificação do excesso de ácido hidroxicarboxílico com um polihidroxiálcool (etilenoglicol).

Estas reações proporcionam a formação de um líquido viscoso. A síntese do material cerâmico é obtida após um processo de secagem deste líquido, pela aplicação de calor ou vácuo, dando origem a um precursor gelatinoso que pode ser utilizado na síntese de pós e/ ou de filmes finos cerâmicos. Uma calcinação final é necessária para a oxidação de todas as substâncias orgânicas e cristalização do material. A formação do material cerâmico é decorrente de tratamentos térmicos (calcinações) da resina precursora que proporcionam processos de quebra da cadeia polimérica com conseqüente liberação de matéria orgânica e, finalmente, formação de partículas de óxido em diferentes patamares de temperatura, obtendo-se assim uma resina orgânica a qual é calcinada para a eliminação da parte orgânica, resultando no óxido do elemento desejado.

A Figura 4 ilustra o processo Pechini baseado na quelação de cátions (metais) por ácido cítrico em solução aquosa.

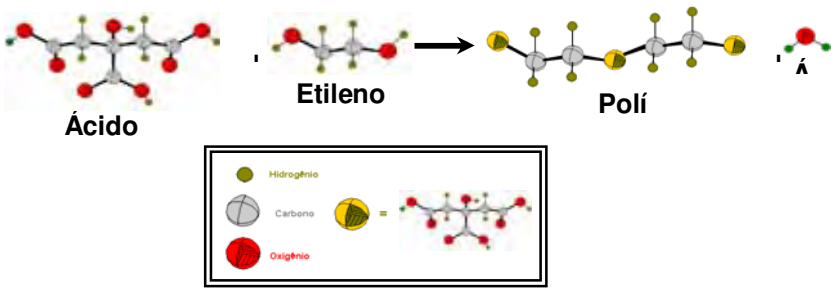

Figura 4: Reação de esterificação entre o ácido cítrico e etileno glicol em um dos sítios carboxílicos do ácido Cítrico.

Após a síntese da solução de citrato, a mesma é misturada com etilenoglicol para promover a polimerização através da reação de poliesterificação. O precursor polimérico formado durante a etapa de polimerização pode ser utilizado para preparar pós. A temperatura de tratamento térmico do precursor polimérico precisa ser suficiente para promover a pirólise do polímero, mas não o suficiente para a promover a cristalização. De uma forma mais detalhada, o método desenvolvido por Pechini[75] consiste na síntese de um poliéster a partir de uma reação de condensação entre um poliálcool, geralmente etileno glicol, com um ácido carboxílico, geralmente o ácido cítrico.

A Figura 5 ilustra a obtenção e posterior polimerização dos complexos de coordenação, com o esquema de como esse complexos podem polimerizar para a formação de uma rede. Esse mesmo esquema mostra também os possíveis produtos que podem ser obtidos após a

calcinação, apresentando-se, tanto na forma amorfa, como na forma cristalina.

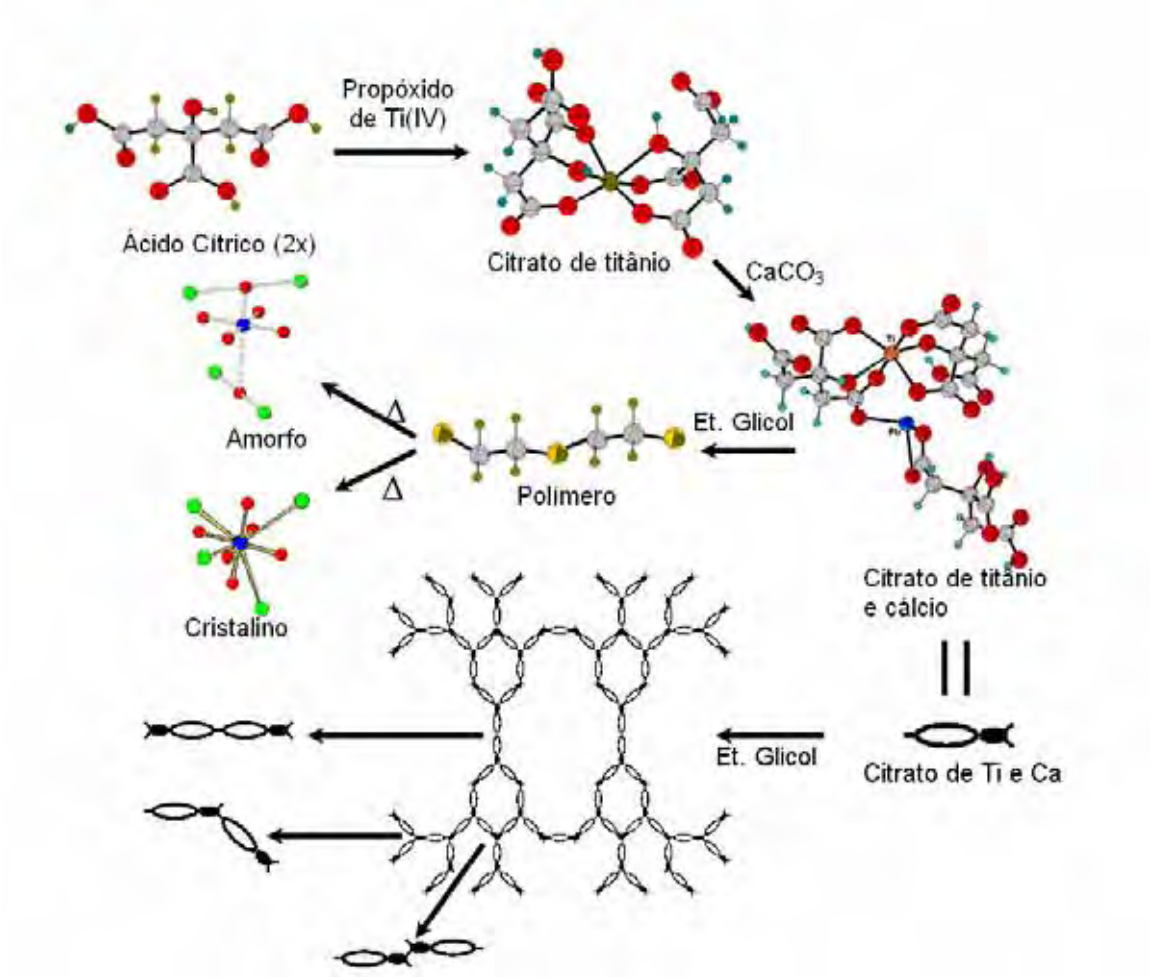

Figura 5: Modelo teórico da rota sintética para obtenção do $CaTiO_3$ pelo método da Polimerização de Complexos.

Preparou-se o citrato de titânio nas proporções de AC:Ti = 3:1, sendo AC:Ti a relação ácido cítrico/titânio. Como fonte de cátions, utilizou-se isopropóxido de titânio, ácido cítrico e carbonato de cálcio todos de grau analíticos.

Tabela 2 - Resultados de análise gravimétrica para o citrato de Ti nas proporções de 3:1

Concentração do citrato Ác. Cítrico/Metal	Massa de TiO_2/gL^{-1}	Concentração de titânio em mol/L
3/1	0.0155	3.2381×10^{-2}

A Tabela 3 apresenta informações sobre os reagentes utilizados, bem como a pureza e a procedência dos materiais.

Tabela 3 - Reagentes Utilizados, Procedência e Pureza dos Materiais.

Reagentes	Fornecedores	Fórmula	Grau de pureza
Ácido Cítrico	Merck	$C_6H_6O_7$	99.50%
Tetraisopropóxido de Titânio	Alfa Aesar	$Ti(OC_3H_7)_4$	97.00%
Carbonato de Cálcio	Aldrich Chemical Company	$CaCO_3$	99,00%
Etileno glicol	Synth	$HOCH_2CH_2OH$	99,90%

3.2 Preparação das Soluções Estoques

3.2.1 Solução de Citrato de Titânio

O processo foi iniciado com a preparação do citrato de titânio. Para tal, foi fixada a razão molar de 3:1 entre o isopropóxido de titânio e o ácido cítrico. Dissolvendo-se, em seguida, 250g de ácido cítrico em 1000 mL de água a

70°C sob agitação constante. Após completa dissolução, adicionou-se 131 mL de isopropóxido de titânio lentamente. Após 12 horas sob agitação e aquecimento brando, em torno de 60°C, filtrou-se a solução, obtendo-se uma solução homogênea. A solução resultante, límpida e estável, foi estocada em frasco de vidro escuro e isolado da luz.

Em seguida, foi realizada uma gravimetria. Para isso usou-se três cadinhos de platina, previamente limpos a uma temperatura de 1000°C por 2 horas e logo depois pesados. Logo em seguida, foi adicionado a cada um com pipeta volumétrica 5mL da solução do citrato de titânio. Concluída essa etapa, os cadinhos foram calcinados em forno tipo mufla com o seguinte tratamento térmico: 1° Patamar: 90°C – 5°C/min -60 min; 2° Patamar: 300°C-10°C/min-120min e 3° Patamar: 1000°C-15°C/min – 240 min. Após essa calcinação os cadinhos foram pesados novamente e feito o cálculo estequiométrico para se conhecer a concentração do titânio na solução de citrato.

3.2.2 Obtenção das Resinas

Inicialmente, foi adicionado ácido cítrico em meio aquoso na proporção de 3 mols em relação à soma do número de mols dos cátions envolvidos na síntese com aquecimento de até 70°C. Após a sua completa dissolução, foi adicionado o citrato de titânio mantendo-se a mesma temperatura. Em seguida, foram adicionados os sais um a um, sendo que após a dissolução completa dos mesmos, foi adicionado o etileno glicol na proporção de 40/60

(% em massa) em relação ao ácido cítrico. Após a solubilização, a temperatura foi aumentada gradativamente até 100°C para promover a esterificação, formando-se assim a resina polimérica.

3.2.3 Obtenção dos Pós

A adição dos sais obedeceu a seguinte ordem: primeiramente o sal de titânio, por ser o mais covalente na síntese dos titanatos, seguido dos sais de cálcio e escândio. Preparadas as resinas, as mesmas foram submetidas a uma pré-calcinação com temperatura de 350°C por 4 horas, obtendo-se um pó com alto teor de carbono orgânico denominado "puff", o qual foi desagregado em almofariz de ágata, e passado em peneira, malha 150 mesh. Após essa etapa, os "puffs" foram submetidos aos tratamentos térmicos nas temperaturas de 350 a 850°C, com uma razão de aquecimento de 5°C/min em atmosfera ambiente por diferentes tempos. Foi observado por Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) as condições de cristalização dos pós de titanato de cálcio puro(CT) e titanato de cálcio dopado com escândio (CTSc), além de se determinar o teor de matéria orgânica residual das amostras após o tratamento térmico a que foram submetidas. Para o estudo e análise da propriedade fotoluminescente, os pós foram tratados em baixa temperatura, ou seja, por 350°C por períodos de 12, 14, 16, 20, 24, 28, 32, 36, 40, 44, 48, 52, 56, 60, 64, 68, 72, 76, 80, 84, 88, 92 e 100 horas com uma razão de aquecimento de 5°C/min em atmosfera ambiente.

4. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

4.1 Análise Gravimétrica

Com o objetivo de obter-se a concentração exata de cada íon na solução e garantir a estequiometria desejada dos pós de titanato de cálcio, (CT puro e dopado, CTSc), foram realizadas as padronizações em triplicatas das mesmas. Para a padronização, partiu-se de uma massa conhecida de solução estoque de citrato de titânio, que foi colocada em cadinho de platina pré-tarado. Calcinou-se a 950°C por 2 horas a um razão de10°C/min. Os resíduos dos óxidos foram pesados a fim de calcular a concentração de metal por grama da solução.

4.2 Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises termogravimétricas (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas com o fim de se obter os parâmetros referentes à temperatura de cristalização e de formação de fases. Essas técnicas possibilitam o conhecimento das alterações que o tratamento térmico promove na estrutura do material.

O equipamento utilizado para a realização desses ensaios foi o Nettsch-Thermische Analyse com controlador TASC 414/2 (Instituto de Química – UFSCAR- SÃO Carlos). As amostras foram colocadas em cadinhos de alumina com termopar de Pt 10 (Pt/Pt-Rh 10%) e submetidas à razão de aquecimento de 10° C/min a partir da temperatura ambiente até o limite de 1200°C e

atmosfera de ar sintético com vazão de 25 cm^3/min.

4.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infra Vermelho

Esta técnica analisa a ordem à curta distancia entre os átomos. É possível observar a decomposição ou formação de cadeias orgânicas, ou compostos inorgânicos através de bandas de vibrações características. Nesse trabalho ela foi usada para verificar a formação da ligação metal oxigênio no Titanato de Cálcio (CT) e a formação de compostos intermediários tais como carbonatos.

A análise espectroscópica envolve radiação na região do infravermelho que promove transições entre os níveis de energia rotacional e vibracional a partir do menor estado de energia eletrônica. Numa molécula diatômica tem-se apenas vibração de estiramento podendo-se aplicar a lei de Hooke e a freqüência vibracional η (cm^{-1}) é dada por:

$$\eta = 1/2c\pi \cdot \left(\frac{f}{\mu}\right)^{1/2} \quad (02)$$

onde:

c é a velocidade da luz,

f é uma constante de força de ligação e

μ, a massa reduzida do sistema;

Quando uma molécula com mais de dois átomos não é linear, tem-se 3N graus de liberdade, sendo 3 rotacionais, 3 translacionais e 3N-6 vibracionais. N representa o número de átomos da molécula. Cada grau tem uma banda

de freqüência fundamental característica e cada modo vibracional divide-se em dois tipos distintos: vibração de estiramento e deformações.

O espectrômetro usado foi o Impact 400 – IR/FT Spectrometer (Unesp – Instituto de Química – Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Química Inorgânica – IQ/Unesp Araraquara). Analisou-se os produtos da decomposição do poliéster na faixa de 350°C por 100 horas, 450 e 750°C por 2 horas. As amostras dos pós de Titanato de Cálcio (CT) puro e dopado foram preparadas por diluição em KBr e prensadas na forma de pastilhas com uma pressão de 312 MPa.

4.4 Difração de Raio X (DRX)

Esta técnica permite a identificação das fases e da estrutura do material. Para esta análise foi utilizado um difratômetro RIGAKU RINT 2000, com anodo de cobre ($\lambda\kappa_{\alpha1}$ = 1,5406Å, $\lambda\kappa_{\alpha2}$ = 1,5444 Å, $I\kappa_{\alpha1}/I\kappa_{\alpha2}$ = 0,5, fendas de divergência e espalhamento igual a 1° e recepção igual a 0,3 mm. (UNESP – Instituto de Química – Laboratório de Difração de raios X).

As medidas foram feitas com passo de 0,02°, (2θ), no intervalo de $20° \leq 2\theta \leq 80°$ e tempo de 3s por passo. Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

4.4.1 Refinamento pelo método de Rietveld

Em 1969, Rietveld (9) propôs um método de refinamento de estruturas cristalinas com dados de difração de nêutrons baseado nas intensidades dos picos, onde as observações são as intensidades dos pontos obtidos num processo de varredura passo a passo, com incremento e tempo de contagem constante. Os perfis de picos de difração eram ajustados durante o refinamento utilizando uma função de perfil do tipo gaussiana. Posteriormente, o método foi adaptado para sua utilização com dados de difração de raios X, e várias funções de perfil foram testadas: Lorentz, Voigt e Pearson entre outras.

O método de Rietveld possibilita a obtenção de dimensões precisas de celas unitárias, posições atômicas, estequiometria, tamanho de cristalito, microdeformação e análise quantitativa de fases sem a necessidade de um padrão interno ou curva de calibração, problemas comuns na análise quantitativa de fases (AQF). Os efeitos da orientação preferencial, extinção e outras aberrações matemáticas são "diluídos" sobre todo o padrão de difração usado no método de Rietveld. A orientação preferencial pode ser minimizada com a preparação cuidadosa da amostra no porta-amostra para análise de raios X.

O método, em linhas gerais, consiste em refinar a estrutura cristalina de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina se aproxime o melhor possível do difratograma observado. Para o cálculo de refinamento estrutural utilizou-se o programa *General Structure Analysis*

System (GSAS) [66]. Para identificação das fases apresentadas nas amostras estudadas e suas respectivas estruturas, usou-se o banco de dados "Inorganic Crystal Structure Database" (ICSD) de 2008.

A partir da identificação das fases, adotou-se o modelo mais próximo da estrutura cristalina encontrada na fase analisada. No modelo de partida é necessário indicar o sistema cristalino, grupo espacial, posições atômicas, parâmetros de rede, número de fórmulas por cela unitária e fator de ocupação de cada átomo por cela unitária. Antes do processo de refinamento, o fator de escala e a radiação de fundo é ajustada para que os perfis calculados sejam razoavelmente próximos dos observados.

A função utilizada no ajuste dos perfis dos picos de difração foi a função pseudo-Viogt (pV), descrita no GSAS como;

$$pV - TCHZ = \eta L + (1-\eta)G \qquad (3)$$

onde η (fator de mistura) e $TCHZ = \eta L + (1-\eta)G$ são definidos por P. Thompson, D.E. Cox & J. B. Hastings [52].

A função pV tem uma componente gaussiana (G) e uma componente lorentziana (L) e por sua vez, cada uma dessas componentes tem sua própria função para descrever a largura total a meia altura (Γ ou FWHM – *Full Width at Half Maximum*), além de possuírem, cada uma, um termo que varia com $tg(\theta)$ e um termo que varia com $1/\cos(\theta)$, conforme equações:

$$\Gamma_G = (Utg^2\theta + Vtg\theta + W + P/\cos^2\theta)^{1/2} \qquad (4)$$

$$\Gamma_L = Ytg\theta + X/\cos\theta \qquad (5)$$

Os termos que variam com $tg(\theta)$ podem ser relacionados com microdeformações e os termos que variam com $\cos(\theta)$ podem ser relacionados com o tamanho de cristalito. Assim, refinando-se apenas os termos que podem ser relacionados com tamanho de cristalito e microdeformação é possível usar valores obtidos no final do refinamento em cálculos para determinar tamanho de cristalito e microdeformação, da maneira descrita por Paiva-Santos [8].

No método de Rietveld, o refinamento dos parâmetros é realizado pelo método de mínimos-quadrados, cuja função minimização é dada por:

$$M = \sum w(y_o - y_c)^2 \qquad (6)$$

onde, y_o é a intensidade observada, y_c é a intensidade calculada e w é o peso.

Os indicadores de qualidade do refinamento são definidos como:

$$R_P = \frac{\sum |y_o - y_c|}{\sum y_o} \qquad (7)$$

e

$$R_{WP} = \sqrt{\frac{M}{\sum wy_o^2}} \qquad (8)$$

com, R_p sendo o índice de perfil e R_{WP}, índice de perfil ponderado.

Enquanto que o índice χ^2, definido pela relação:

$$\chi^2 = \frac{M}{N_{obs} - N_{var}} \qquad (9)$$

sendo, N_{obs} o número de observações e N_{var} o número de variáveis ou parâmetros refinados.

O valor estatístico esperado para R_{WP} é definido por:

$$R_{exp} = \frac{R_{WP}}{\sqrt{\chi^2}} \qquad (10)$$

Outro índice de qualidade de refinamento que pode ser usado é o R_F^2, que corresponde ao fator de estrutura elevado ao quadrado, corrigido por Lorentz e polarização.

O melhor resultado do refinamento será aquele que apresentar os menores valores dos indicadores acima definidos.

4.4.2 Procedimento de refinamento da estrutura do CTpuro

No âmbito deste trabalho, realizou-se primeiramente o refinamento para a amostra pura de Titanato de Cálcio. A identificação da fase cristalina foi obtida através da comparação do difratograma experimental com padrões difratométricos da fase, disponibilizados pelo ICSD e outras bases de dados. O programa computacional *GSAS* foi utilizado para o refinamento de estrutura do CTpuro e dopados.

Para iniciar as etapas do refinamento, primeiramente introduziu-se o difratograma experimental, em seguida o modelo de estrutura atômica para a fase ortorrômbica de grupo espacial Pbnm. Foi então definido o número de ciclos para o refinamento e a função polinomial de background como do tipo Chebyschev. Foram refinados 8 termos. A função de perfil definida foi do tipo pseudo-Voigt (função número 4). Foram realizados então os primeiros ciclos de refinamento, refinando-se o background, o fator de escala e os parâmetros de cela, sempre observando a diferença entre o difratograma observado e calculado, além dos índices de qualidade de refinamento. Os próximos parâmetros a serem refinados foram os parâmetros de perfil e os parâmetros anisotrópicos de deformação. Foi refinado o parâmetro de orientação preferencial a fim de corrigir distorções sistemáticas na intensidade de algumas reflexões, o que proporcionou um ajuste muito bom do difratograma calculado com o observado.

Após vários ciclos de refinamento, percebeu-se a convergência dos índices de qualidade, com apenas uma fase introduzida. Partiu-se então para o refinamento da estrutura, onde foram refinadas as posições atômicas. Após vários ciclos de refinamento os índices de qualidade apresentaram reduções bastante favoráveis à convergência.

Para os sistemas dopados com 0,25; 0,5 e 1,0% de dopante, o procedimento foi praticamente o mesmo, diferindo apenas pela introdução de um novo átomo (Sc).

4.5 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível

As medidas de espectroscopia de UV-visível (UV-vis) foram feitas para analisar os pós quanto a sua reflectância. Esta técnica permitiu a determinação do gap óptico dos materiais em estudo. Segundo Wood e Tauc[43], a curva de energia do fóton pode ser dividida em três regiões: A, B e C, sendo essas regiões respectivamente, de alta, média e baixas energias do fóton. Na região de alta energia, a raiz quadrada do produto da absorbância (em cm^{-1}), e a energia do fóton (em eV), varia linearmente com a energia do fóton. O gap óptico pode ser obtido pela extrapolação da reta ajustada ao eixo das abscissas.

A energia do gap óptico está relacionada com a absorbância e a energia dos fótons pela lei de Tauc por intermédio da relação[10] :

$$\alpha = A(h\nu - E_{gap})^m/h\nu \quad (11)$$

Onde: h é a constante de Planck, v é a freqüência, a é o coeficiente de absorção e E_{gap} é o gpo óptico da banda (gap de Tauc).

Os valores de "Gap" óptico para os pós de CT foram calculados através da extrapolação da reta que tangencia a curva dada pelo índice Tauc, com a energia de cada sistema. O cálculo do coeficiente de absorção dos pós utiliza o modelo de Kubelka-Munk [10], chamado algumas vezes de Lei de Lambert- Beers, para reflectância espectroscópica¸ a qual relaciona: a reflectância (R), o coeficiente de absorção (ε), a concentração (C) e a constante de espalhamento (S) conforme a equação:

$$F(R) = (1-R)^2 /2R = \varepsilon C/S \quad (12)$$

Esta relação tem sido utilizada com grande sucesso em muitos tipos de espalhamento e para baixas concentrações do absorvedor.

Para a realização destas medidas foi utilizado um espectrofotômetro UV-Visível – NIR (Cary) modelo 5G para medida de reflectância (λ = 200 a 800 nm). (UNESP/IQ -Instituto de Química - Laboratório de Inorgânica)

4.6 Espectroscopia de Fotoluminescência

Esta técnica tem como objetivo avaliar a propriedade fotoluminescente das amostras em estudo.

A luminescência é caracterizada pela fonte de energia em que se obtém o estado excitado. Se fótons da luz visível ou ultravioleta forem usados para excitação, a emissão de luz será chamada fotoluminescência. Na fotoluminescência, temos tanto a fluorescência, como a fosforescência. Na fluorescência, a energia responsável pela transição eletrônica não envolve uma mudança no spin do elétron (estado singleto) e conseqüentemente, apresenta um tempo de vida curto que leva a uma emissão imediata de luz (10^{-5} a 10^{-8} segundos). Ao contrário, uma mudança de spin do eletrônico (estado tripleto), acompanha as emissões fosforescentes, que por isso levam maior tempo para decair (10^{-4} vários segundos) [1-2-3].

A fotoluminescência tem sido utilizada como uma técnica eficaz de caracterização de materiais. Ela fornece informação simultânea de defeitos e da formação de novos estados na região do *gap* em níveis superficiais e profundos de muitos semicondutores. Sendo que estes podem também apresentar defeitos intrínsecos que influenciam nas propriedades eletrônicas e ópticas [92].

Diversos modelos são utilizados para explicar a fotoluminescência em semicondutores. No modelo de banda larga (Figura 6), há estados localizados energeticamente distribuídos, unidos a defeitos pontuais, capazes de excitar os elétrons capturados. De acordo com esse modelo há estados vazios localizados ligados a defeitos pontuais tais como vacâncias de oxigênio no *gap*. Os estados localizados acima da banda de valência e abaixo da banda de condução promovem os elétrons para a banda de

condução, por absorção de fótons, criando pequenos polarons. Os polarons interagem com buracos aprisionados no cristal (defeitos ou impurezas) e formam excitons auto aprisionados (STE) que contribuem para a emissão da fotoluminescência.

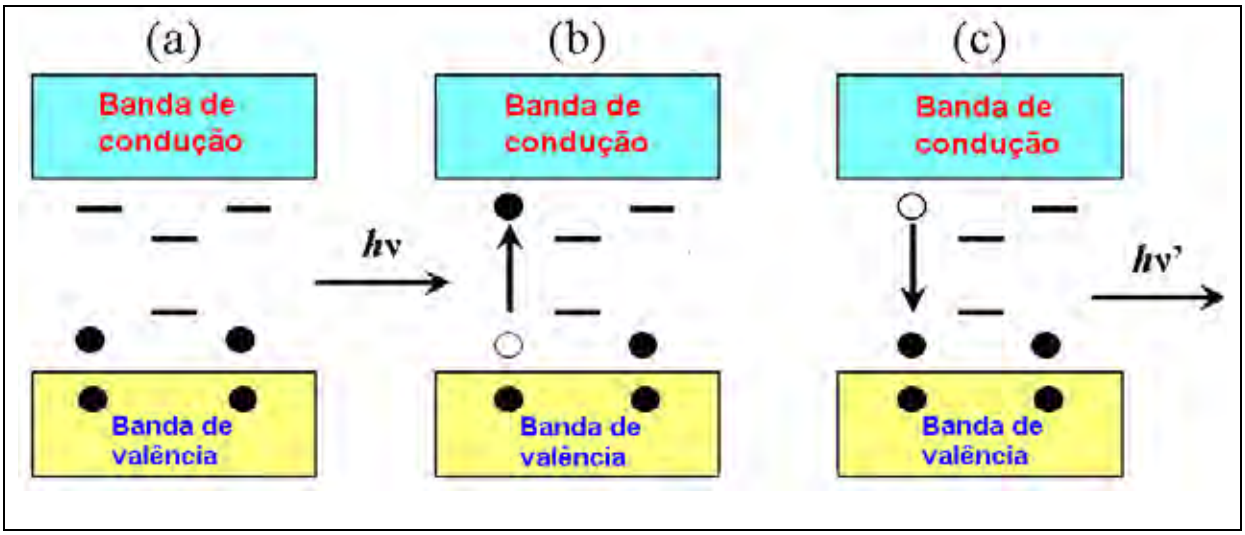

Figura 6: Modelo banda larga: a) antes da excitação, b) Excitação/Formação do STE, e c) após a excitação/recombinação do $e^{\bullet}$ e $h^{\bullet}$.

Os espectros de emissão foram obtidos excitando-se as amostras em 350,5 e 488 nm. Para as amostras de CT puro e dopado tratadas termicamente a 350°C por diferentes tempos e 750°C por 2 horas, foram realizadas em laser a 100mW, a temperatura ambiente e escala de amplificação do sinal de 500microVolts (USP – São Carlos – Instituto de Física – Laboratório de Materiais Fotônicos).

4.7 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica sensível à ordem a curta distância e fornece informações de pequenas distorções estruturais. Os pequenos deslocamentos das bandas para valores menores de freqüência podem

estar relacionados com mudanças na distância das ligações devido à incorporação dos dopantes na matriz de CT.

Os espectros Raman foram obtidos através do equipamento espectrógrafo da marca Renishaw micro-Raman modelo in Via. Laser em 514,5 nm e 785 nm., Microscópio ótico Leica acoplado ao equipamento Raman com objetivas de 5, 20 e 50x (Laboratório de Química da UNESP de Presidente Prudente).

A Espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização de materiais que se baseia na observação do fenômeno do espalhamento inelástico da luz pela matéria ou efeito Raman[31]. O efeito Raman permite identificar as estruturas moleculares com base nos modos vibracionais. Quando um feixe de luz monocromática incide em um dado material, ocorre o fenômeno do espalhamento. A maior parte da luz espalhada apresenta o mesmo comprimento de onda da luz incidente e este espalhamento é conhecido como espalhamento de Rayleigh. Uma pequena parcela desta luz espalhada, no entanto, apresenta um comprimento de onda diferente daquele da luz incidente e a sua existência constitui o efeito Raman. A proporção de fótons espalhados ineslaticamente em relação aos espalhados elasticamente é da ordem de 1 em 10^7, o que torna a sua detecção problemática em algumas situações, por isso é importante destacar que a freqüência de radiação excitante na espectroscopia Raman

deve ser inferior às energias eletrônicas de molécula, para que não ocorra qualquer absorção da luz incidente.

No espalhamento Raman um fóton ao incidir sobre a molécula e ser absorvido, pode excitá-la a um estado cuja energia é muito maior que a energia do modo de vibração. Porém, esses estados excitados são muito instáveis e a molécula rapidamente cai para estados de menor energia. A molécula pode, por exemplo, voltar ao estado fundamental, re-emitindo um fóton, com a mesma energia do fóton incidente, o que, para todos os efeitos, implica em afirmar que o fóton incidente foi simplesmente espalhado, sem perder o volume de sua energia inicial. Tal processo é chamado de espalhamento Rayleigh. Entretanto, em alguns casos, a molécula não retorna ao estado fundamental. Depois de decair, ela fica no estado vibracional com parte da energia. Nesse caso, o fóton que é re-emitido em uma direção qualquer, terá sua energia diminuída. A molécula e sua vibração retiram energia do fóton, sendo esse um tipo de espalhamento Raman. No entanto, existe outra possibilidade. A molécula pode estar vibrando com uma determinada energia e quando o fóton incide sobre ela, pode levá-la a uma energia bem mais alta e desse estado a molécula decai, só que agora para o estado fundamental. No processo, um fóton de energia é emitido com maior energia. Portanto, o processo Raman pode produzir fóton com energia maior ou menor que a energia do fóton incidente.

Quando a energia do fóton diminui, gerando uma vibração da molécula, o processo é chamado de Stokes. No caso em que a energia do fóton aumenta, retirando energia de vibração da molécula, o processo é chamado de anti-Stokes. A ilustração desses processos pode ser observada na figura abaixo[31].

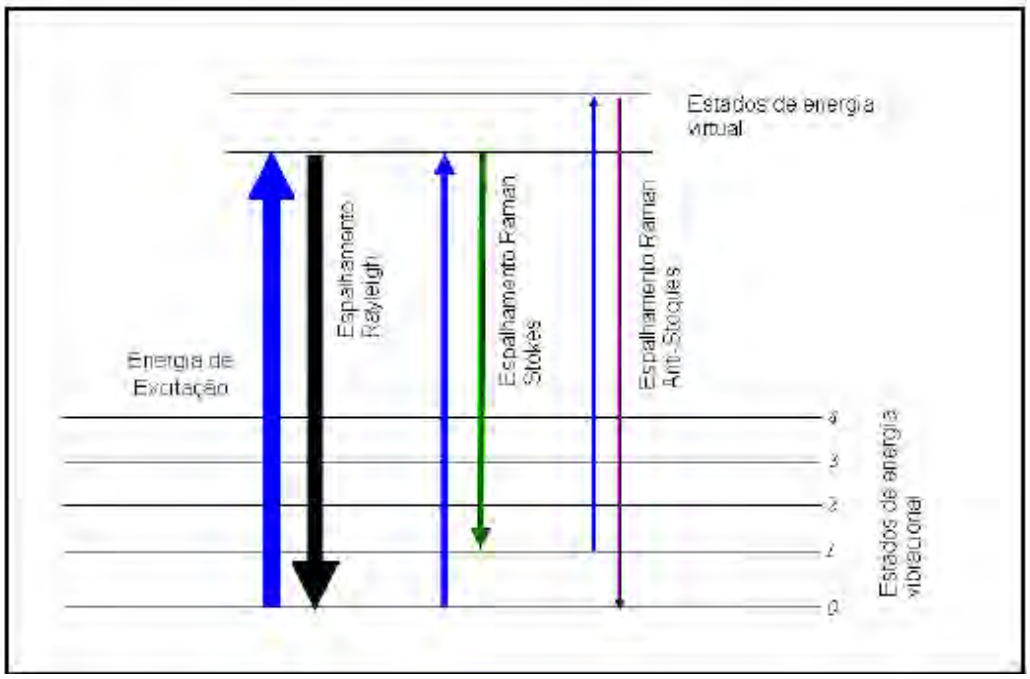

Figura 7: Processo de excitação e emissão para um material hipotético.

4.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Esta técnica permite avaliar o tamanho das partículas, e a morfologia dos pós.

Por meio da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), realizada em um equipamento Philips CM 200, operando a 200kv (UNESP–Q– Laboratório de Físico Química). Foram analisados se os pós sintetizados apresentaram tamanho de partícula em escala nanométrica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise Térmica

Para verificar a melhor temperatura e tempo de tratamento térmico necessários para a obtenção dos pós amorfos com baixo teor de matéria orgânica, realizou-se um estudo sistemático com os pós de CTpuro e CTSc1. O comportamento térmico esperado para as outras composições (0.25 e 0.5 % molar), é previsível a partir do dado da composição extrema (1%), Figuras 8, 9 e 11.

Observa-se que o processo de decomposição térmica e perda de massa dos compostos ocorrem em basicamente três etapas. A princípio ocorre a desidratação parcial dos compostos em uma faixa de temperatura entre 40 e 200 ^{0}C em que se observa uma perda de massa de aproximadamente 10 % em seguida a decomposição das cadeias carboxilas complexadas com metal e a combustão da cadeia polimérica, com eliminação de CO_2 e água. A terceira etapa está relacionada com a decomposição das carboxilas ligadas aos metais e eliminação do carbono remanescente com diferentes taxas de perda de massa.

Este comportamento pode ser notado também pelas curvas DSC (calorimetria exploratória diferencial), as quais evidenciam a decomposição da matéria orgânica. O CT puro apresenta próximo de 350°C um pico atribuído à eliminação de material orgânico residual. Em 450°C observa-se a ocorrência de uma decomposição exotérmica e uma maior perda de

massa. Nesta etapa, segundo DSC, ocorre o início do processo de cristalização da fase CT.

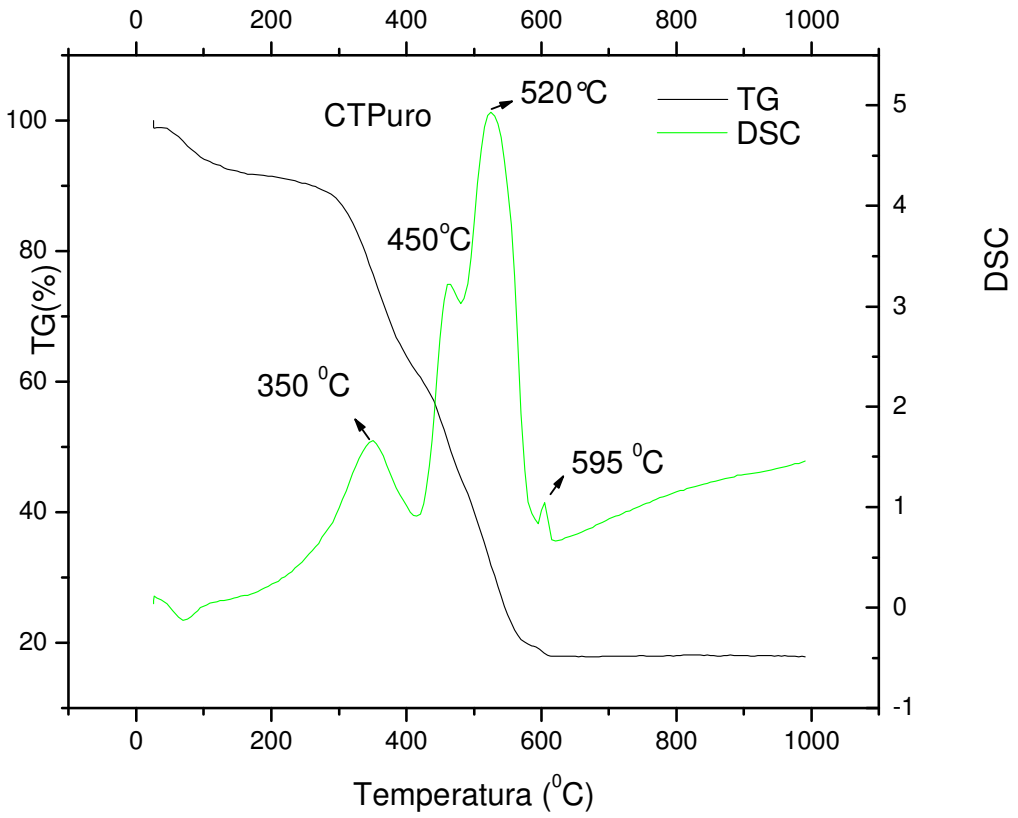

Figura 8: Análises Térmicas (TG/DSC) do CT Puro.

As curvas TG/DSC do CT dopado com escândio (CTSc) apresentam o mesmo comportamento, embora as decomposições exotérmicas estejam ocorrendo em temperaturas maiores que aquelas para o titanato de cálcio puro. Isso revela que as amostras dopadas com 1% molar de escândio são mais sensíveis ao tratamento térmico, Fenômeno observado somente para essa composição. Diante desse fato, procedeu-se a um tratamento térmico diferenciado visando a obtenção de pós amorfos com baixo teor de

matéria orgânica. Pesou-se uma quantidade da resina de CTSc1, colocou-se em cadinho de platina e iniciou-se o tratamento térmico em forno a partir de 350°C por diferentes tempos iniciando com 12 horas, e seguindo-se por até 100 horas com intervalos de 4 horas, a uma razão de aquecimento de 5°C/min. A cada fim do ciclo de tratamento térmico, procedeu-se a pesagem do resíduo e observação da coloração, que foi se tornando cada vez mais claro à medida que o tempo de exposição ao calor aumentava. Essa etapa também foi acompanhada por difração de raios X. Observou-se que a partir de 350°C/ 36 horas a perda de massa se manteve constante, conforme ilustra a Figura 10. O tempo de tratamento de 100 horas evidenciou uma amostra cristalina de colorações claras, típicas do CT cristalino. Após tratar as amostras nas condições iniciais e compará-las com as tratadas nessa condição, observou-se uma cristalização antecipada, face aos picos exotérmicos resultantes da curva DSC, conforme demonstrado nas Figuras 8 e 9.

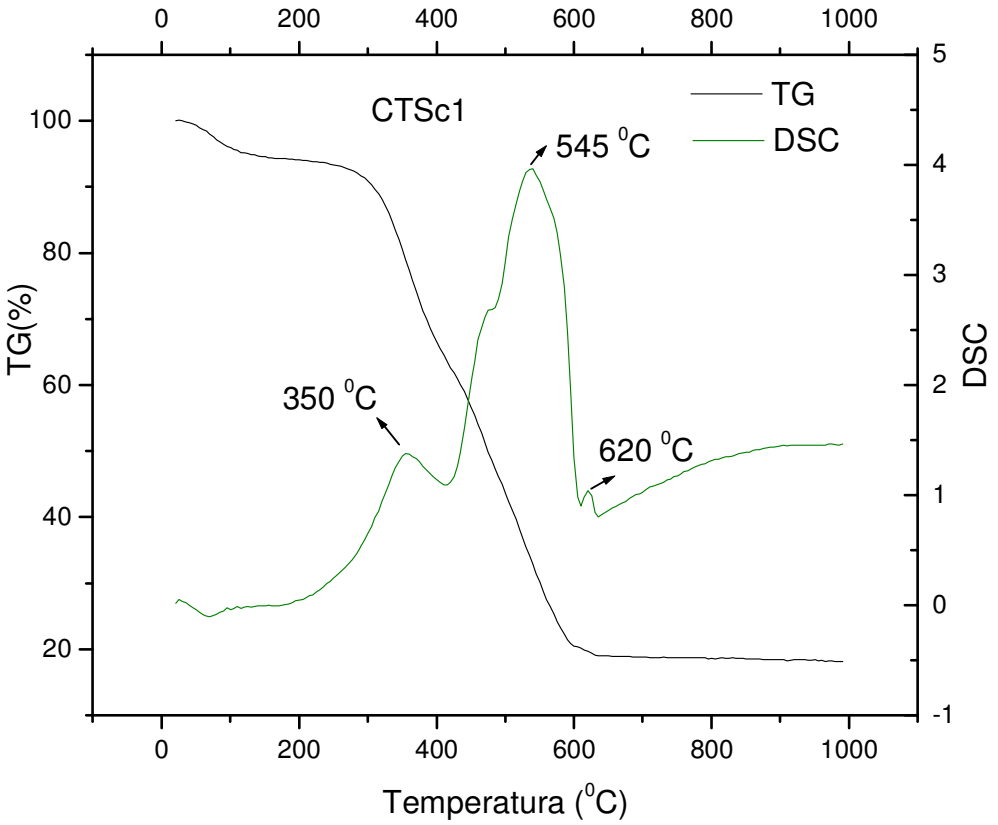

Figura 9: Análises Térmicas (TG/DSC) do CT dopado com 1% de escândio

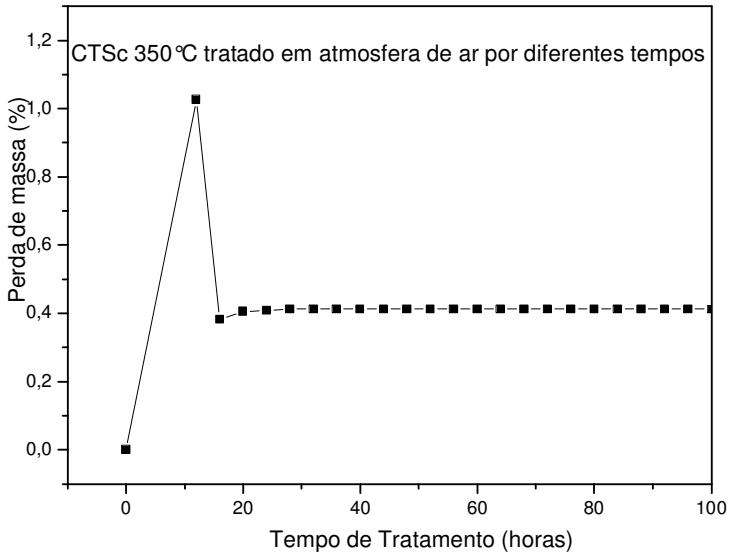

Figura 10: Avaliação da perda de massa do CTSc1 350°C calcinado por diferentes tempos

5.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infra Vermelho

A análise por espectroscopia na região do infravermelho tem por objetivo verificar a presença de material orgânico, principalmente carbonatos, que são formados durante a queima da resina polimérica. Nas Figuras 11 e 12 têm-se os espectros na região do infravermelho para os pós de Titanato de Cálcio (CT) puro e dopado, ortorrômbico, calcinados a 350/44 h, 350/100h e 750°C/2 horas. Nos espectros observam-se a presença de uma banda larga e intensa na região de 3300 a 3450 cm^{-1} característica do estiramento assimétrico da ligação O-H da água, que pode tratar-se de água absorvida na superfície das partículas após calcinação ou ainda água absorvida pelo KBr usado na preparação das amostras. Na região de 2900 a 2925 cm^{-1} observa-se o estiramento linear da ligação C-O do CO_2. Observa-se ainda a presença de uma banda larga e intensa na região de 1420 a 1450cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C-O do grupo carbonato $[CO_3]^{2-}$ nas amostras tratadas a 350°C/44 horas, temperatura esta em que o material apresenta-se ainda desordenado, conforme dados de difração de raios X. Em 1640cm^{-1} observam-se bandas características da deformação do grupo O-H para a água. As bandas menos intensas entre 871 e 1065 cm^{-1} caracterizam o estiramento da ligação C-C na amostra tratada a 350°C/44h. Na região compreendida entre 560 e 670 cm^{-1} são observadas as vibrações associadas com o estiramento metal-oxigenio (Ti-O), típica dos titanatos. A banda intensa observada em 561cm^{-1} refere-se à formação da fase perovisquita do $CaTiO_3$, confirmada com análises de difração de raios X.

Não foram observadas diferenças significativas nos espectros de IV para ambas composições analisadas.

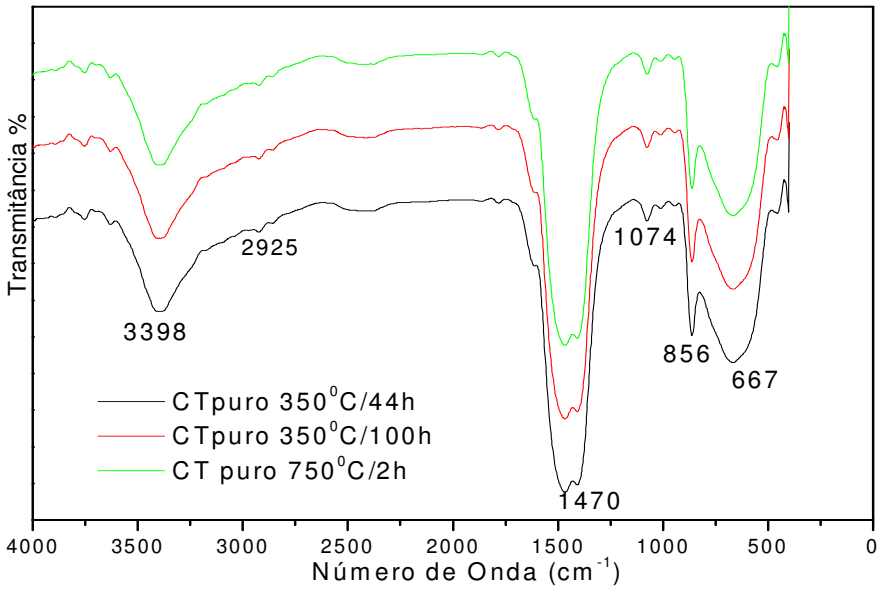

Figura 11: Espectros na região do IV para os pós de CTpuro calcinados a 350°/44h, 350/100h e 750°C/2h

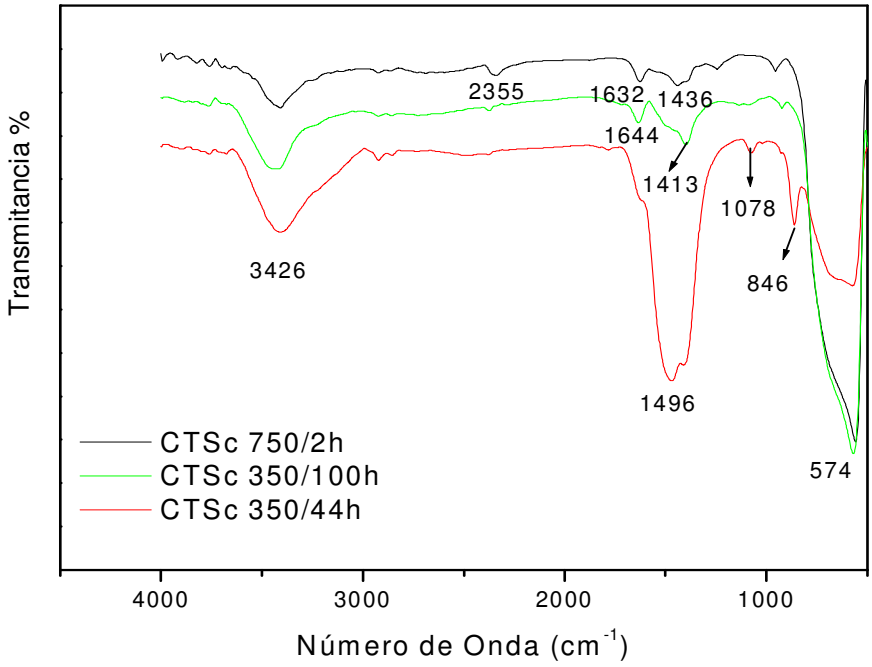

Figura 12: Espectros na região do IV para os pós de CT dopado com 1% de Sc^{3+} e calcinados a 350°C e 750°C.

5.3 DRX

Após o processo de decomposição térmica, feito em forno tipo mufla, para promover a eliminação dos reagentes orgânicos e a pirólise do polímero, sem, contudo, conduzi-lo "ainda" à cristalização, os pós foram tratados em diferentes tempos e temperaturas com o fim de se analisar por difração de raios X a evolução das fases formadas. Os resultados indicaram um alto grau de desordem a longo alcance quando tratadas por 350°C por até 60 horas. A partir de 60 horas observa-se a formação "ainda" de forma bem discreta dos picos característicos da fase perovisquita CT.

Os difratogramas dos pós tratados a 350°C/100h, 450, 550, 650 e 750°C/2h indicaram que o sistema é periódico, com a presença dos picos característicos da fase perovisquita, titanato de cálcio (CT), quando comparados com o padrão difratométrico (ficha 85 -101 do ICSD). Os demais apresentaram um padrão de material amorfo ou desordenado.

É importante ressaltar que no método dos precursores poliméricos, obtém-se na primeira fase, compostos organometálicos, que por sua vez reagindo com etileno glicol, formam uma estrutura polimérica. Após a polimerização do citrato de Ti e Ca com etileno glicol obteve-se o titanato de cálcio na fase cristalina pela calcinação do material orgânico presente na resina. No entanto, como já foi ressaltado e verificado por análise térmica, a partir de um tratamento térmico em baixa temperatura, qual seja, 350°C por

diferentes tempos, obtém-se pós cristalinos a partir de 350°C por 100 horas, com percentuais de fase desordenada.

Observou-se uma ordenação mais intensa ao se substituir o íon cálcio pelo escândio na matriz de CT, conforme Figura 13 e Tabela 4. Este íon tem um caráter mais covalente que o cálcio, logo o grau de mobilidade é menor, pois as ligações covalentes são direcionais e as iônicas radiais. Essa conclusão, também, é confirmada com a análise dos espectros de fotoluminescência que mostraram uma maior fotoluminescência nos sistemas desordenados.

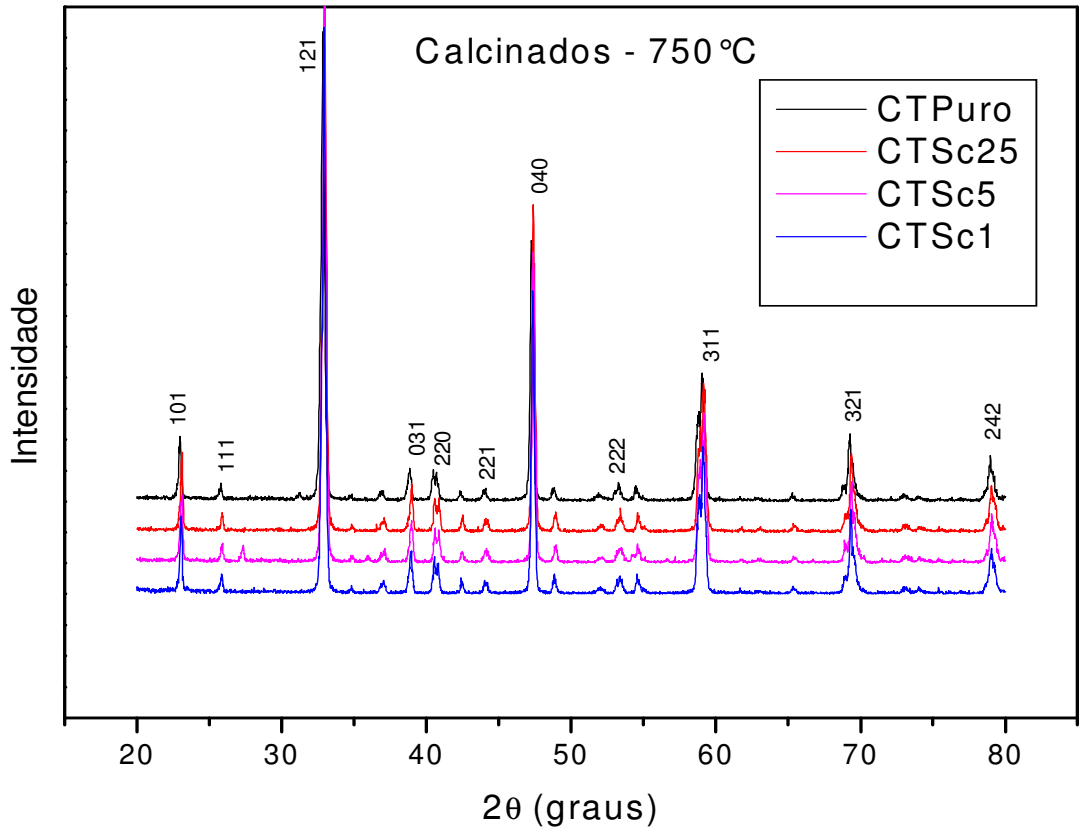

Figura 13: Difratograma de raios X dos pós de CTPuro e CTSc nas concentrações 0,25; 0,5 e1,0 mol %

Tabela 4 - Largura total a meia altura (FWHM °) dos Pós de CT puro e dopados com escândio nas concentrações 0,25; 0,5 e 1,0% mol .

CTPuro (^{0})	CTSc25 (^{0})	CTSc05 (^{0})	CTSc1 (^{0})
0,1374	0,2001	0,1964	0,1839
0,1384	0,2784	0,2813	0,2555
0,2756	0,3085	0,2973	0,2951
0,2471	0,2999	0,3114	0,2787
0,4177	0,4376	0,4227	0,4227
0,1880	0,2352	0,2308	0,2103
0,5078	0,5604	0,5434	0,5206
0,1864	0,2760	0,2377	0,2235
0,4519	0,5618	0,5228	0,4802
0,9731	1,0602	1,0456	0,9925
0,8430	1,0602	0,9000	0,9000

A formação da fase perovisquita, CT, foi observada praticamente para todas as composições analisadas. Para todas as composições foi observado um estreitamento das linhas de difração devido ao efeito de maior ordenação em conseqüência do tratamento térmico, para os pós tratados a partir de 350°C/72h até 750°C/2h. Com isto pode-se concluir que o tratamento térmico é o fator predominante no estudo desse sistema (Tabela 4).

A evolução térmica da fase perovisquita, CT, pode ser vista nas Figuras 14 e 15. Observa-se que na temperatura de 350°C/44h, visualiza-se a presença dos picos de difração em baixa intensidade relativa. No entanto, a fase

desejada apresenta-se totalmente formada a 350°C/100h. De maneira geral, os compostos puros e dopados são monofásicos e cristalizam-se na estrutura distorcida ortorrombicamente, com grupo de simetria Pbnm.

Deve-se ressaltar mais uma vez, que o método químico empregado na preparação desses compostos promove a obtenção de uma solução homogênea e estequiometrica com relação aos métodos tradicionais.

Shan Qin et al [31] preparou compostos $Ca_{1-x}SrTiO_3$ ($0<x<1$) e relatou que devido à diferença de aproximadamente 17% no raio iônico do Ca^{2+} e do Sr^{2+}, distorções locais ocorrem devido à substituição do Sr pelo Ca. As distâncias C(Sr)-O, as alterações nos ângulos e também os parâmetros de rede destes compostos foram calculados por refinamento Rietveld, verificando que estes mudam sistematicamente com a composição. As transições de fase são do tipo ortorrômbica (Pbnm) para tetragonal (I4/mcm) e tetragonal (I4mcm) para cúbica (Pm3m) em função da concentração de Sr, e estas transições também são acompanhadas por rotações do octaedro TiO_6 e variação do tamanho da cela unitária.

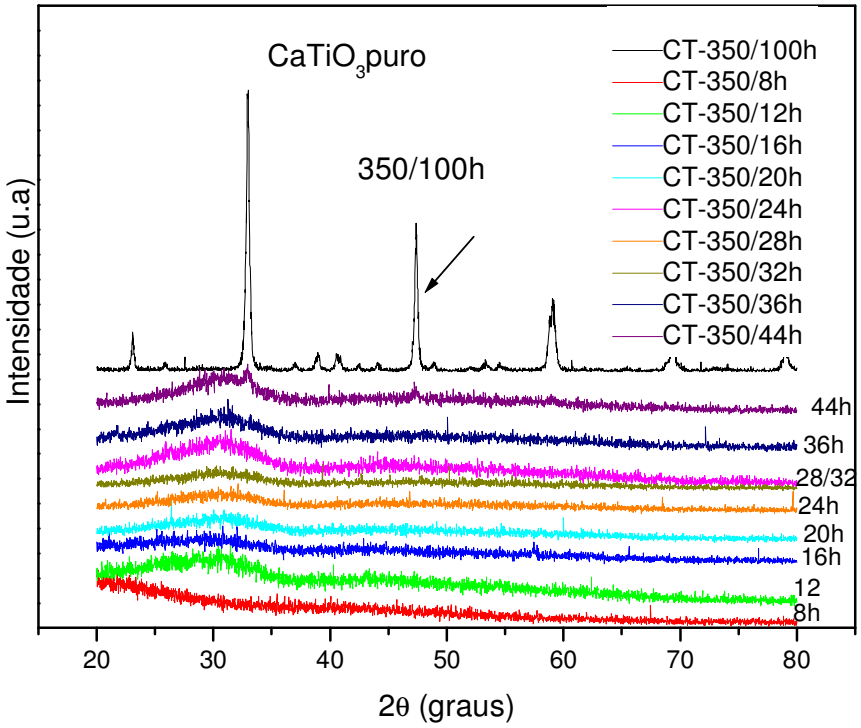

Figura 14: DRX dos pós de CT puro tratados por 350°C por diferentes tempos

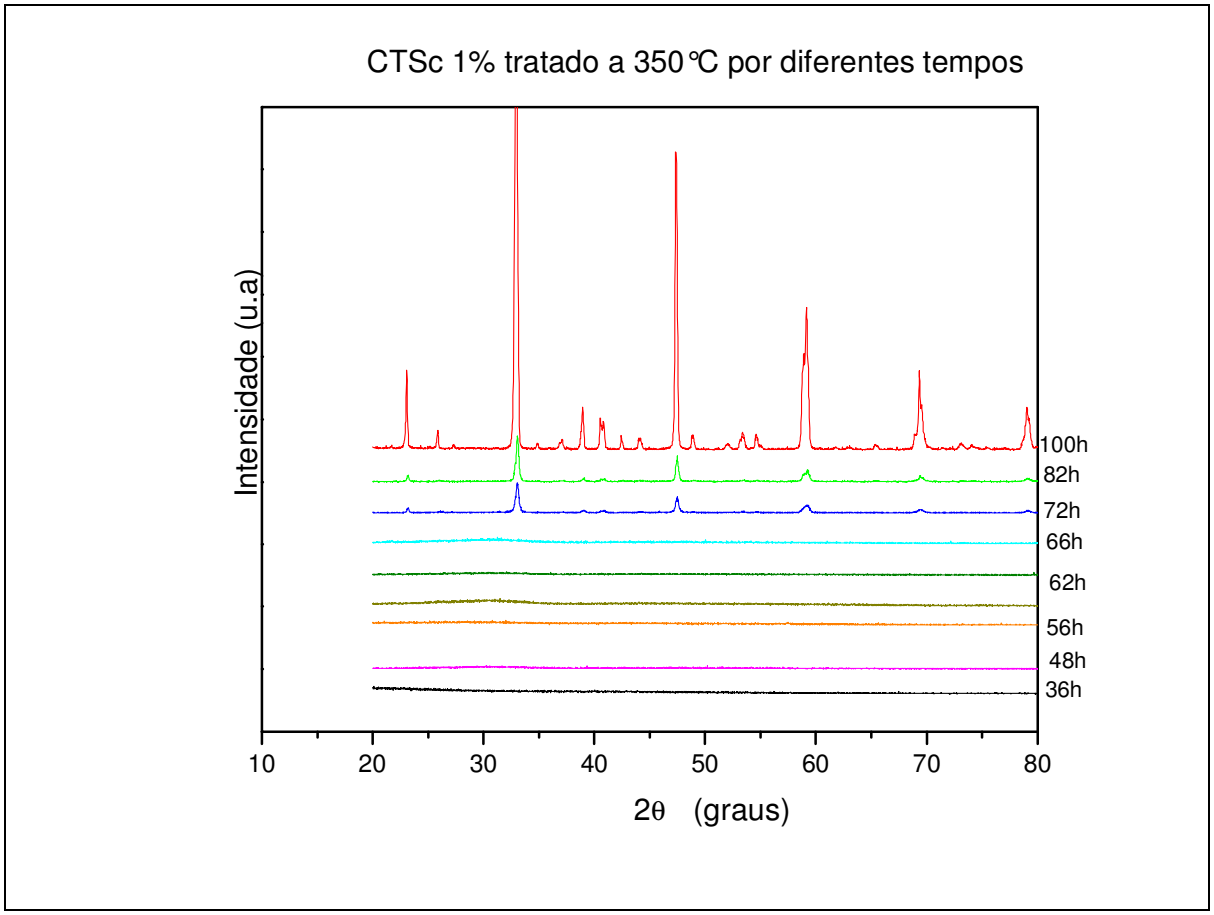

Figura 15: DRX dos pós de CT dopado tratados em baixa temperatura (350°C) por diferentes tempos

5.4 Refinamento pelo Método de Rietveld

O refinamento estrutural utilizando o método de Rietveld foi realizado para o pó puro e dopado com Sc nas concentrações 0,25; 0,5 e 1,0% mol, após tratamento térmico a 750°C por duas horas. As Figuras 16, 17, 18, 19 e 21 apresentam os difratogramas obtidos no refinamento pelo método de Rietveld para o CT puro e dopado.

Os índices de refinamento (fatores R), observados nas Tabelas 5 e 6 predizem a confiabilidade dos resultados de refinamento pelo método de Rietveld. Neste caso, são apresentados os índices R_p (perfil), R_{wp} (perfil ponderado), R_{exp} (perfil esperado), χ^2 (qualidade do refinamento), Dwd (estatística de Durbin-Watson e dá o grau de correlação serial entre pontos consecutivos no difratograma). Existe correlação serial quando o valor de Dwd está fora da faixa fornecida ao final da Tabela 6. Se existe correlação serial, então os desvios-padrão obtidos nos refinamentos são pequenos e não representam a repetibilidade do experimento, ou seja, o desvio padrão está subestimado. No refinamento, foram obtidos desvios padrão pequenos, que não representam o erro real das medidas.

Os pós tratados a 750°C foram analisadas pelo método de Rietveld, com o intuito de investigar a influência do Sc na matriz de CT. Partiu-se do pressuposto de que o íon Sc^{3+} substituísse o Ca^{2+}. As qualidades dos ajustes foram estimadas por meio dos parâmetros de confiabilidade R_{wp} e S os quais estão dentro da margem esperada.

Na tabela 5 são listados os parâmetros estruturais calculados para o CTpuro e dopado nas concentrações 0.25;0.5; e 1.0 mol %. Nela pode-se observar a variação dos parâmetros de rede *a* e *c* com o aumento da concentração de Sc.

Com a substituição do Sc pelo Ca no sítio A da estrutura, verifica-se um decréscimo dos parâmetros de rede a, b e c, o que leva a uma redução no

volume da cela unitária. Isto ocorre com freqüência nos casos de soluções sólidas; a cela unitária sofre uma contração ou uma expansão com a mudança na composição. Uma hipótese para explicar este comportamento na redução do volume da cela unitária pode ser atribuído à diferença na densidade eletrônica dos íons Ca^{2+} e Sc^{3+}. O íon Cálcio é mais iônico que o íon escândio. Por outro lado, na substituição do Cálcio pelo Escândio, há a formação de vacância de cálcio, Ca^{2+} (VCa) de acordo com a equação:

$$Sc_2O_3 \longrightarrow 2Sc^{\bullet} + V''_{Ca} + 3O_x^o$$

Estas vacâncias podem distorcer a rede e proporcionar uma redução no volume da cela unitária. Outra hipótese corresponde ao aumento do grau de empacotamento atômico provocado pelas rotações geradas entre os octaedros, o que também provoca uma redução no volume da cela unitária. Outra hipótese, é que ambos os efeitos estejam ocorrendo sinergicamente, ou seja, há uma redução no comprimento da ligação entre os átomos de Ti-O e Ca-O, acompanhado da mudança nos ângulos formados entre os octaedros. Nas Figuras 22 a 26, há uma representação esquemática para simetria ortorrômbica dos octaedros formados pelos oxigênios coordenados vistos na direção dos eixos a e b. Nas Tabelas 7 e 8 são apresentados os valores calculados de comprimento e ângulo de ligação para as estruturas ortorrômbicas obtidas a partir das posições atômicas fornecidas pelo refinamento para cada composição.

A partir dos valores indicados nessas tabelas, pode-se observar que tantos os valores de comprimento de ligação dos átomos, quanto os ângulos entre os octaedros, diminui com o aumento da concentração Sc. Portanto, a hipótese se mostra adequada para explicar a redução no volume da cela unitária.

Pode-se inferir dessa relação Ti/O e Ca/O que o Titânio é o átomo que forma as ligações covalentes, logo é aquele que dá força, rigidez à estrutura, ao passo que o cálcio é o modificador, o que tem uma certa mobilidade. Logo ao se introduzir na rede do CT os átomos de escândio, a probabilidade desse interagir com o cálcio é mais viável que com o Titânio, que entra na rede e forma as ligações mais fortes. O Titânio pode coordenar-se a quatro, cinco ou seis átomos de oxigênios.

Para se estabelecer uma base de comparação, primeiramente analisou-se a amostra não dopada, conforme ilustrado na Figura 16. Essa apresentou somente a fase característica da perovisquita de titanato de cálcio, ortorrômbica, grupo espacial, Pbnm, identificada através da ficha 85-101 (ICSD – 2005). O mesmo foi observado para as amostras dopadas com Sc nas concentrações 0,25; 0,50 e 1,0 % molar calcinadas a 750°C/2h e 350°C/82h.

Considerando os dados de saída, após o refinamento do Programa GSAS, gerou-se por meio do programa Diamond, a distorção nos poliedros, com o fim de analisar a influência dos oxigênios ligados ao Titânio e Cálcio.

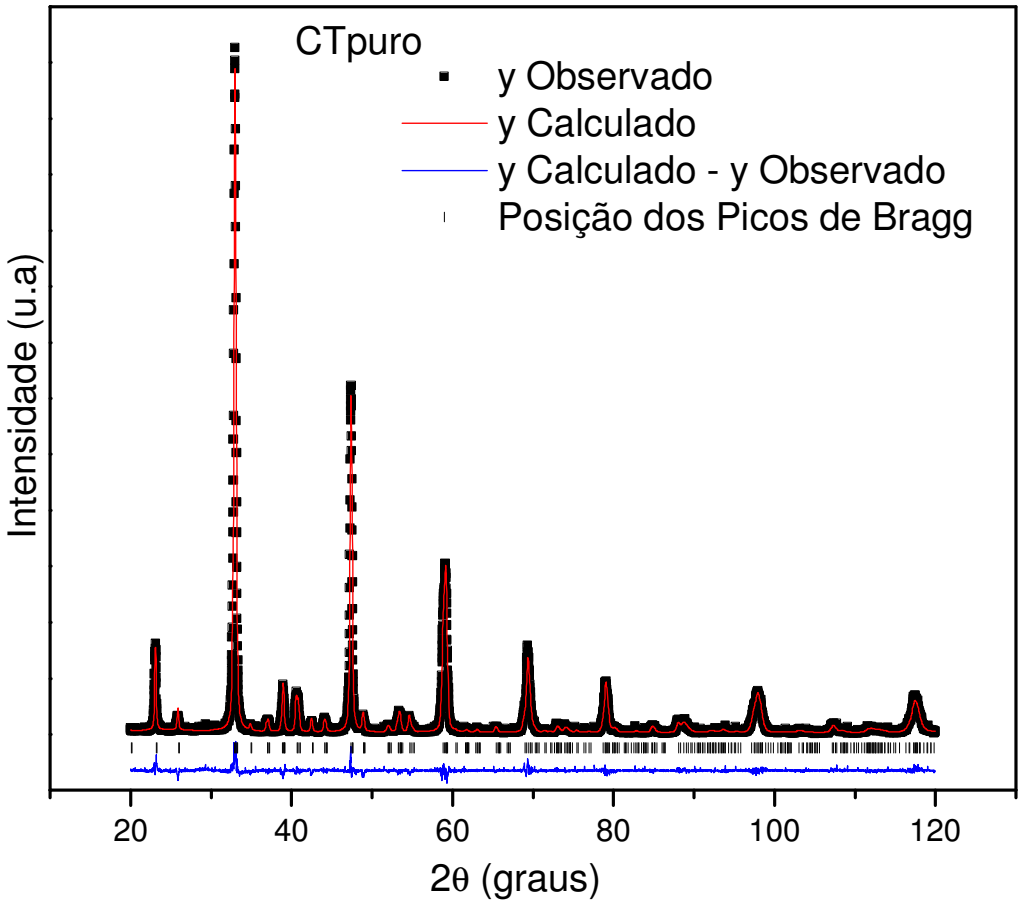

Figura 16: Refinamento Rietveld para o CT puro

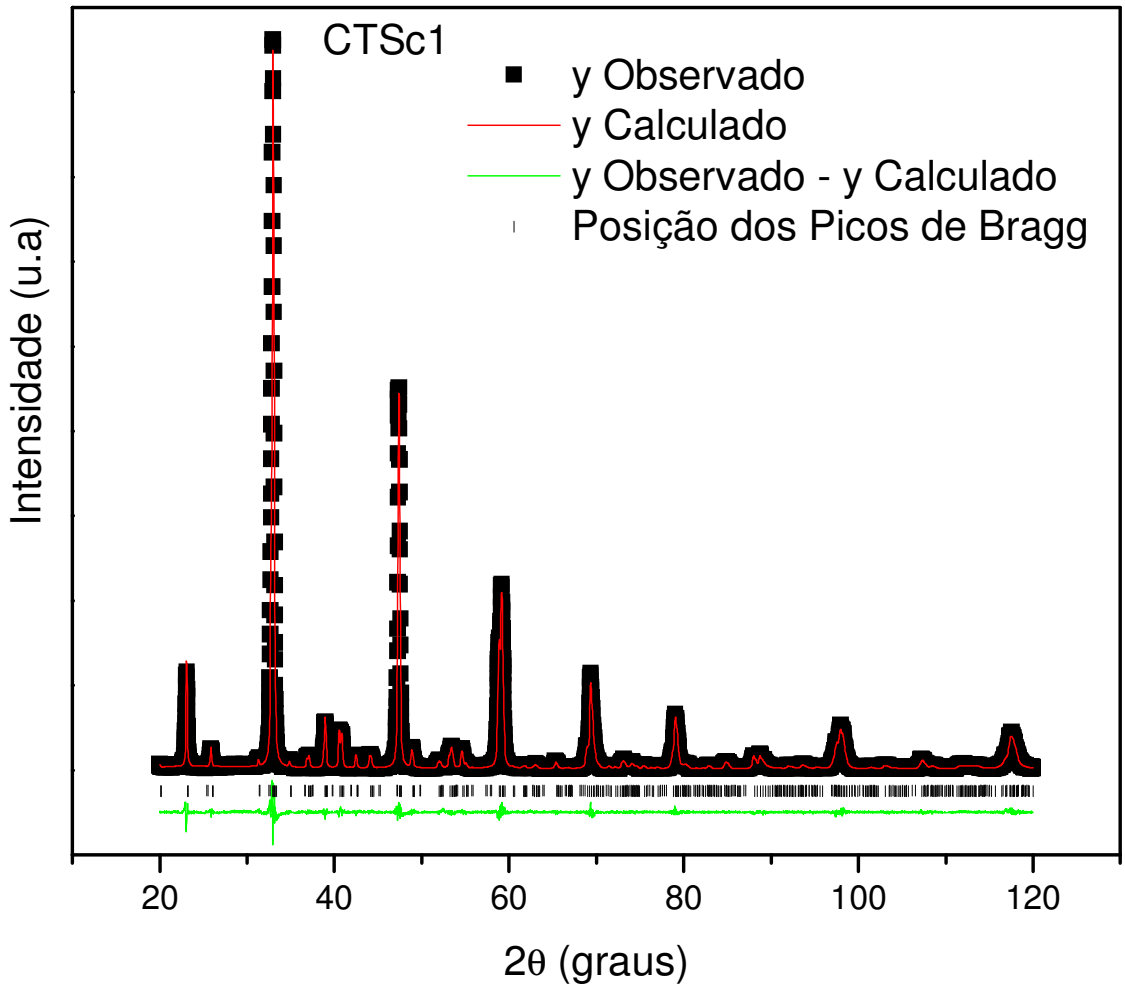

Figura 17: Refinamento Rietveld para o CTSc1

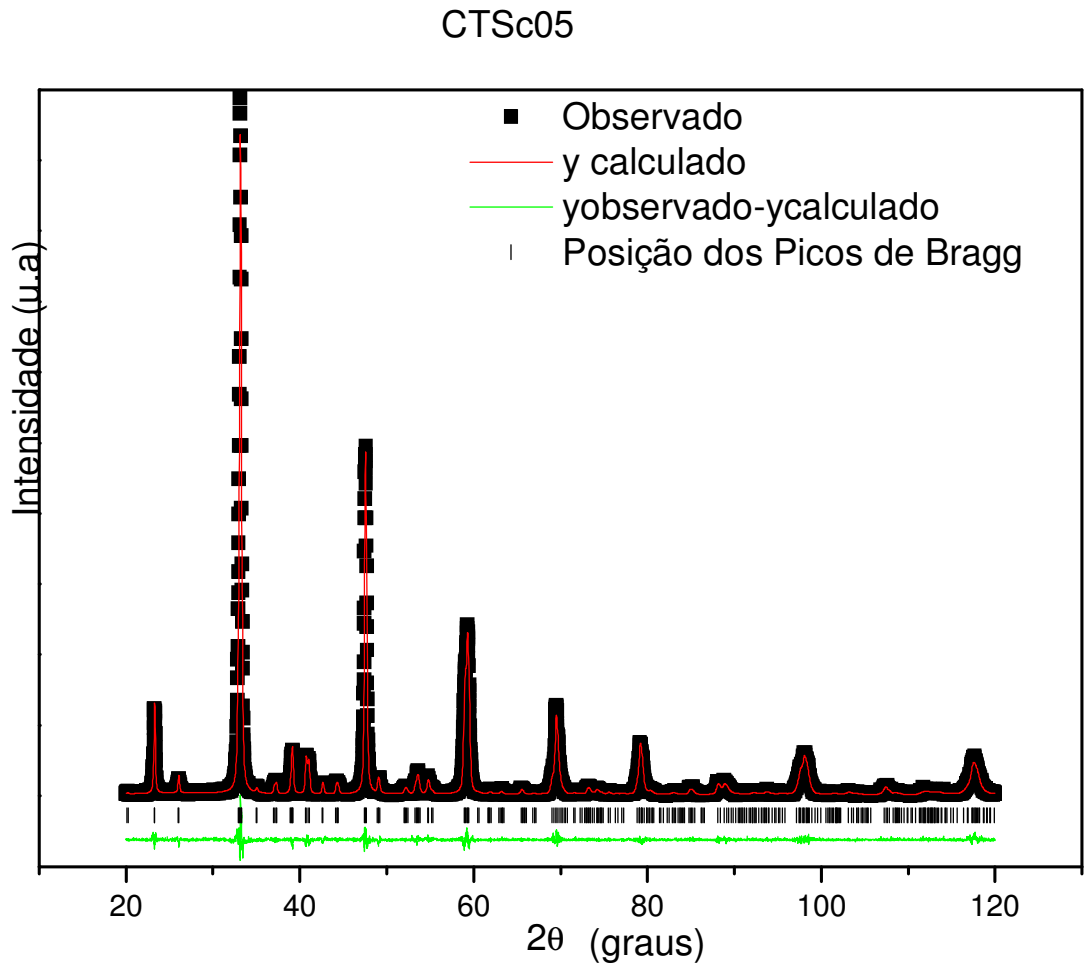

Figura 18: Refinamento Rietveld para o CT Sc05 tratado a 750°C por 2 horas.

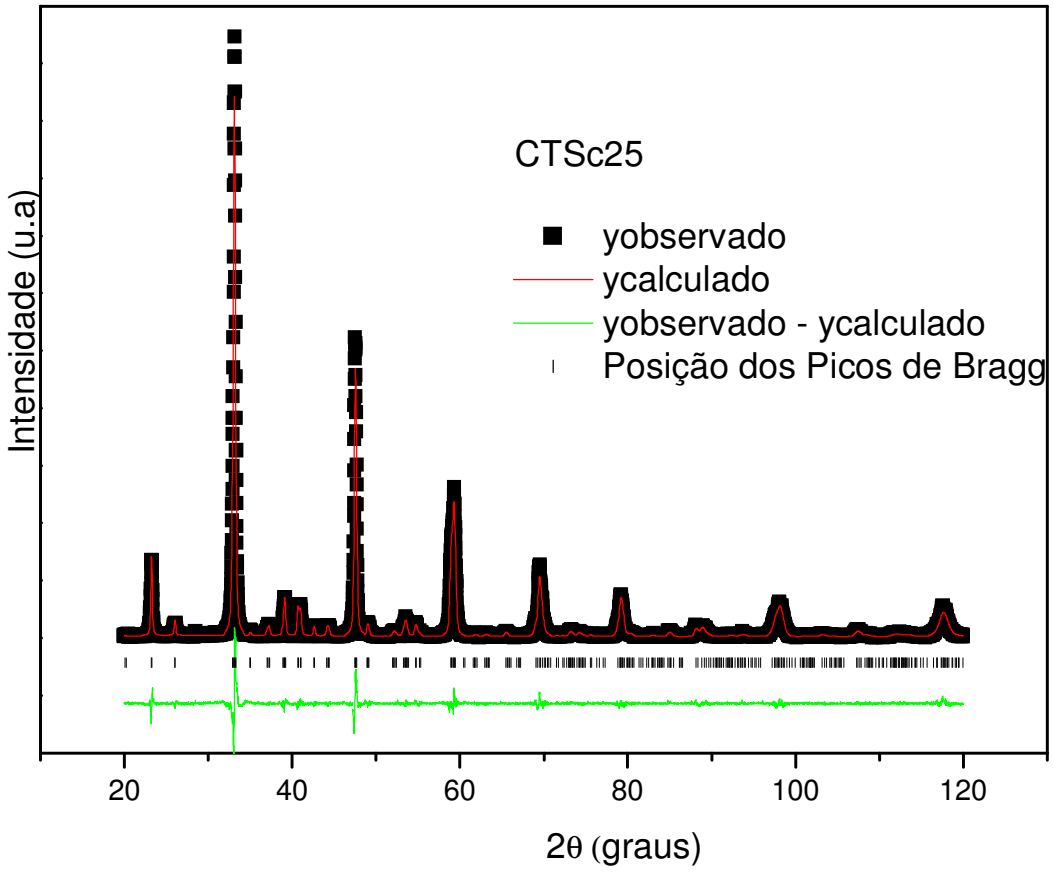

Figura 19: Refinamento Rietveld para o CT Sc25

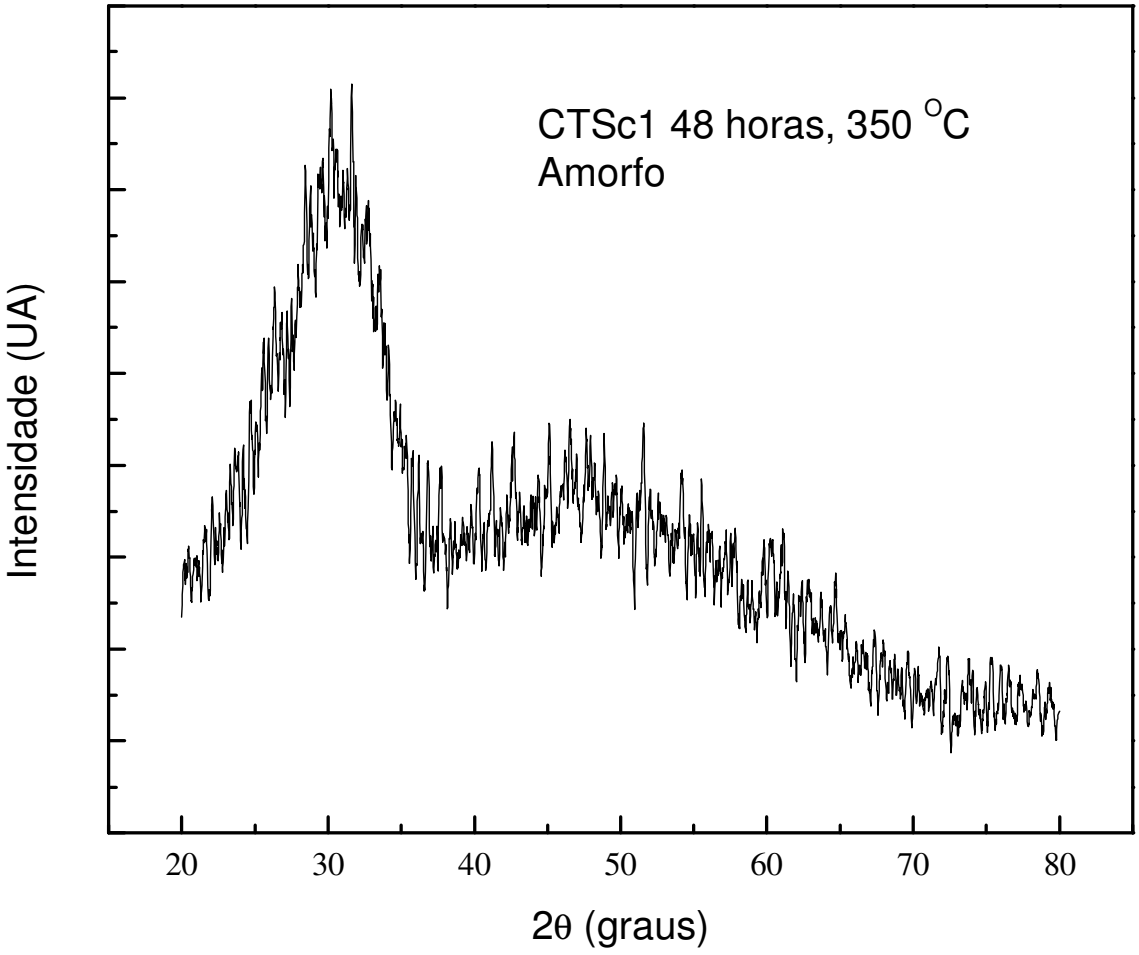

Figura 20: Difratograma do CT Sc1 calcinado a 350°C por 48 horas. O material é amorfo.

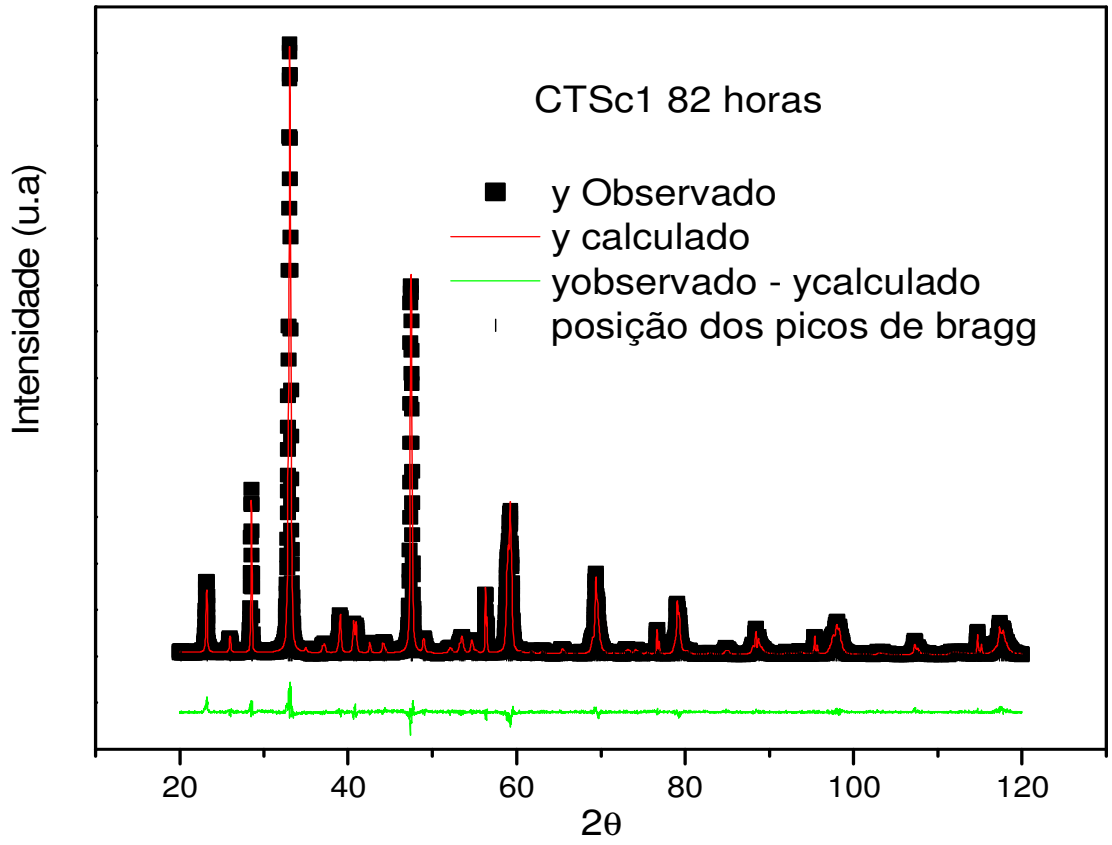

Figura 21: Refinamento Rietveld para o CTSc1- 82h

Tabela 5 - Resultados quantitativos dos refinamentos estruturais pelo método de Rietveld para o CTSc48 e CTSc82

CT 750°C/2h Space Group Pbnm	Parâmetros de rede (Å)	Índices de refinamento %	Tamanho de Cristalito (nm)	Microdeformação
CTSc82	a = 5.3863 b = 5.4397 c = 7.6459 V(Å³)= 224.02	Rwp = 12.04 Rexp =9.47 Dwd*=1.928 S= 1.27	Ppar= 343.42 Pper= 541.228	Δ (100)= 0.34 Δ (010)=0.34 Δ (001)= 0.36

Tabela 6 - Resultados quantitativos dos refinamentos estruturais pelo método de Rietveld para o $CaTiO_3$ puro e dopado Sc

CT 750°C/2h Space Group Pbnm	Parâmetros de rede (Å)	Índices de refinamento %	Tamanho de Cristalito (nm)	Microdeformação
CT puro	a = 5.3881 b = 5.4387 c = 7.6457 V(Å^3)=224.05	Rwp = 12.54 Rexp =9.90 Dwd*=1.481 R(F^2) =3.8 S = 1.26	Ppar= 95.24 Pper= 84.04	Δ (100)=0.32 Δ (010)=0.33 Δ (001)=0.12
CTSc1	a = 5.3844 b = 5.4374 c = 7.6424 V(Å^3)= 223.75	Rwp = 11.47 Rexp =8.99 Dwd*=1.353 R(F^2) =2.4 S= 1.27	Ppar= 136.21 Pper= 153.58	Δ (100)= 0.17 Δ (010)= 0.16 Δ (001)= 0.18
CTSc05	a = 5.3863 b = 5.4388 c = 7.6434 V(Å^3)=223.90	Rwp = 13.12 Rexp =8.44 Dwd*=1.697 R(F^2) =3.36 S= 1.13	Ppar=102.255 Pper=104.292	Δ (100)= 0.32 Δ (010)= 0.25 Δ (001)= 0.22
CTSc25	a = 5.3856 b = 5.44108 c = 7.6444 V(Å^3)= 224.00	Rwp = 13.23 Rexp =8.45 Dwd*=1.926 R(F^2) =3.37 S= 1.17	Ppar= 119.542 Pper= 136.036	Δ (100)= 0.30 Δ (010)=0.24 Δ (001)= 0.21

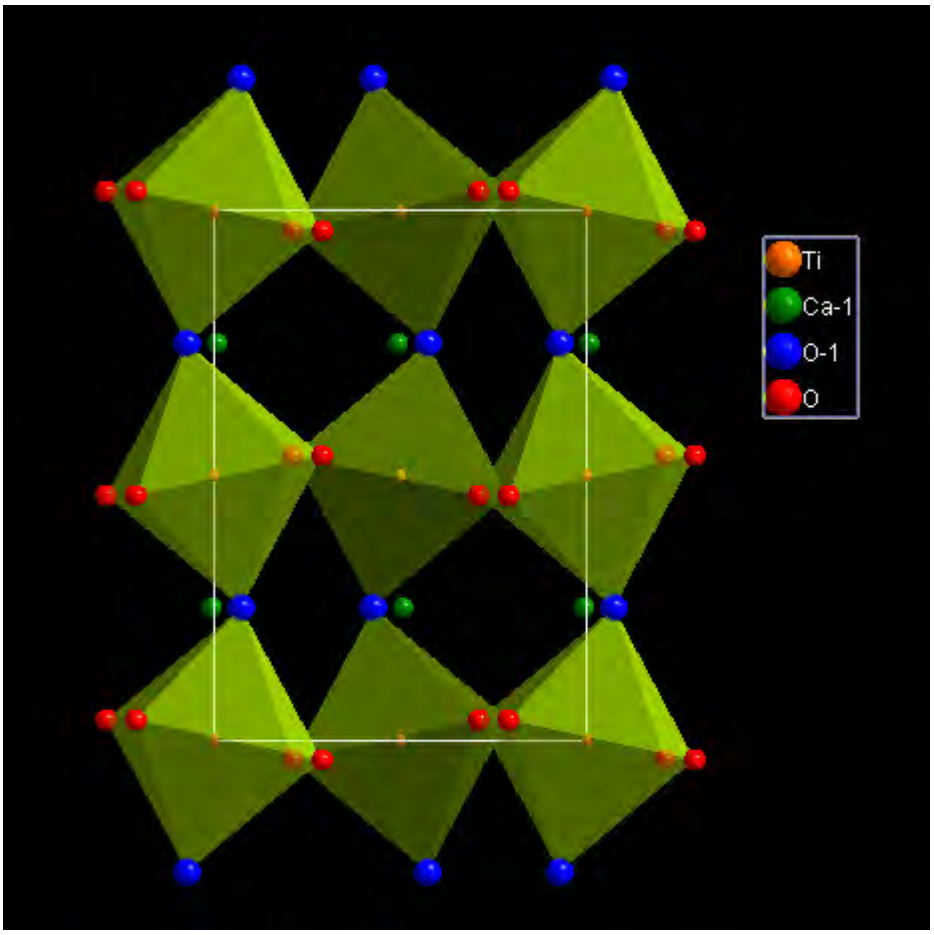

Figura 22: Representação da cela unitária para a simetria ortorrômbica do CT puro vista na direção do eixo a.

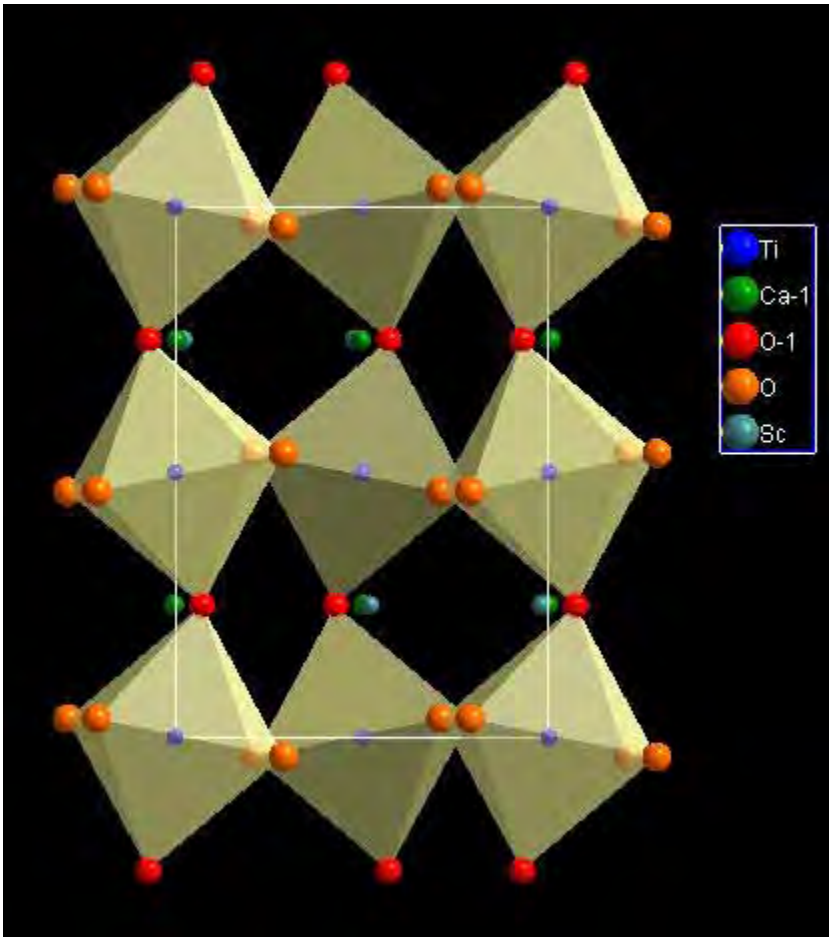

Figura 23: Representação da cela unitária para a simetria ortorrômbica do CTSc25 na direção do eixo a.

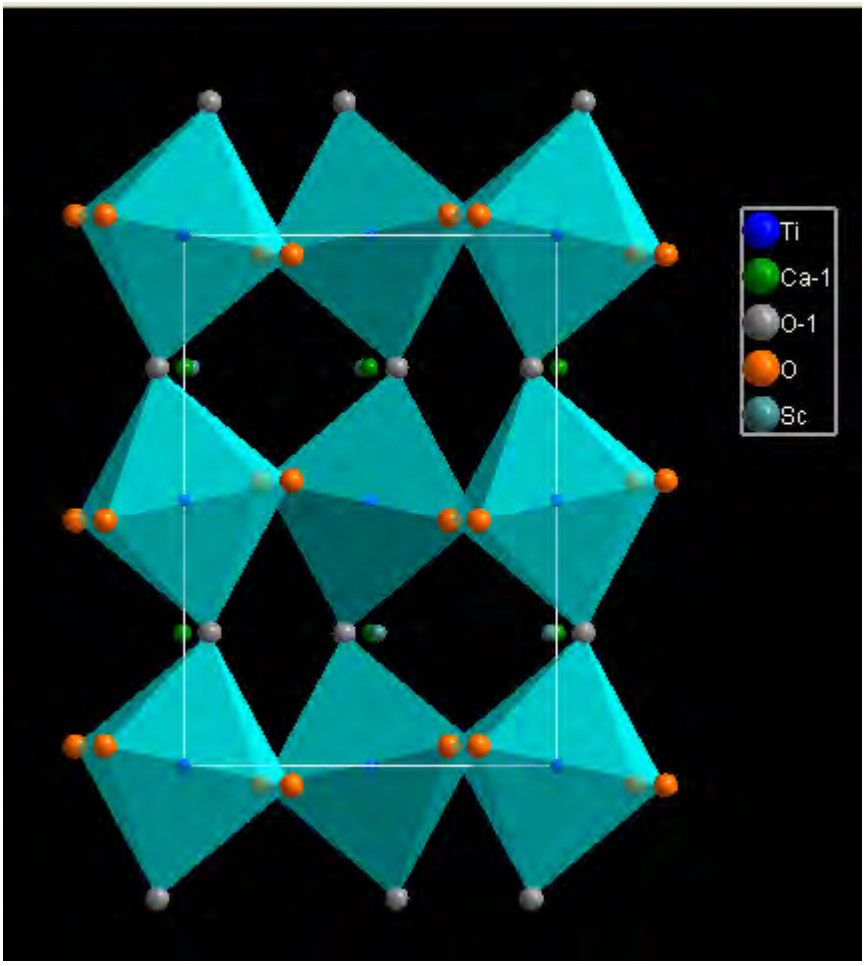

Figura 24: Representação da cela unitária para a simetria ortorrômbica do CTSc1 na direção do eixo a.

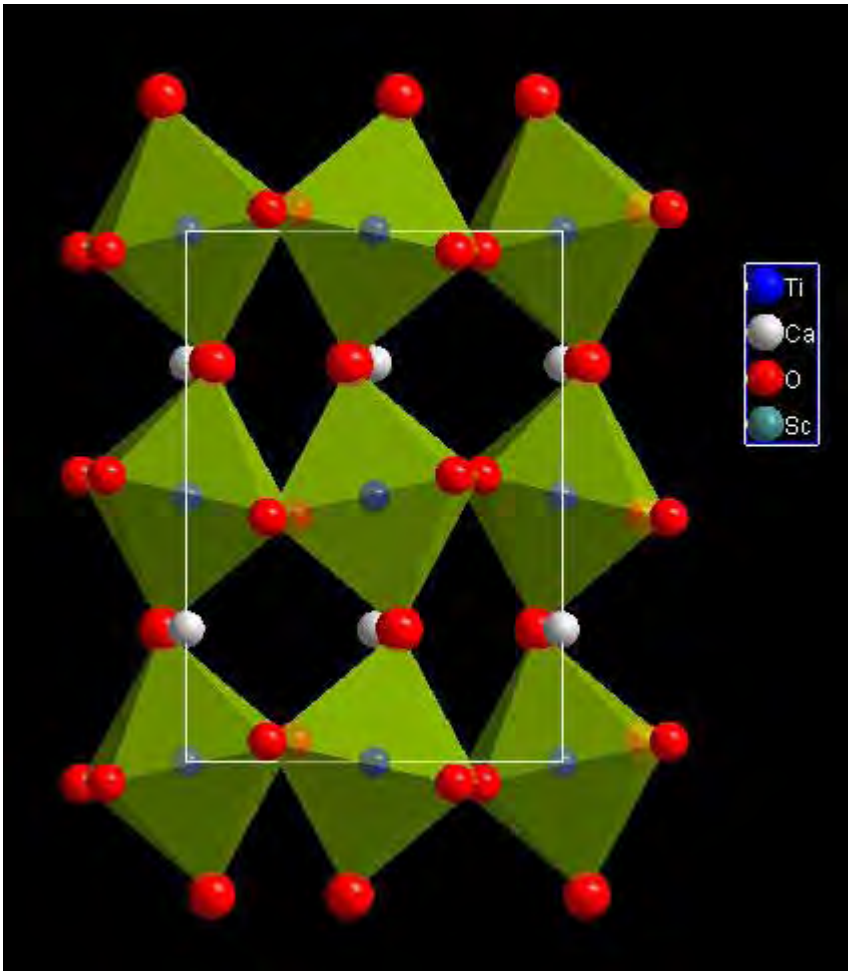

Figura 25: Representação da cela unitária para a simetria ortorrômbica do CTSc48 na direção do eixo a.

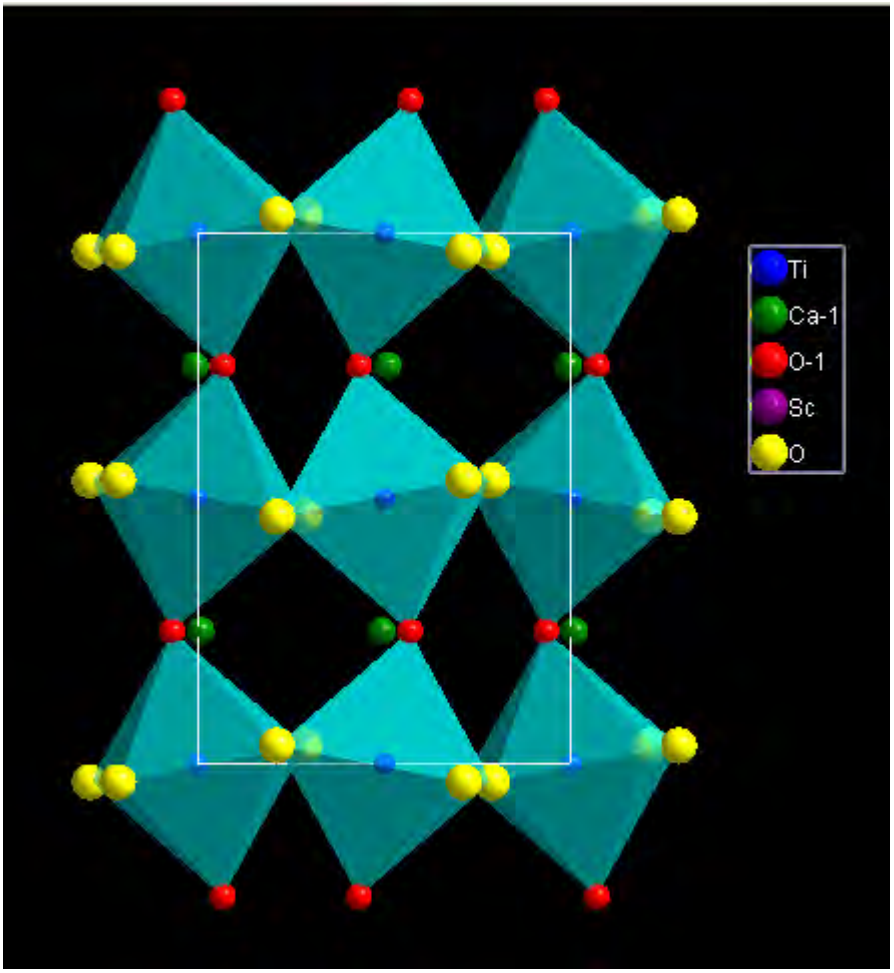

Figura 26: Representação da cela unitária para a simetria ortorrômbica do na CTSc 82 direção do eixo a.

Tabela 7 - Parâmetros geométricos obtidos para o CT puro

Ligação	CTPuro (Å)
Ti –O1	1,9532
Ti – O2	1,9583
Ti – O1	1,9596
Ca – O1	2,3586
Ca – O2	2,3761
Ca – O1	2,4665
O1 – Ti1	1,9532
O1-Ca1	2,3586
O1-Ca1	2,4665
O2-Ti1	1,9583
O2-Ti1	1,9596
O2-Ca1	2,3761

Tabela 8 - Parâmetros Geométricos obtidos para o CT Dopado

Ligação	CTSc25 (Å)	CTSc 05 (Å)	CTSc1-48horas (Å)	CTSc1-82horas (Å)
Ti-O1	1,9491	1,9475	1,9494	1,9390
Ti-O2	1,9562	1,9503	1,9537	1,9482
Ti-O2	1,9588	1,9691	1,9636	1,9711
Ca1-Sc5-O2	0,1637	2,3577	2,3454	2,3838
Ca1-Sc-O1	2,3501	2,3677	2,3944	2,3843
Ca1-Sc5-O2	2,3773	2,4833	2,4478	2,4781
O1-Ti1	1,9491	1,9475	1,9494	1,9482
O1-Ca1-Sc5	2,3501	2,3677	2,3454	2,3843
O1-Ca1Sc-5	2,3912	2,4833	2,4478	2,4781
O2-Ti1	2,4581	1,9503	1,9537	1,9390
O2-Ti1	1,9562	1,9691	1,9636	1,9711
O2-Ca1-Sc5	1,9588	2,3577	2,3944	2,3838

5.5 Espectroscopia Raman

Para que fosse possível avaliasse os modos vibracionais presentes no Ct puro e dopados e confirmar as ocupações de cada átomo na estrutura cristalina realizou-se análise Raman e observou-se a presença de Ti^{+4} em sítios octaédricos.

Os espectros foram observados com base no grupo espacial $C_{2v}{}^{14}$. A teoria de grupo prediz que para este grupo espacial há 24 modos vibracionais com representação irredutível:

$$\Gamma_{(2h}{}^{16}) = 8A_u + 10B_{1v} + 8B_{2v} + 10B_{3u} + 7Ag_{(R)} + 5\ B_{1g(R)} + 7\ B_{2g\ (R)} + 5\ B_{3g\ (R)}$$

Nem todos os modos ativos Raman foram observados, devido a muitos fatores, dentre os quais podemos citar a baixa polarização de alguns modos ou mesmo a sobreposição de bandas.

A espectroscopia Raman é uma fonte de informação útil no tocante à composição, à estrutura e a estabilidade dos compostos de coordenação. Por isso o efeito Raman foi observado em função das concentrações e do tratamento térmico. Dos 24 modos ativos somente 9 estão ativos no Raman, sendo 8 modos internos (dentro do grupo $[TiO_3]^{2-}$) e 1 modo externo (correspondem as interações entre os átomos de Ca e o grupo $[TiO_3]^{2-}$ como unidades rígidas. A 450°, 550°, 650°C é possível notar picos largos de baixa intensidade, relacionados aos modos vibracionais internos e indícios dos modos externos. A 750°C a intensidade dos picos é alta e indica uma maior ordenação do composto. No entanto a ausência e sobreposição de outros modos vibracionais, podem sugerir que o material apresenta uma pequena desordem estrutural (Figuras 27 a 31).

A banda em 635cm^{-1} é atribuída à vibração do estiramento simétrico da ligação Ti-O e as bandas em 493 e 467 cm^{-1} aos modos torsionais. À banda na região 183-336 são atribuídas as ligações O-Ti-O. Constata-se que com o aumento da temperatura, o sistema torna-se mais ordenado, como pode ser observado pelos menores valores de FWHM e na temperatura de 750°C observa-se o modo vibracional característico do escândio em sítio octaédrico (Tabela 9).

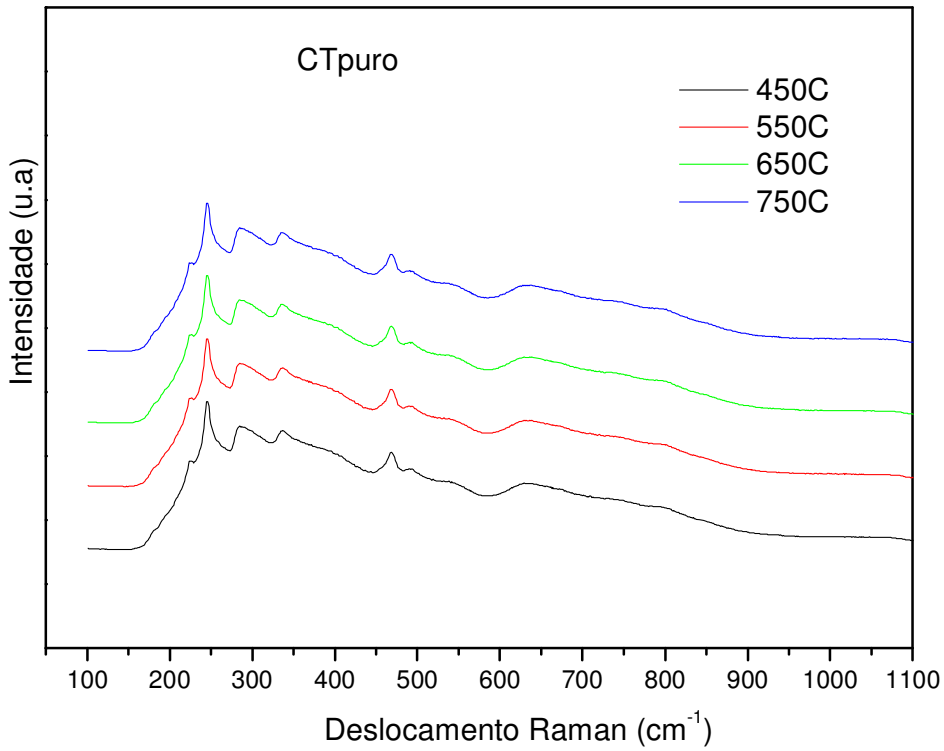

Figura 27: Espectroscopia Raman do pó de CT puro tratado termicamente a diferentes temperaturas por 2h

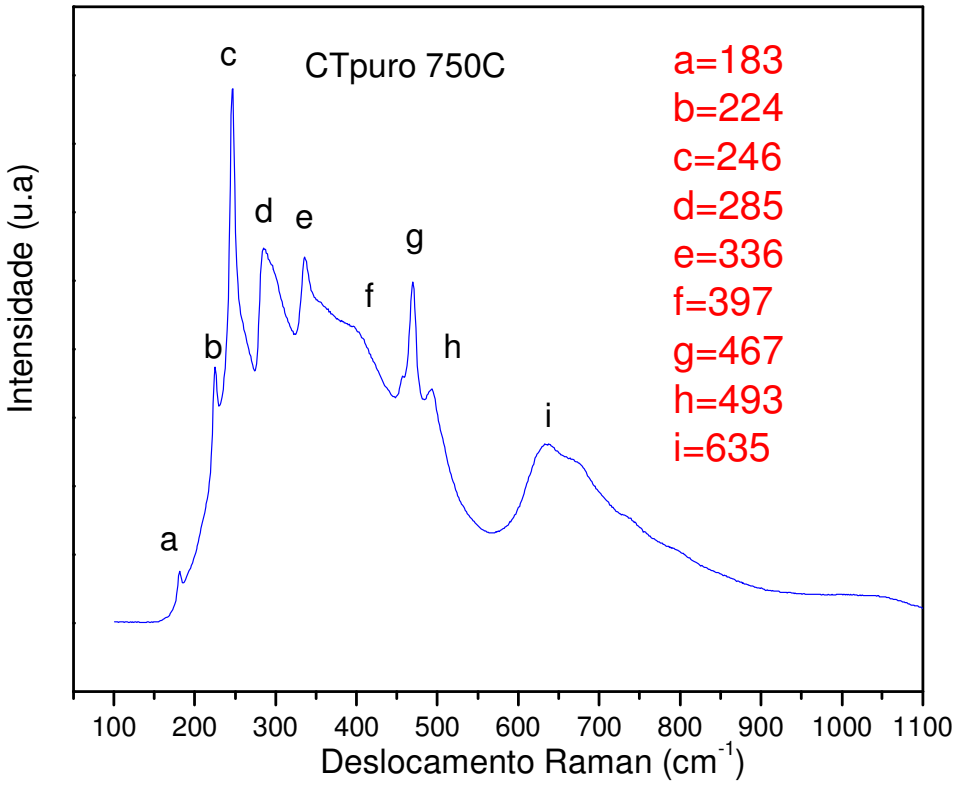

Figura 28: Espectroscopia Raman do pó de CT puro tratado termicamente a 750° C/ 2h

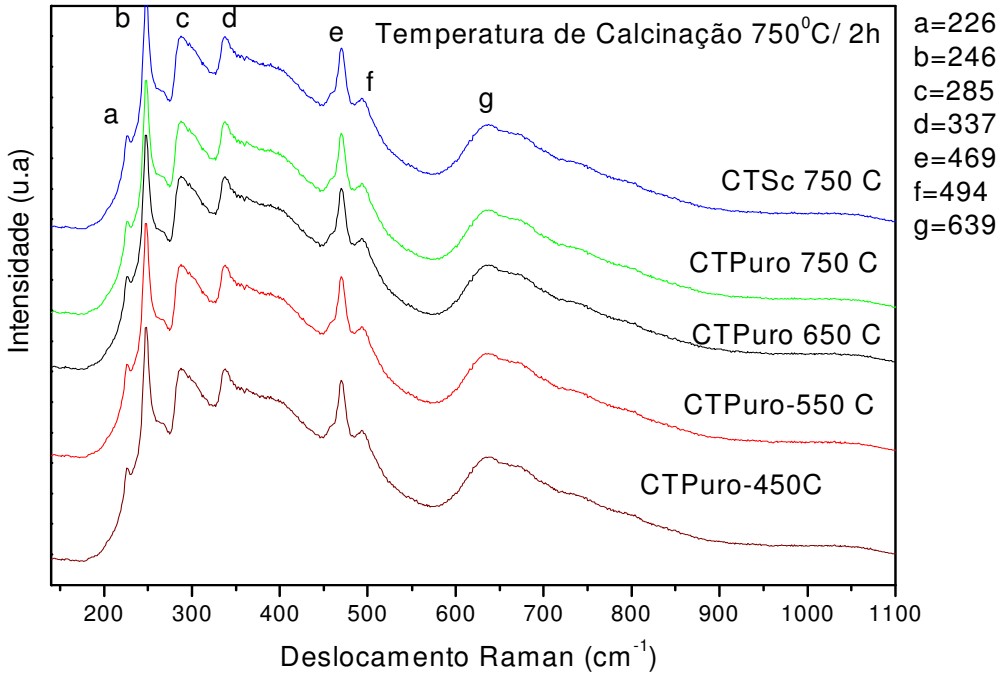

Figura 29: Espectroscopia Raman do pó de CT puro tratado termicamente a diferentes temperaturas por 2h

Tabela 9 - Freqüência Raman e atribuições de simetria dos pós cristalinos do CT:Sc

Referência	Observadas	Atribuição das Bandas	
639	634	Ti-O	Estiramento simétrico
495	494	$Ti-O_3$	Modo torsional
471	466	$Ti-O_3$	Modo torsional
337	337	O-Ti-O	Modo da ligação
286	287	O-Ti-O	Modo da ligação
247	247	O-Ti-O	Modo da ligação
226	226	O-Ti-O	Modo da ligação
180	183	O-Ti-O	Modo da ligação
155	-	$Ca-TiO_3$	Modos da rede

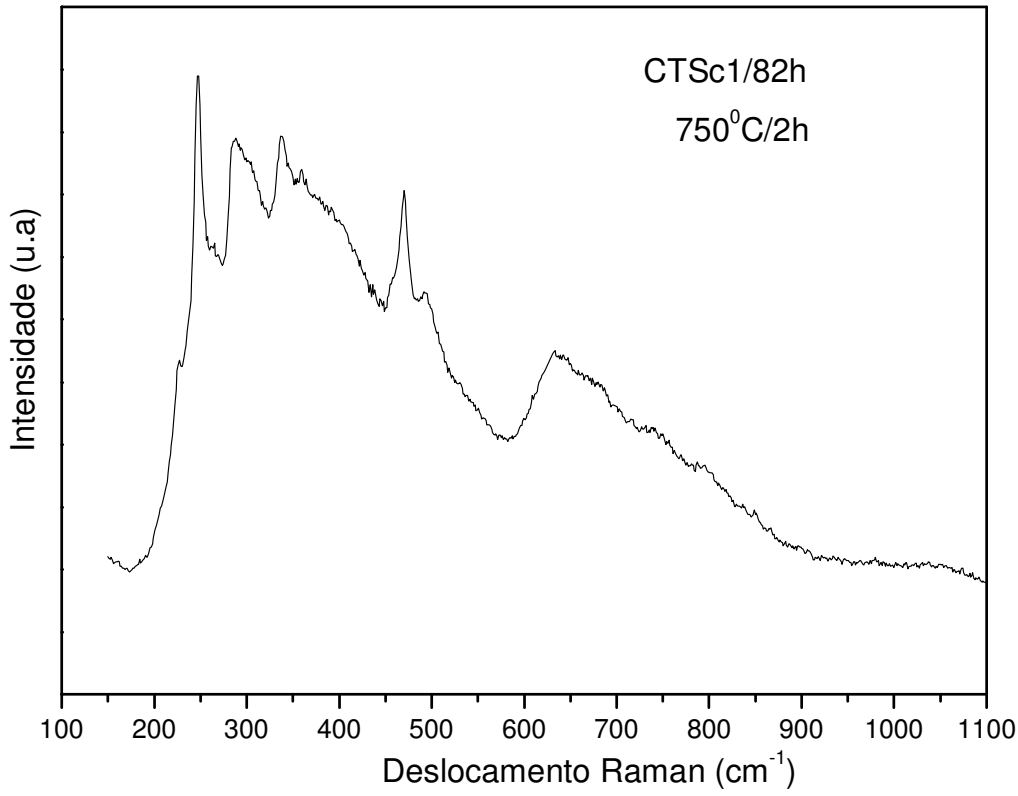

Figura 30: Espectroscopia Raman do pó de CT dopado

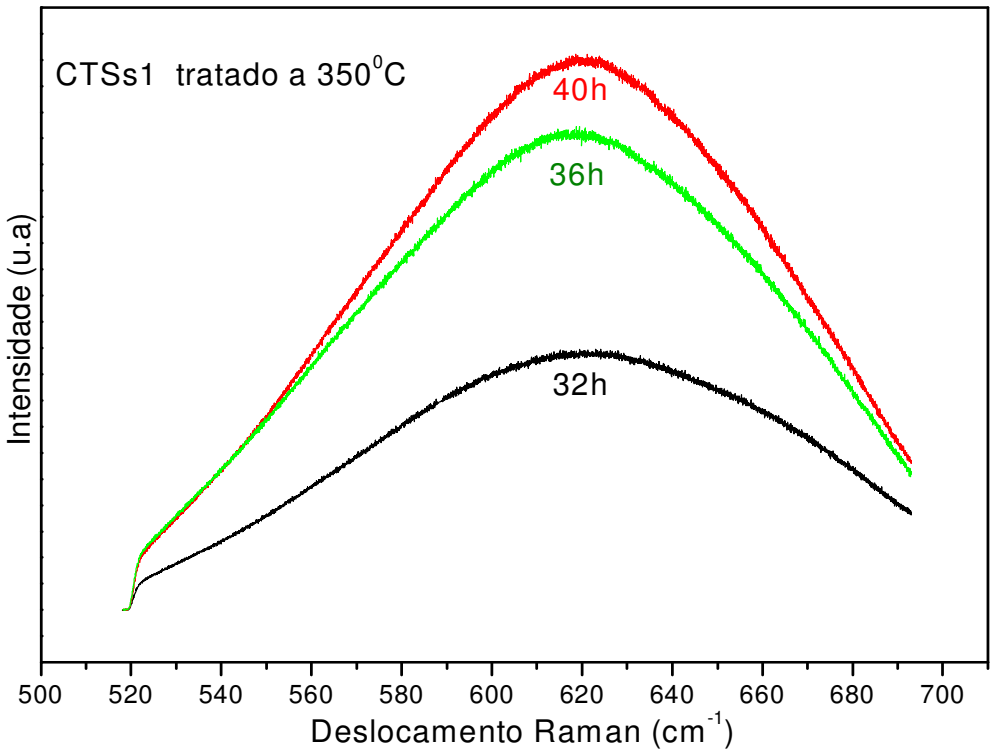

Figura 31: Espectroscopia Raman do pó de CT SC calcinado a 350° C por diferentes tempos.

Tabela 10 - Avaliação dos valores de FWHM do pico Raman em diferentes temperaturas

T °C	CT puro		CTSc1	
	Área	FWHM	Área	FWHM
350/40	-	-	-	-
350/82	245,5	8,92	247,5	10,69
550	246,0	10,56	247,7	10,77
650	246,2	7,43	247,1	10,41
750	246,5	7,26	247,7	8,73
850	245,7	7,40	247,4	8,79

5.6 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível

A partir dos espectros de absorbância em relação à energia, pode-se calcular os valores do "gap" de energia, conforme figuras 32 a 35, que foi feito utilizando-se o método Tauc[10].

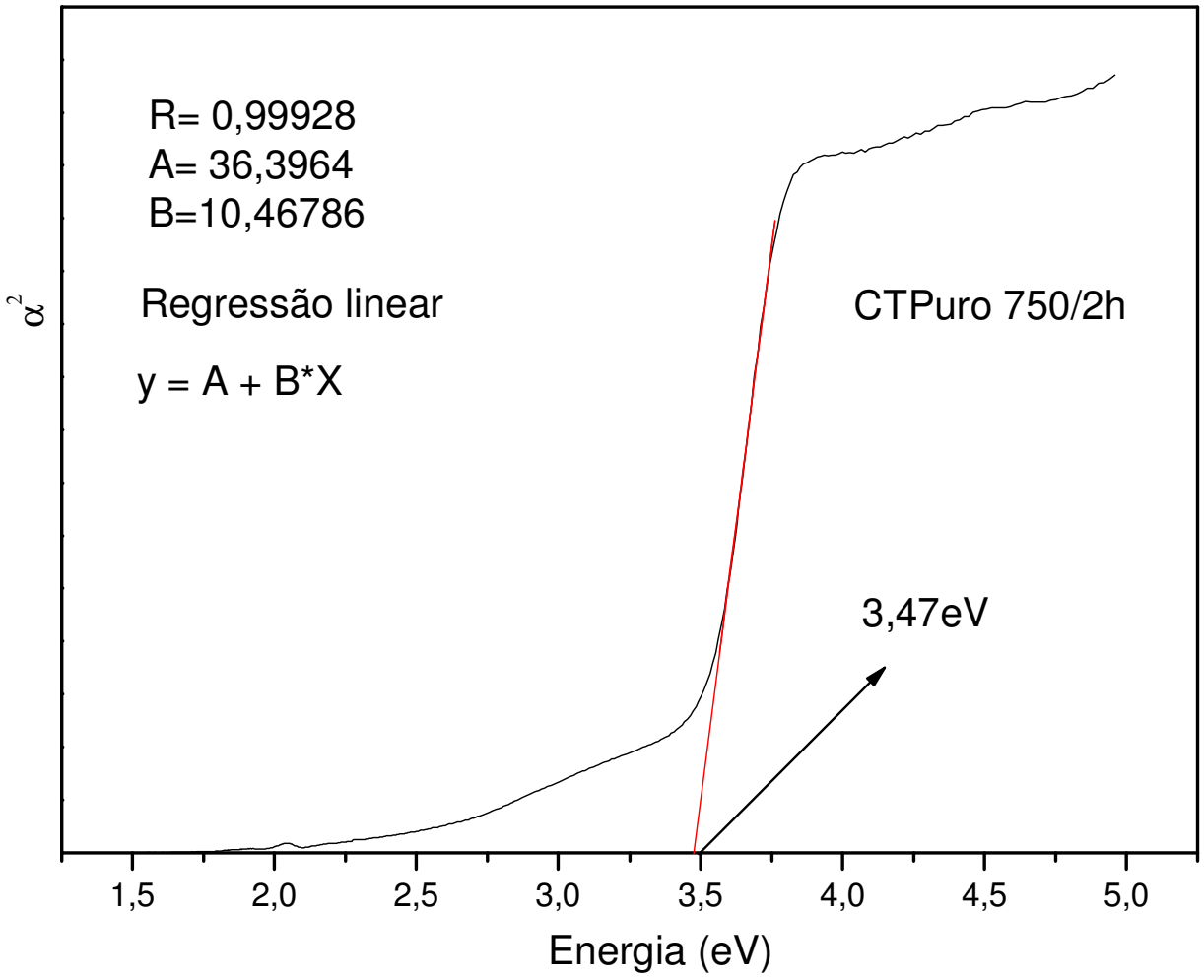

Figura 32: Espectro de reflectância óptica na região do UV- visível para o CT puro

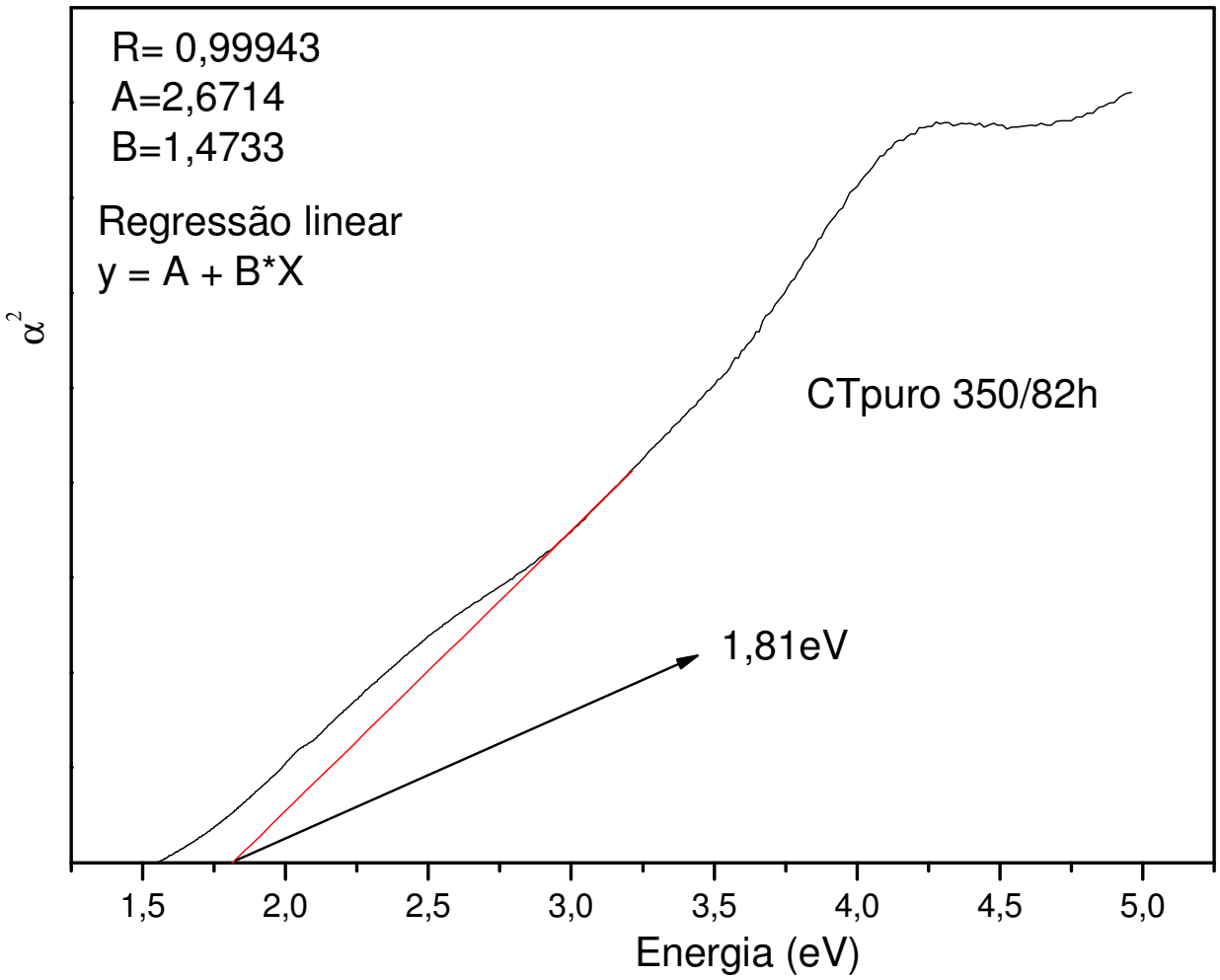

Figura 33: Espectros de reflectância óptica na região do UV-Visível para o CT puro, tratado termicamente a 350°C/ 82h

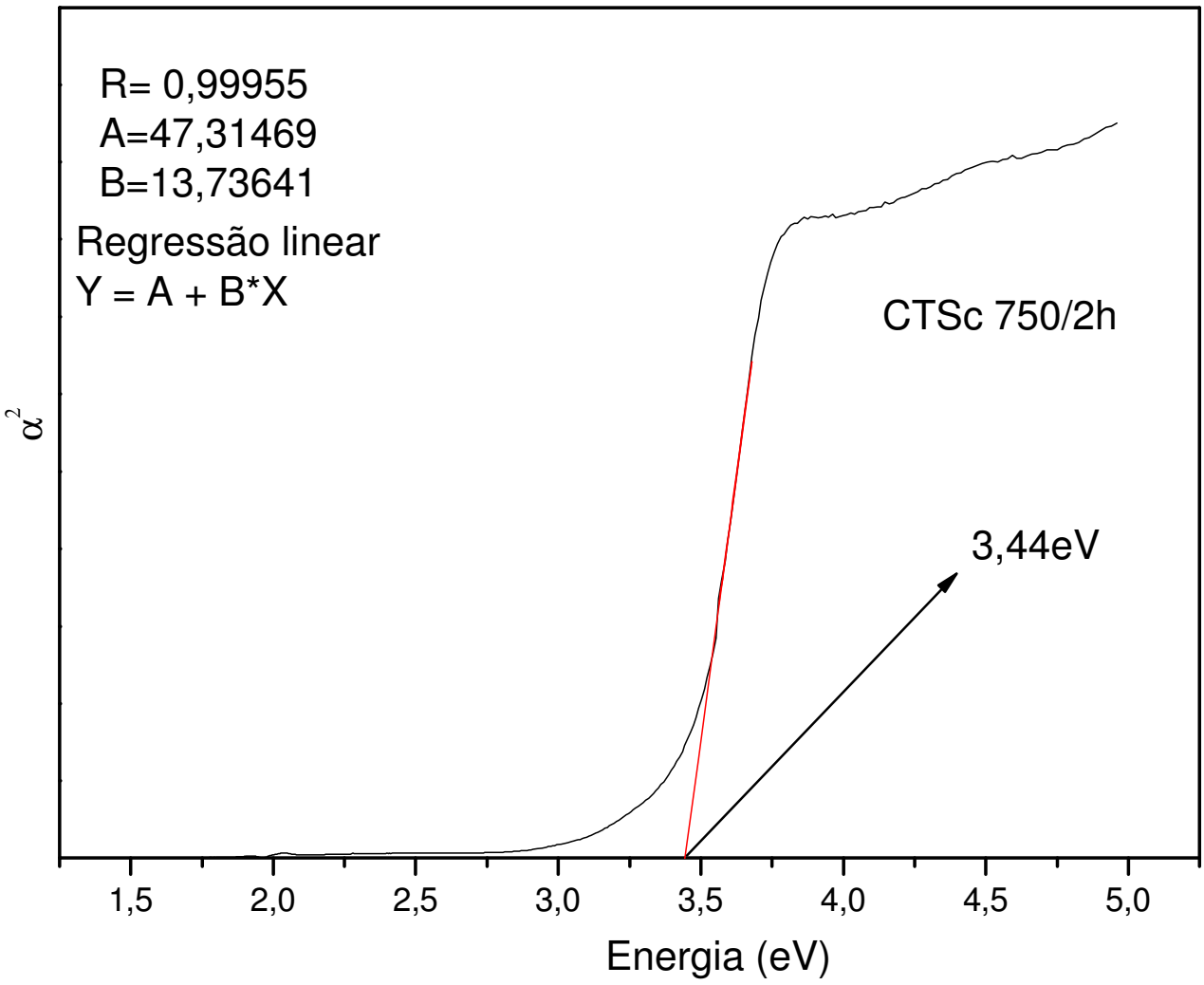

Figura 34: Espectro de reflectância óptica na região do UV- visível para o CT Sc1

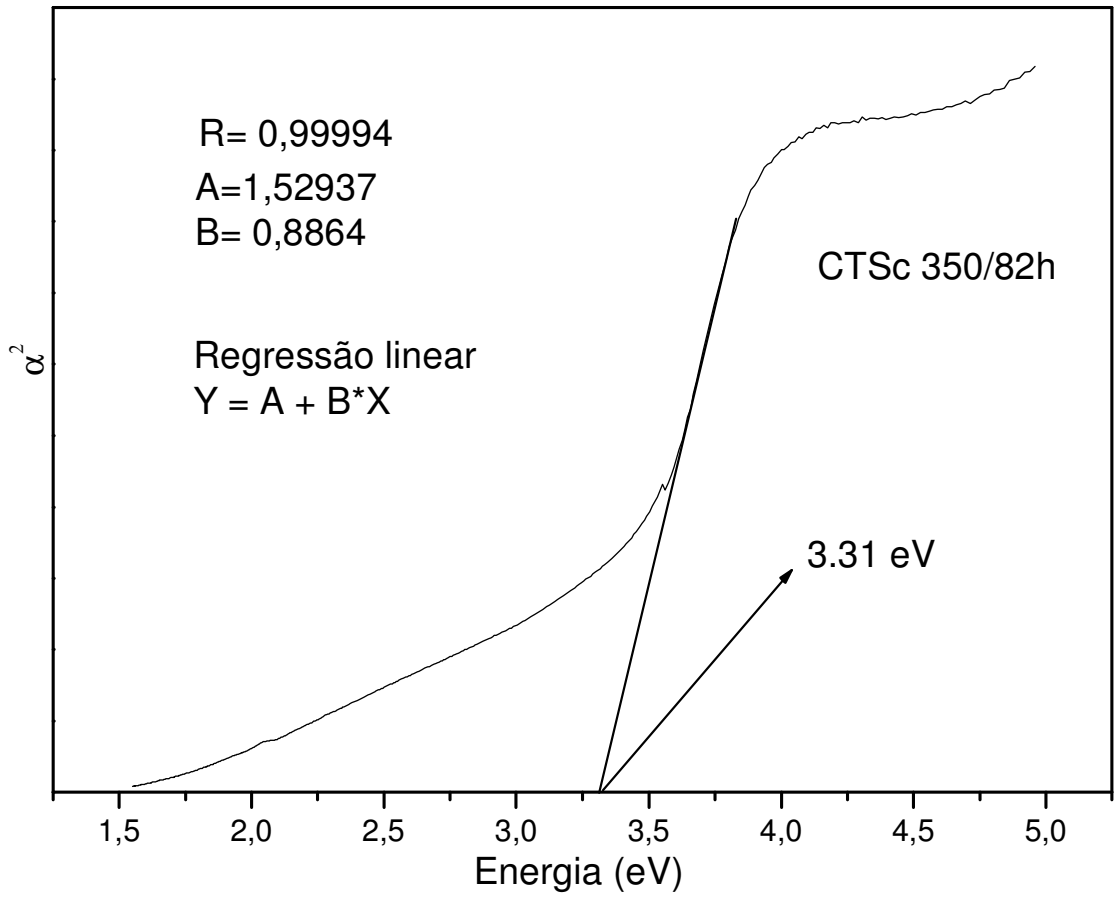

Figura 35: Espectro de reflectância óptica na região do UV- visível para o CT Sc 350°C/ 82h

O *band* gap do $CaTiO_3$, determinado por condutividade elétrica é de 3,46 eV. A partir de cálculos teóricos, utilizando simulações do estado cristalino e amorfo do $CaTiO_3$ foi observado a formação de um cluster amorfo, pelo deslocamento de O, introduzindo níveis eletrônicos deslocalizados no "gap", o que também foi evidenciado experimentalmente pela formação de uma cauda de absorção. A participação dos orbitais de oxigênio é bem mais efetiva na formação da banda de valência e a contribuição dos orbitais de cálcio e titânio é mais efetiva na banda de condução. A participação dos

orbitais de cálcio (modificador da rede) na banda de condução é mais efetiva do que a do titânio (formador de rede) por isso o "cluster" cristalino apresenta um gap maior que o cluster amorfo, o que está coerente com os dados experimentais de absorbância.

Observa-se também, que o valor do gap diminui com a adição do dopante. A explicação para isto é que no cálculo do gap não se considera a transição eletrônica do dopante. Em vista disso, conclui-se que a adição de dopante na matriz parece gerar a desorganização do sistema, gerando novas contribuições na região entre as bandas de valência e as bandas de condução. Com a entrada do dopante, pode ocorrer a desestabilização dos orbitais p (da ligação) e por conseqüência um desdobramento dos orbitais d. O maior valor de gap é 3.47 eV e o menor 1.73 eV. Observa-se, pois, que para os compostos desordenados, o valor do gap é menor em relação ao material cristalino (Figuras 32 a 35).

5.7 Espectroscopia de Fotoluminescência

Analisando os resultados de UV-visível e medidas de fotoluminescência pode-se concluir que o Ct puro e dopados com 1% mol de escândio têm uma desordem estrutural, que conduz à formação de novos níveis de energia na região proibida do gap. Como conseqüência, existe uma diminuição do gap possibilitando a excitação dos elétrons, quando eles interagem com os fótons, produzindo o fenômeno da fotoluminescência. No entanto, no processo de síntese existem vários fatores que podem influir

para que haja uma desordem estrutural, tais como: temperatura, tempo e resíduo de carbono proveniente da decomposição do orgânico contido nas amostras. Para sanar estas dúvidas foram realizados tratamentos térmicos à temperatura constante em função do tempo.

Como as amostras tornam-se totalmente cristalinas, em temperaturas superiores a 450°, com baixo tempo de tratamento, foi fixada a temperatura de 350° . O tempo de tratamento foi de 2 horas até 100 horas, temperatura em que se observou uma total cristalização do pó, utilizando como parâmetro a análise das fases com o método de Rietveld.

A Figura 35 ilustra os espectros de fotoluminescência (FL) das amostras tratadas de 20 a 40 horas. Em tempos inferiores, os espectros de FL são de baixa intensidade. Estes espectros mostram três fatos: a) aumento da FL com o tempo à temperatura constante; b) não existe praticamente variação da posição do pico de máxima intensidade (590nm) e c) há uma redução drástica na concentração de carbono das amostras. Pode-se concluir que o carbono não está produzindo FL e poderia estar desordenando a estrutura de CT, com isso aumentando a FL.

A Figura 36 caracteriza o mesmo efeito verificado no CT puro, entretanto, o escândio induz uma certa desordem estrutural que aumenta de modo significativo a FL destas amostras. Este efeito é ressaltado quando se analisa a Figura 36, em que o CT está dopado com escândio. A presença do escândio na estrutura do CT aumenta a FL quando comparado ao CT puro.

Por outro lado, produz um deslocamento para regiões mais energéticas do FL.

Dos resultados teóricos obtidos por Lázaro e estudos de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), realizados para o CT [41], juntamente com dados de XANES pode-se propor a existência de quatro espécies diferentes de "clusters", a saber: do formador de rede $[TiO_6]$ e $[TiO_5]$ e modificador de rede $[CaO_{12}]$ e $[CaO_{11}]$.

$$Sc_2O_3 \xrightarrow{CaTiO_3} 2Sc^{\bullet}_{Ca} + V''_{Ca} + 3O^{x}_{o}$$

$$V''Ca + V^{\bullet\bullet}O \longrightarrow V'Ca + V^{\bullet}_{O}{}^{\bullet}$$

$$V'_{Ca} + V_O{}^{\bullet} \longrightarrow V^{x}_{Ca} + V_O{}^{\bullet}_{o}$$

Como existem diferentes espécies de oxigênio e cálcio, as vacâncias também guardam diferenciação. Essas vacâncias de oxigênio induzem novos níveis de energia no gap e são atribuídas ao Ca-oxigênio e ao Ti-Oxigênio. Antes da excitação dos doadores, um buraco no aceptor e um elétron no doador são criados através das seguintes equações:

$$[TiO_6]^x + [TiO_5V_o{}^x] \longrightarrow [TiO_6] + [TiO_5.Vo^{\bullet}]$$

$$[TiO_6]^x + [TiO_5V_o{}^{\bullet}] \longrightarrow [TiO_6] + [TiO_5.V_o{}^{\bullet\bullet}]$$

$$[CaO_{12}]^x + [CaO_{11}V_o{}^{x}] \longrightarrow [CaO_{12}] + [CaO_{11}.Vo^{\bullet}]$$

$$[CaO_{12}]^x + [CaO_{11}V_o{}^{\bullet}] \longrightarrow [CaO_{12}] + [CaO_{11}.Vo^{\bullet\bullet}]$$

Associando os resultados de gap obtidos para o CT vistos no item anterior, pôde-se perceber que o gap do material aumenta com o aumento da temperatura. Quando existem clusters de TiO_5 e TiO_6 , existem vacâncias de oxigênio e tais vacâncias podem ocorrer em três diferentes estados de cargas nos titanatos. O estado [$TiO_5V_O^x$]o ,o qual aprisionou elétrons e é neutro com relação ao retículo; o outro estado é o mono-ionizado [$TiO5V_O^{\bullet}$]o qual aprisionou um elétron; e o estado [$TiO_5V_O^{\bullet\bullet}$] o qual não aprisionou elétrons e é duplamente ionizado positivamente em relação ao retículo. Além do titânio, que é o formador da rede, o cálcio, modificador, também corrobora com a criação de defeitos. O cálcio, por coordenar-se a 12 oxigênios, quando desordenado, pode estar ligado a apenas 11. Sendo assim, existem duas formas para aprisionar elétrons: Por defeito no formador da rede (Ti), e também no modificador da rede (Ca).

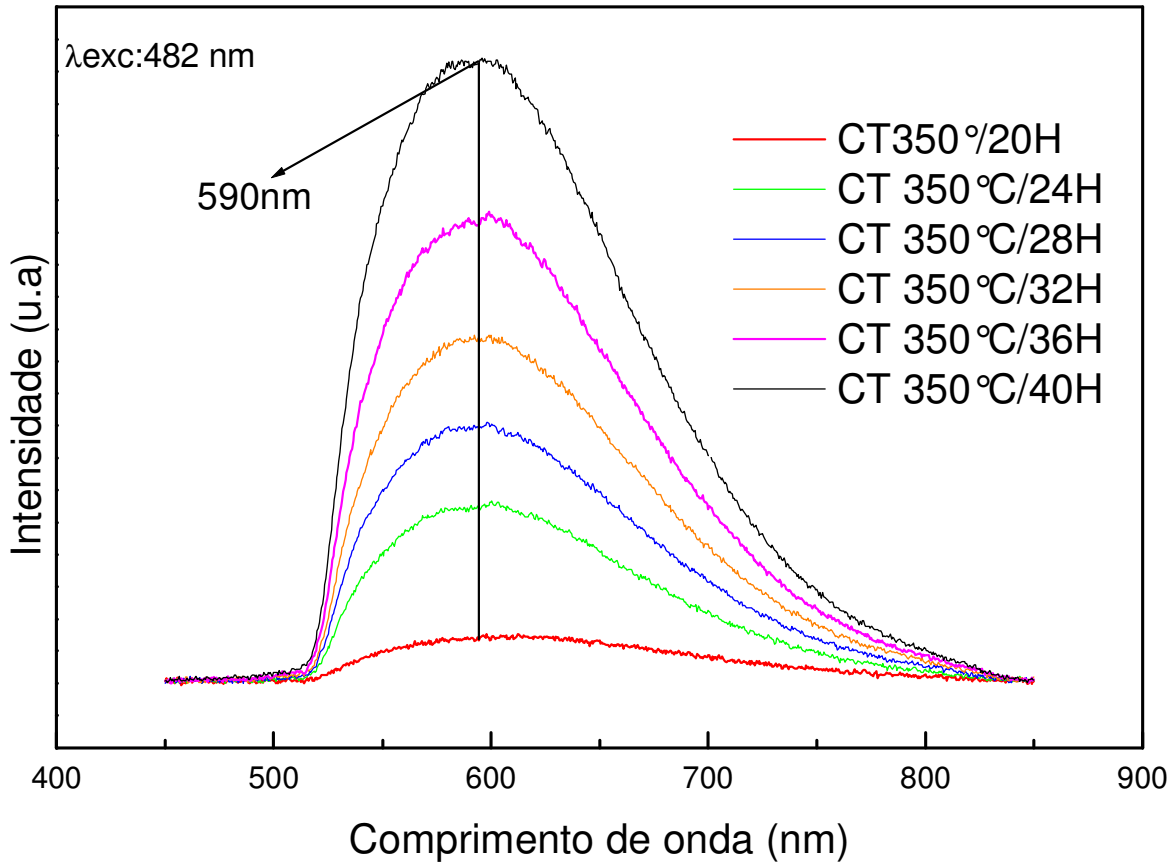

Figura 35: Espectros de fotoluminescência de excitação à temperatura ambiente para o CT puro com Sc calcinado por diferentes tempos.

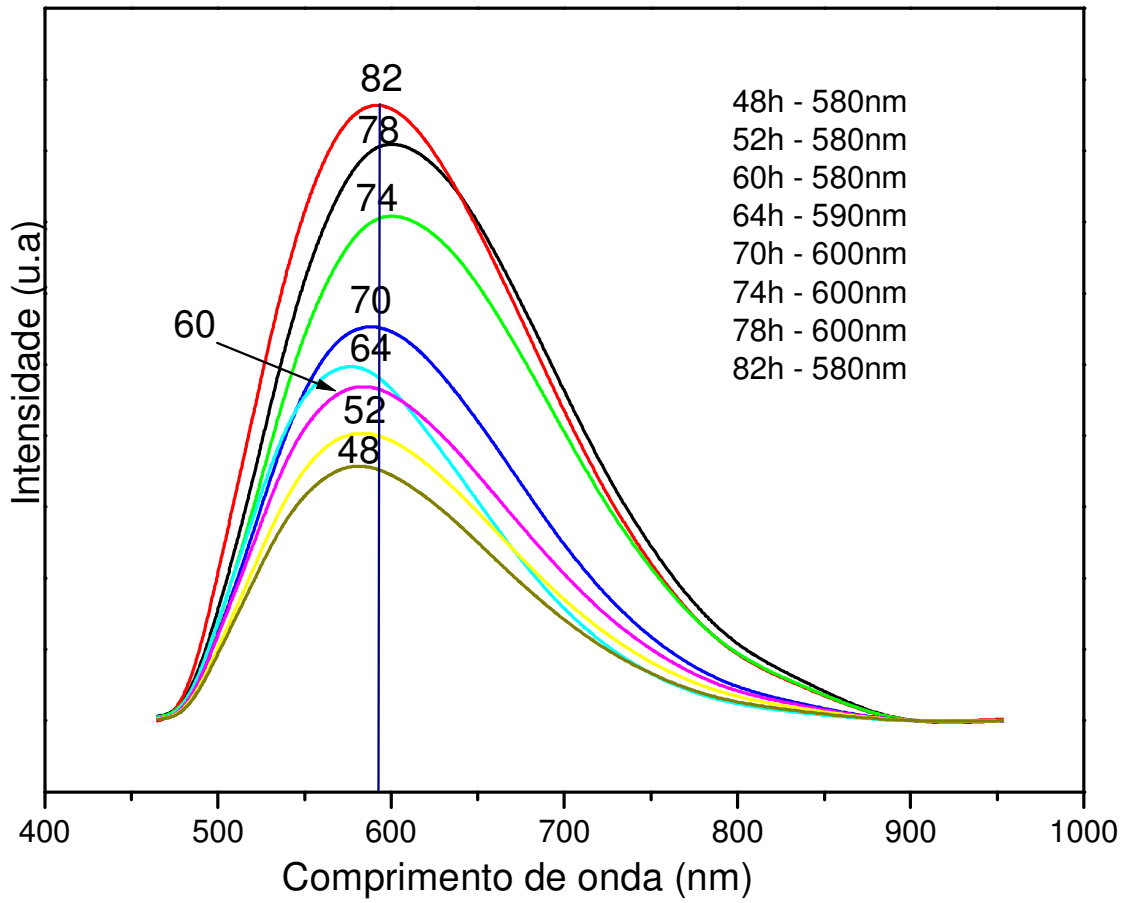

Figura 36: Espectros de fotoluminescência de excitação à temperatura ambiente para o CT Sc1 a 350° C por diferentes tempos.

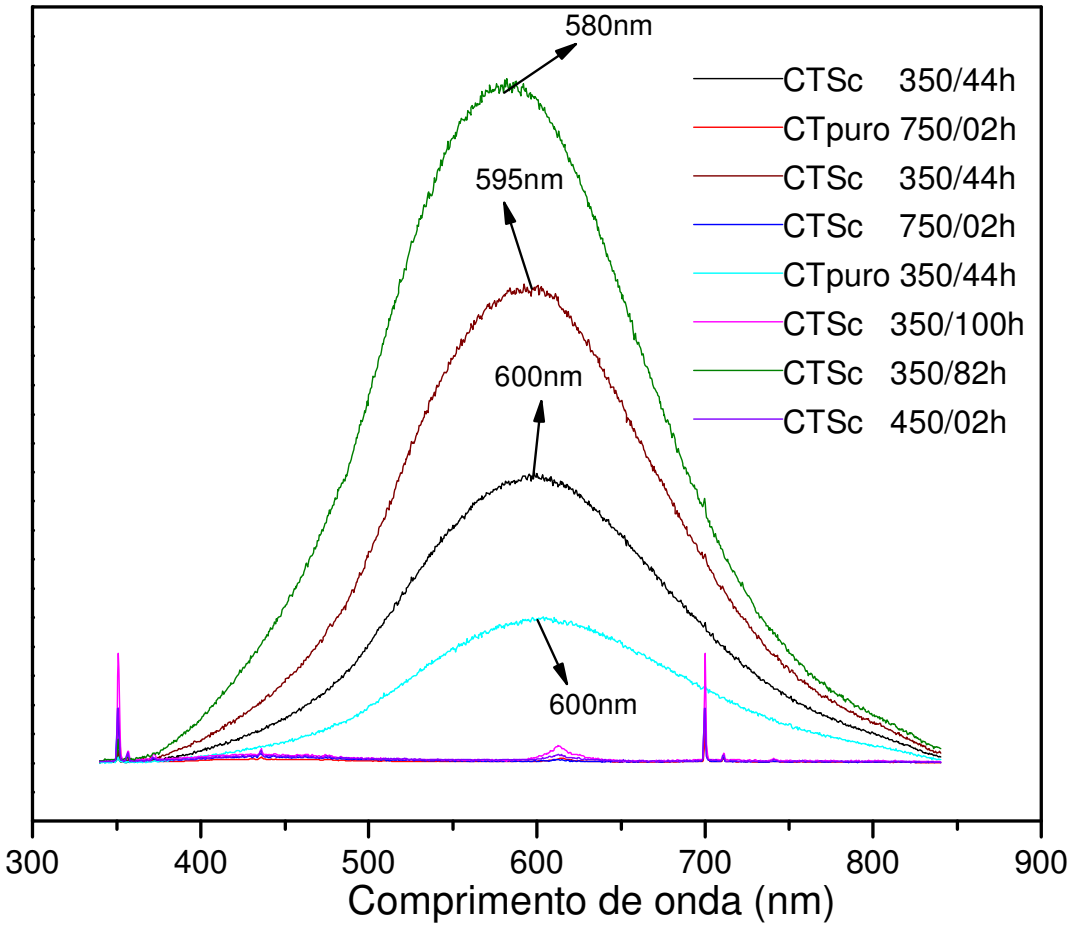

Figura 37: Espectros de fotoluminescência de excitação à temperatura ambiente para o CT puro e CT Sc por diferentes tempos.

Em concordância com os dados de difração de raios X os espectros de fotoluminescência a temperatura ambiente apresentam uma banda larga que cobre grande parte do espectro na região do visível, com máxima intensidade em aproximadamente 580 nm, podendo-se observar que a adição de escândio na rede do CT não provocou alterações no comprimento de onda da emissão fotoluminescente. Verifica-se uma intensidade para as amostras com menor grau de cristalinidade, revelando

que a propriedade fotoluminescente de banda larga está intimamente ligada ao grau de ordenação do material.

A propriedade fotoluminescente observada em sólidos desordenados é dependente da duração do tratamento térmico e de seus defeitos. A fotoluminescência aumenta conforme o maior tempo de calcinação do material, apresentando menor quantidade de material orgânico.

A fotoluminescência em titanatos desordenados, à temperatura ambiente, é explicada atualmente, considerando-se a presença de cátions formadores e modificadores de rede no óxido metálico. Observamos pela Figura 37, que esta propriedade está intimamente relacionada com a desordem estrutural da fase inorgânica. O espectro fotoluminescente é mais intenso quando o material é submetido por mais tempo ao tratamento térmico à baixas temperaturas, pois a matéria orgânica é paulatinamente eliminada sem que haja o processo da cristalização. Com o conseqüente aumento da temperatura, há uma ordenação a médio e longo alcance, e as transições elétron-buraco sofrem uma diminuição, enfraquecendo a intensidade do sinal fotoluminescente. Isto ocorre porque há uma diminuição e maior discriminação nos níveis energéticos, diminuindo a possibilidade da conversão de energia luminosa para energia vibracional. O efeito da fotoluminescência é dependente da distância e organização entre os átomos, sendo característica da fase desordenada (rica em defeitos). Nesta fase, devido à relaxação dos átomos, há formações estruturais do Ti pentagonal a hexagonal, porém não existindo tais estruturas rigidamente,

mas sim, intermediárias entre as estruturas.

Longo et al[62] estudou a fotoluminescência do $BaTiO_3$ a temperatura ambiente na forma amorfa e cristalina, por intermédio de cálculos teóricos e experimentais. Foi observado que a propriedade fotoluminescente decai com o ordenamento da estrutura, e que o "gap" é controlado pelo grau de desordem estrutural e térmica do cristal no sistema. Na estrutura amorfa ocorre a deformação da estrutura simétrica [TiO_6 – TiO_5] em dois "clusters" de [TiO_6] e [TiO_5]. Um permanente gradiente de carga é criado entre [TiO_6] e [TiO_5] para compensar a quebra da ligação TiO_6- TiO_5. Portanto ocorre uma transferência de carga do cluster de [TiO_5] para o cluster de [TiO_6] criando um polaron buraco-elétron, que pode ser designado como bipolarons de Jahn-Teller [56], sendo que o buraco está no átomo de oxigênio e os elétrons no átomo de titânio. Os estudos mecânico-quântico demonstraram que a formação de TiO_5 introduz níveis eletrônicos na banda de valência (BV) e diminuem o valor do "gap".

Longo [62] ainda conclui em seu trabalho, que a introdução de níveis eletrônicos na BV e a presença de elétron-buraco são os fatores responsáveis pelo processo de emissão radiativo prevalecer sobre o não-radiativo e ocorrer o fenômeno da fotoluminescência em compostos desordenados.

Portanto, quando no sistema estão presentes as espécies [TiO_6] e [TiO_5] o mesmo apresenta-se desordenado, criando um polaron buraco-elétron e a formação de novos níveis de energia entre a banda de valência e a banda

de condução. Conseqüentemente o valor do gap diminui, favorecendo conjuntamente com a presença do polaron elétron-buraco o processo radiativo e o fenômeno da fotoluminescência quando o CT encontra-se desordenado.

Por outro lado, quando o material é calcinado a 350°C/100h nenhuma fotoluminescência é observada, embora se tenha ainda presente a fase orgânica. Isto ocorre devido a ordenação do retículo cristalino, diminuindo o grau de desordem proveniente do estado amorfo. Na fase cristalina há uma periodicidade da estrutura, isto é, as ligações são iguais e há também maior discriminação nos níveis de energia. Entretanto, o número de defeitos, os quais influenciam os estados energéticos dos níveis eletrônicos na estrutura, tem um decréscimo.

Este comportamento evidencia a dependência espectral da absorbância em função da temperatura de calcinação. Isto é um forte indicativo que a fase desordenada é responsável pela fotoluminescência.

Como pode ser visto na figura 5.30, o material CT puro apresenta uma banda com forte intensidade de fotoluminescência. O estudo sobre as propriedades ópticas do titanato de cálcio (CT) puro e amorfizado, realizado por Pontes et al [42], relata que este composto apresenta emissão fotoluminescente com intensidade máxima próxima a 600nm, concordando com os resultados apresentados nesse trabalho.

5.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As Figuras 38, 40 a 42 e 44 ilustram as micrografias obtidas por MET dos pós de CT puro e dopado.

As observações das imagens de MET evidenciaram a presença de partículas nanoestruturadas com diâmetro médio de aproximadamente 170nm para a amostra pura e 150nm para as dopadas com 0.25 e 120nm para as dopadas com 1,0 mol %. Todavia, percebe-se a existência de aglomerados e partículas não uniformes. Alguns autores atribuem a presença de aglomerados em materiais não estruturados ao método de preparação via precursores poliméricos, isto porque uma grande quantidade de calor é liberada durante a eliminação do material orgânico e também, a alta reatividade das partículas nanométricas, que tendem a minimizar a tensão superficial formando aglomerados.

O padrão de difração de elétrons observado é característico de material policristalino (Figura 39).

Para o CT puro tratado a 750° C, (Figura 39), as imagens ilustram partículas arredondadas, com diâmetro médio variando de 75 a 190 nm, em concordância com os resultados obtidos por BET, os quais também demonstraram valores de tamanho de partículas em escala nanométrica. As imagens para o CT Sc 350°C/ 82h (Figura 44) ilustram pós constituídos por aglomerados de muitos cristas e morfologia esférica. As partículas

apresentam diâmetro variando de 150 a 200 nm e formado aglomerados menores. O padrão de difração de elétrons é formado por poucos pontos distribuídos aleatoriamente.

As imagens de CTSc1 tratadas a 350° C/82h ilustram partículas aglomeradas com a evidência de duas famílias diferentes. Uma envolvida por uma câmara clara, e outra por uma região escura. As partículas bem definidas apresentam diâmetros médios nano e micro métricos (Figura 38, 40, 41 e 42). Na região clara, observa-se pontos menos espalhados, tendentes a formar anéis.

KRASEVEC [28] também observou partículas nanométricas por MET quando estudaram o sistema Ca $(Al_{0,5}Nb_{0,5})O_3$-$CaTiO_3$. Neste trabalho imagens de campo escuro revelaram domínios ordenados com tamanho em nanômetro. Outras imagens referentes ao padrão de difração destes materiais revelaram que as partículas também são policristalinos orientados em várias direções.

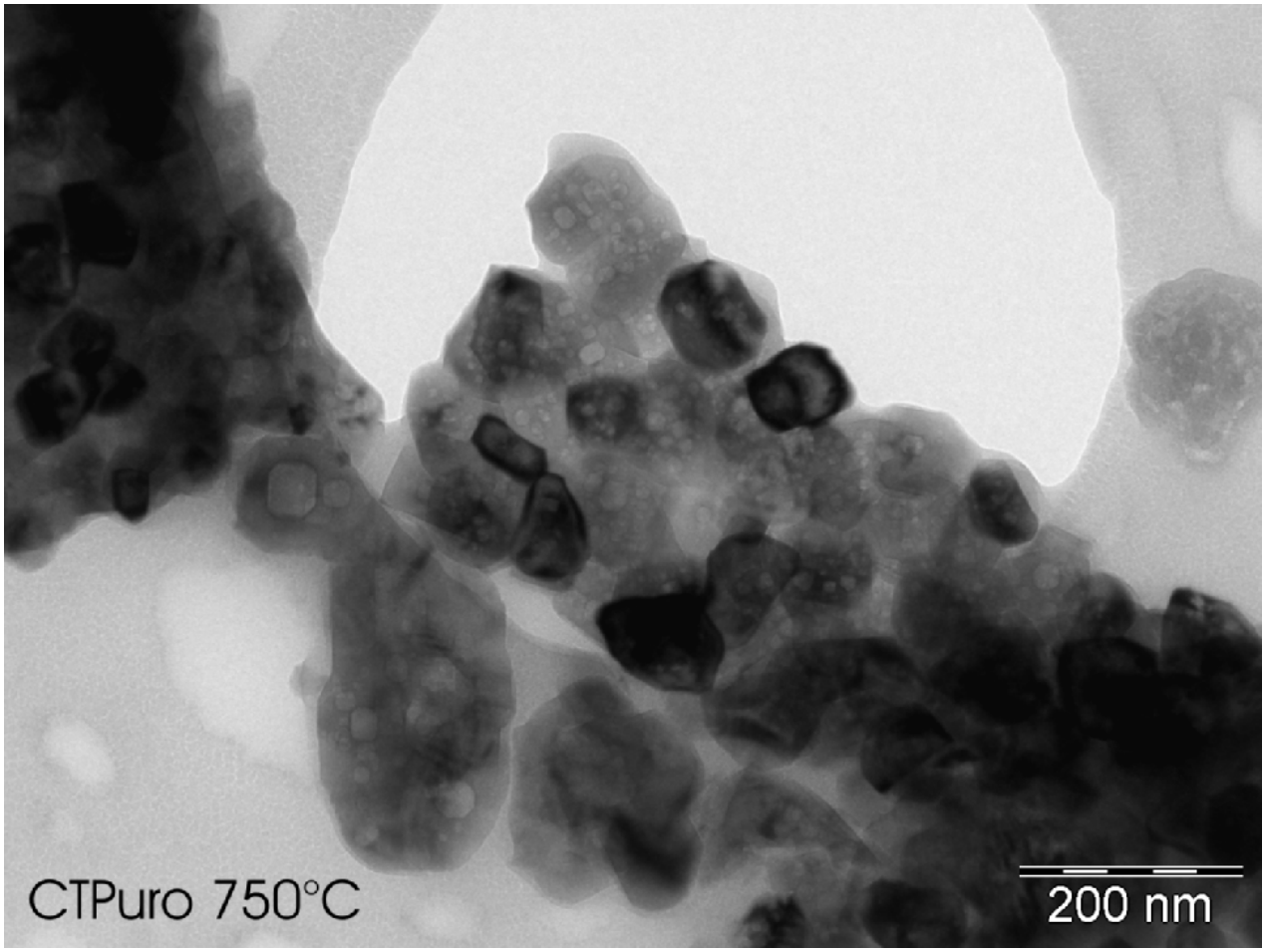

Figura 38: Imagem de MET de campo claro do CT puro tratado a 750° por 2h

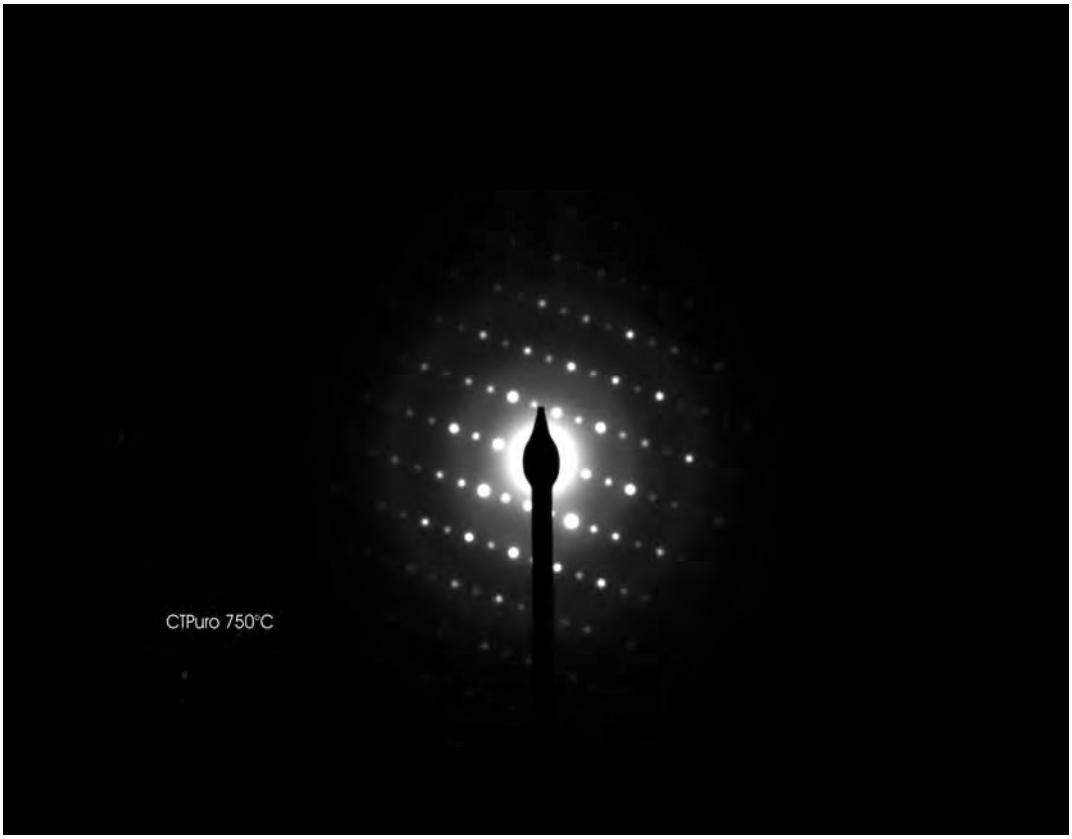

Figura 39: Padrão de difração de elétrons do CT puro

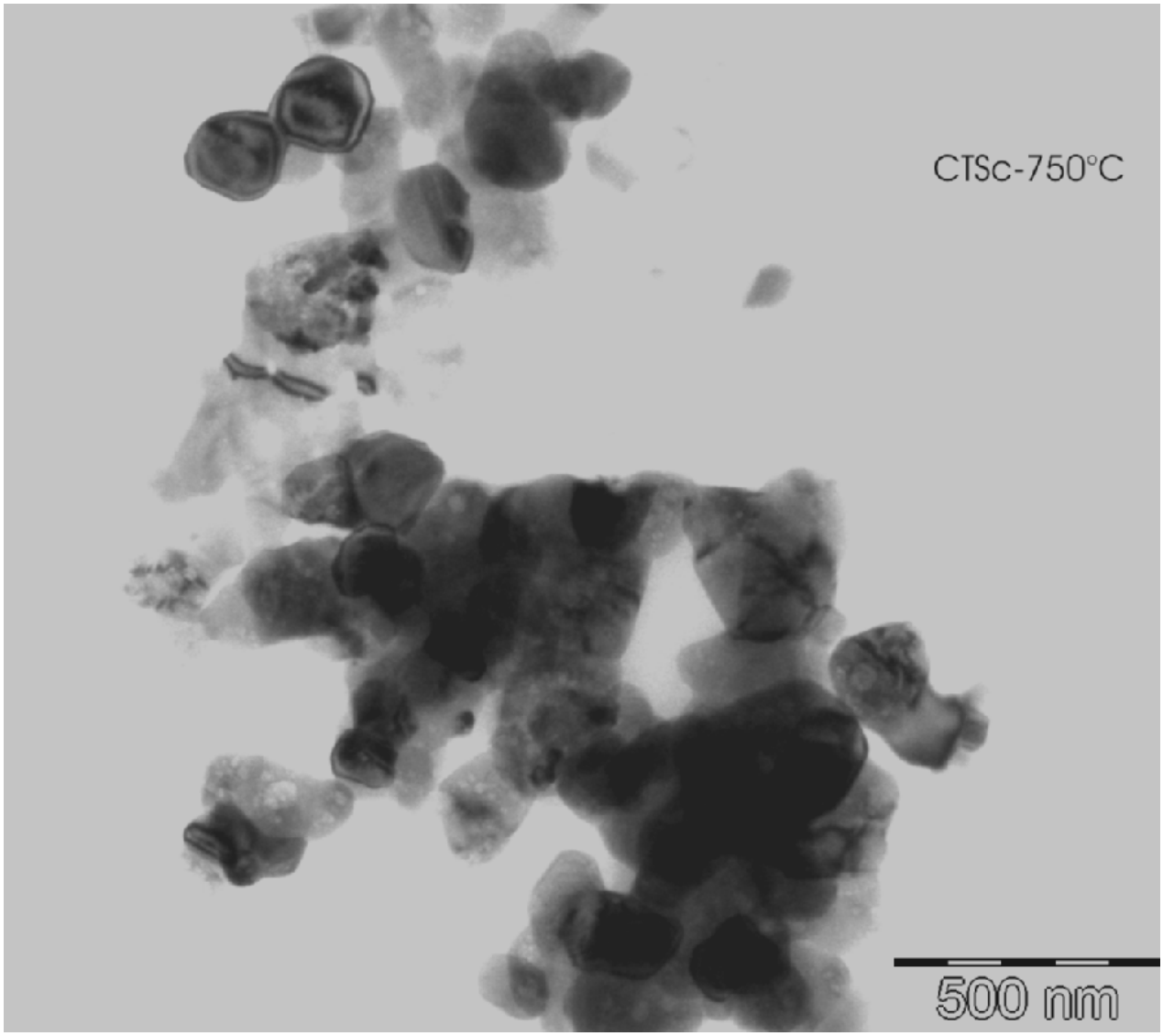

Figura 40: Imagem de MET de campo escuro do CT Sc tratado a 750° por 2h

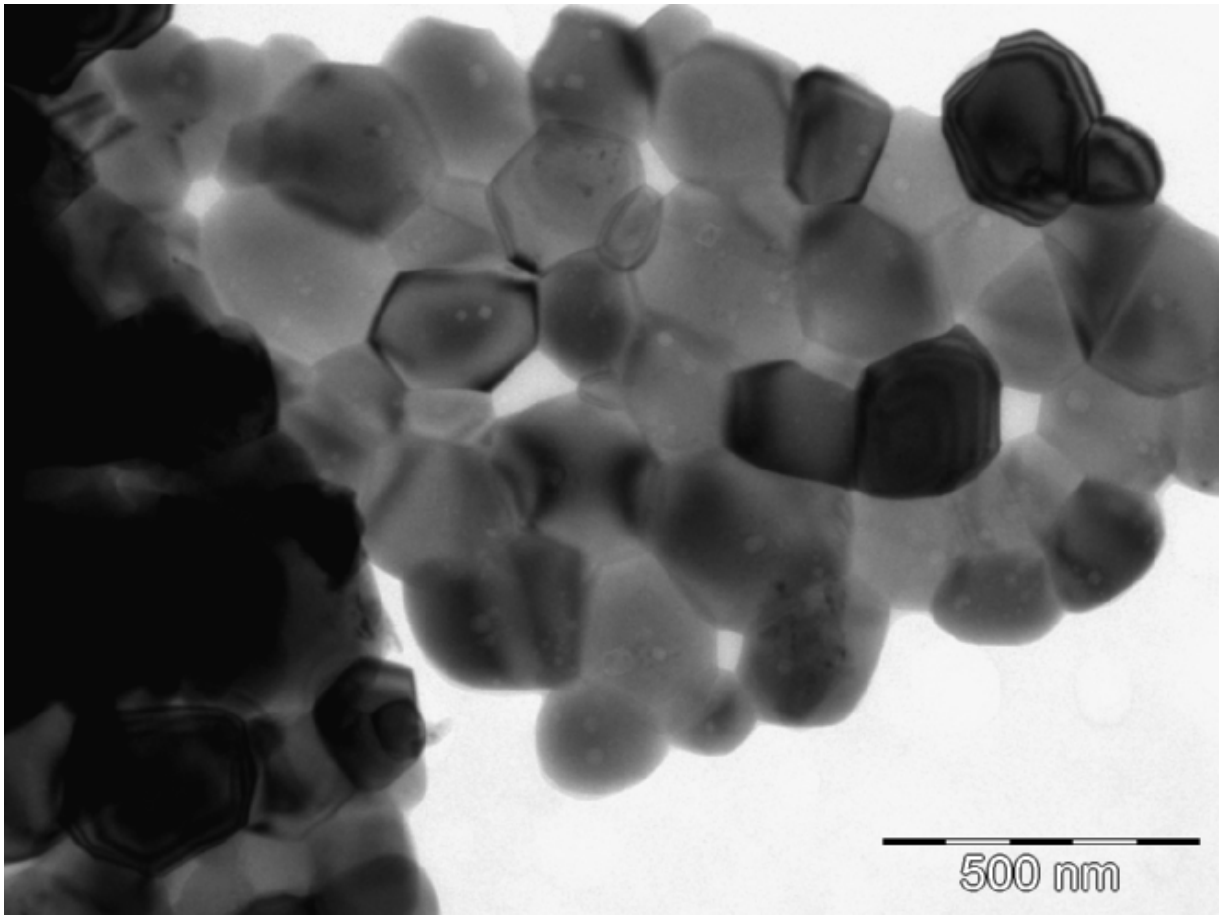

Figura 41: Imagem de MET do CT Sc 350°C/ 82h

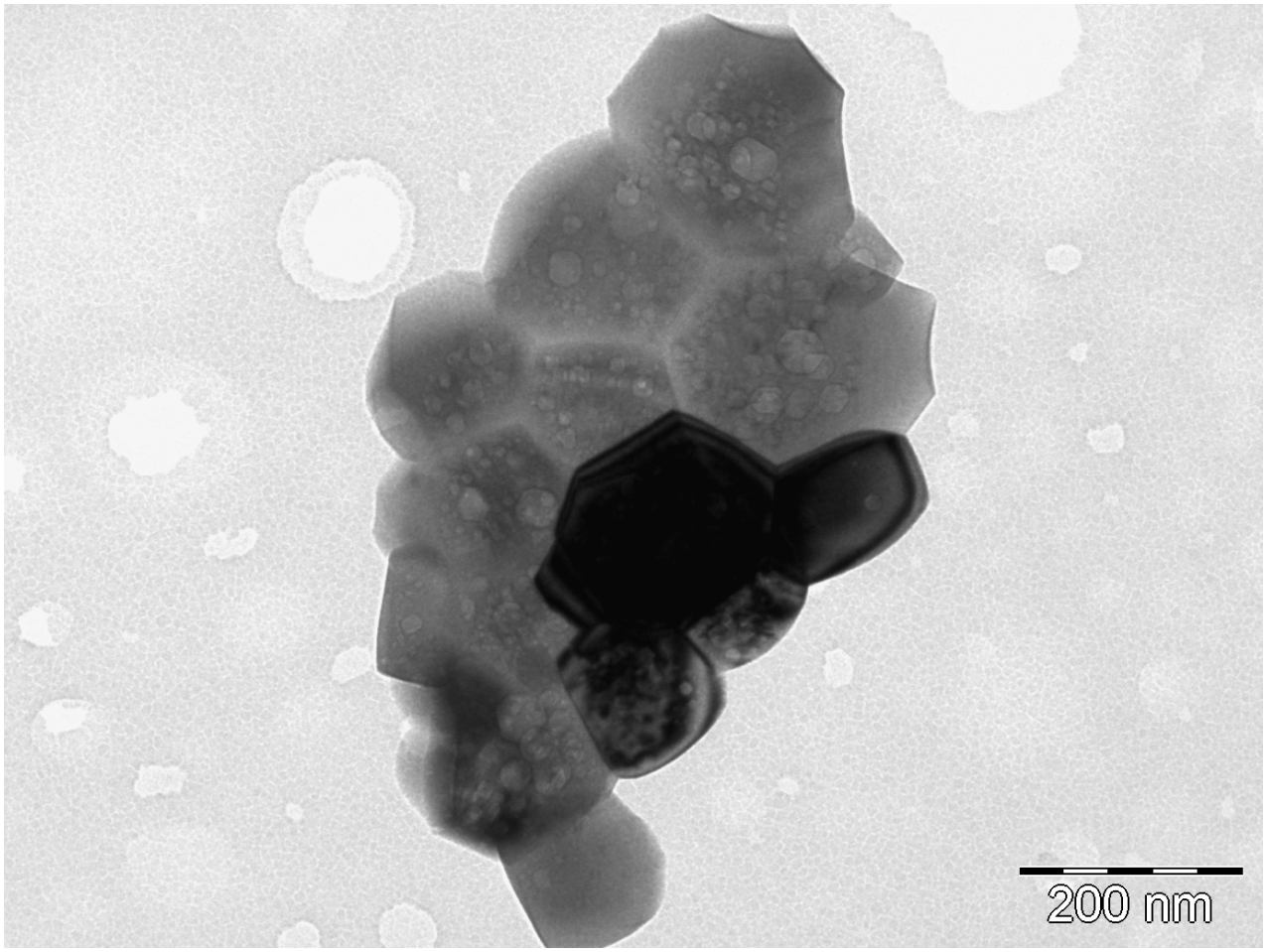

Figura 42: Imagem de MET do CT Sc 350°C/ 100h

Figura 43: Padrão de difração de elétrons do CTSc 350°C/82h

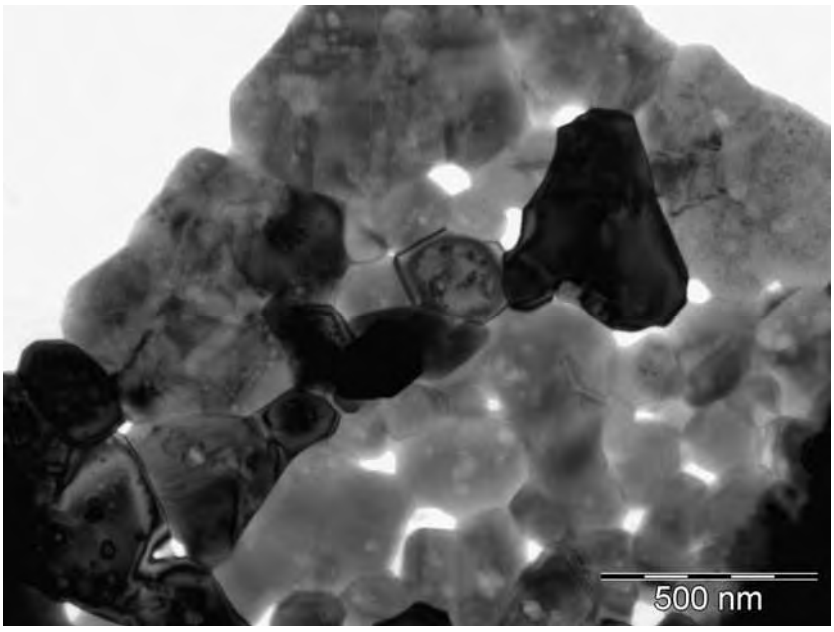

Figura 44: Imagem de MET do CT Sc 350°C/ 82h

6 CONCLUSÕES

✓ A síntese pelo método dos precursores poliméricos mostrou-se bastante eficiente para a obtenção dos pós de CT com partículas nanométricas, além de utilizar baixas temperaturas de calcinação, tornando o processo viável economicamente.

✓ As medidas de DRX resultaram na obtenção de um material desordenado quando tratados a temperatura de 350° C em diferentes tempos e um material cristalino com a obtenção da fase desejada a partir da temperatura de 350°C/82h.

✓ Os resultados do refinamento pelo método de Rietveld para os sistemas cristalinos, evidenciaram a substituição do íons Sc^{3+} em relação ao Ca^{2+}. Acredita-se que a distorção na rede do CT, deve-se a diferença de dendidade eletrônica desses cátions, provocando a formação de vacâncias na rede e também variações no volume da cela unitária.

✓ Os resultados de espectroscopia de infravermelho revelaram a presença de uma banda larga na região do estiramento assimétrico da ligação O-H e a presença das vibrações associadas com o estiramento metal-oxigênio, Ti-O, típica dos titanatos.

✓ Os espectros Raman evidenciaram a presença das bandas características do estiramento simétrico da ligação Ti-O e as bandas atribuídas á ligação O-Ti-O.

✓ Os espectros de absorção na região UV-vis, revelaram que para os compostos desordenados o gap é menor que o do material cristalino.

✓ A espectroscopia de fotoluminescência, em concordância com os dados de difração de raios X, evidenciou a presença de uma banda larga que cobre grande parte do espectro na região do visível, ligada ao grau de ordenação do material.A fotoluminescência é dependente da distância e organização entre os átomos, sendo característico da fase desordenada.

7. REFERÊNCIAS

1 BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. New York: Springer-Verlag, 1974. 231 p.

2 BLASSE, G. New luminescent materials. **Chemistry Materials**, v. 1, p. 294-301, 1989.

3 BASIEV, T. T.; SOBOL, A. A.; ZVEREV, P. G.; IVLEVA, L. I.; OSIKO, V. V.; POWELL, R. C. Raman spectroscopy of crystals for stimulated Raman scattering. **Optical Materials**, v. 11, n. 4, p. 307- 314, 1999.

4 BATISTA, A. C. **Síntese do titanato de bário, puro e dopado com manganês e nióbio e caracterização fotoluminescente à temperatura ambiente**. 2003. 62 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

5 LEITE, E. R.; PARIS E. C.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Direct amorphous-to-cubic perovisquite phase transformation for lead titanate. **Journal American Ceramics Society**, v. 83, n. 6, p. 1539 -1541, 2000.

6 PARIS, E. C.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Synthesis of $PbTiO_3$ by use of polymeric precursors. **Journal Materials Letters**, v. 37, n. 1/2, p. 1-5, 1998.

7 GIOLITO, I. M. **Fundamentos da termogravimétrica e análise térmica diferencial /calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz, 2005. 80 p.

8 PAIVA, C. S. **Aplicações do Método de Rietveld.** Araraquara: Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 1994. 45 p. Apostila.

9 RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-71,1969.

10 WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.

11 LUCENA, P. R.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**, v. 50, n. 314, p. 138-144, 2004.

12 FIGUEREDO, A. T.; LAZARO, S. de; LONGO, E.; PARIS, E. C.; VARELA, A. J.; JOYA, M. R.; PIZANI, P. Correlation among order-disorder, eletronics levels, and photoluminescence in amorphous CT:Sm. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 12, p. 111 -120, 2006.

13 VANHEUSDEN, K.; SEAGER, C. H.; WARREN, W. L.; TALLANT, D. R.; VOIGT, J. A. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors. **Applied Physics Letters**, v. 68, n. 3, p. 403-405,1996.

14 WANG, R. P.; TAO, C. J. Nb-doped $CaTiO_3$ transparent semiconductor thin films. **Journal of Crystal Growth**, v. 245, p. 63-66, 2002.

15 PARK, Y. I.; KIM, C. E.; LEE, H. W. Effects of catalyst and solvent on $PbTiO_3$ fibers prepared from triethanolamine complexed titanium isopropoxide. **Journal of Sol-Gel Science Technology**, v. 14, p. 149-162, 1999.

16 SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, p.1297-1305, 1997.

17 SAFARI, A. O_{-3} piezoelectric composites prepared by coprecitated $PbTiO_3$ powder. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 66, p.668-670, 1987.

18 MILLAR, C. E.; PEDERSON, L.; WOLNY, W.W. Hydrotermally processed piezoelectric and electrostrictive ceramics. **Ferroelectrics**, v. 133, p. 271-276, 1992.

19 KAKIHANA, M. Sol-Gel preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of Sol- gel Science and Technology**, v. 6, p.7-55, 1996.

20 SANTOS, L. P. S. **Caracterização óptica e estrutural de $PbTiO_3$ nanoestruturado obtido por moagem mecânica de alta energia**. 15 f. Dissertação (Mestrado) – Interunidades, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002

21 WANG,Y. First principles study on the optical properties of cubic $CaTiO_3$. **Physics Letters A**, v. 291, p. 338-342, 2001.

22 MI, G. Mechanochemical synthesis of $CaTiO_3$ from a CaO-TiO_2 mixture and its HR-TEM observation. **Powder Technology**, v. 105, p. 162-166, 1999.

23 YOSHIMURA, M.; YOSHIMURA, M.; ASAI, O.; CHO, W. S.; YASHIMA, M.; SUZUKI, Y.; KAKIHANA, M. Low-temperature synthesis of crystallized $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ solid- solution films on titanium substrates by a modified hydrothermal-eletrochemical techique. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 265, p. 132-136, 1998.

24 VANCE, E. R. Charge compensation in Gd-Doped $CaTiO_3$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 124, p. 77-82, 1996.

25 UEDA, K. Carrier generation and compensation in Y- and Nb-doped $CaTiO_3$ single crystals. **Physical Review B**, v. 56, p. 12998-13005, 1997.

26 PATINO, E.; ERAZO, F.; STASHANS, A. Electron transfer effect in $BaTiO_3$ and $CaTiO_3$ due to Nb-doping. **Material Letters**, v. 50, p. 337-340, 2001.

27 DUNYUSHKINA, L. A.; DEMIN, A. K.; ZHURAVLEV, B. V. Electrical conductivity of iron-doped calcium titanate. **Solid State Ionics**, v. 116, p. 85-88, 1999.

28 CEH, M.; KRASEVEC, V. A tranmission electron microscope study of Sr-Doped $CaTiO_3$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 103, p.263-268, 1993.

29 ERAZO, F.; STASHANS, A. Structural and electronic Properties of La-Doped $CaTiO_3$ Crystal. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 87, p. 225-231, 2002.

30 VASHOOK, V. Lanthanum doped calcium titanates: syntesis, crystal structure, thermal expansion and transport properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 354, p. 13-23, 2003.

31 QIN, S.; WU, X.; SEIFERT, F, Micro-Raman study of perovskites in the $CaTiO_3$-$SrTiO_3$ system. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions,** v. 19, p. 3751-3755, 2002.

32 HANAJIRI, Y. EXAFS analyses of $CaTiO_3$ doped with Ce, Nd and U. **Solid State Ionics**, v. 108, p. 343-348, 1998.

33 PINHEIRO, C. D. **Estudo mecânico-quântico de compostos com propriedades luminescentes**. São Carlos, 2003. 150 f. Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

34 BOUMA, B.; BLASSE, G. Dependence of luminescence of titanates on their cristal- structure. **Journal of Physical Chemistry of Solids**, v. 56, p. 232-238, 1995.

35 BLOCK, B. A.; WESSELS, B. W. Photoluminescence properties of Er^{3+} doped $BaTiO_3$ thin films. **Applied Physics Letter**, v. 65, p. 25-27, 1994.

36 GRABNER, L. Photoluminescence in $SrTiO_3$. **Physical Review**, v.177, p.1315-1318, 1969.

37 DIALLO, P. T. Improvement of optical performances of Pr^{3+} in $CaTiO_3$. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 324, p. 218-222, 2001.

38 ZANG, M. S.; YIN, Z.; CHEN, Q. Study of structural and photoluminescence properties in barium titanate nanocristals synthetized by hydrothermal process. **Solid State Communications**, v. 119, p. 659-663, 2001.

39 ZHANG, W. F. ; YIN, Z.; ZHANG, M. S. Roles of defects and grain size in photoluminesce of nanoscrystalline $SrTiO_3$. **Journal of Physical Condensed Matter**, v. 11, p. 5655-5660, 1999.

40 LEITE, E. R.; LANCIOTTI, F. ; PIZANI, P. S. ; SANTOS, L. P. S. dos; CARREÑO, N. L. V ; LONGO, E. Amorphization and grain size effect on milled $PbTiO_3$ studied by

Raman scattering and visible photoluminescence emission. **Applied Physics A**, v.74, p. 787-789, 2002.

41 LÁZARO, S. R. **Síntese e caracterização teórica de titanato de cálcio**. 2001. 60 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

42 PONTES, F. M. The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in $CaTiO_3$. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, p. 227-233, 2002.

43 WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review**, v. 5, p. 3144-3152, 1972.

44 RANGEL, J. H. G. **Síntese e caracterização de filmes finos de $PbLaTiO_3$ para aplicação óptica**. 2001. 150 f. Tese (Doutorado em química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1993.

45 LEITE, E. R. **Síntese de $SrTiO_3$ por Precursores Poliméricos e sua Sinterização**. São Carlos, 1993. 42 f. Tese (Doutorado em engenharia de materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1993.

46 LEITE, E. Influence of polymerization on the synthesis of $SrTiO_3$: Part I. Characteristics of the polymeric precursors and their thermal decomposition. **Ceramics International**, v. 21, p. 143-152, 1995.

47 YANG, Z. Z.; IAMADA, H.; MILLER, G. R. Synthesis and characterization of High-Purity $CaTiO_3$. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 64, p. 1550 -1554, 1985.

48 BALACHANDRAN, U.; EROR, N. G. Laser- Induced aman Scattering in calcium Titanate. **Solid State Communications**, v. 44, p. 815-818, 1982.

49 WENDLANT, W. W. **Thermal methods of analysis, chemical analysis.** New York: John Wiley & Sons, 1974. 548 p.

50 LEMANOV, V. V.; SOTNIKOV, A. V.; SMIRNOVA, E. P.; WEIHNACHT, M.; KUNZE, R. Perovskite as an incipient ferroelectric. **Solid State Communications,** v. 110, p. 611-614, 1999.

51 SHACKELFORD, J. F. **Introduction to materials science for engineers**. 4th ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1996. 670 p.

52 KRISHNA, P. S. R.; PANDEY, D.; TIWARI, V. S.; CHAKRAVARTHY, R.; DESANNACHARYA, B. A. Effect of powder synthesis procedure on calcium site occupancies in barium calcium titanate: a Rietveld analysis. **Applied Physics**

Letter, v. 62, n. 3, p. 231-233, 1993.

53 CANHAM, L. T. Silicon quantiun wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. **Applied Physics Letter**, v. 57, n. 10, p. 1046, 1990.

54 LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; LEE, E. J. H.; AGUIAR, R.; LONGO, E.; PONTES, D. S .L.; NUNES, M. S. J.; MACEDO, H. R.; PIZANI, P. S.; LANCIOTTI, F.; BOSCHI, T. M.; VARELA, J. A.; PASKOCIMAS, C. A. A novel approach for the development of photoluminescence materials. **Applied Physics A**, v. 4, n. 74, p. 529-532, 2002.

55 LEITE, E. R.; PARIS, E. C.; PONTES, F. M.; PASKCIMAS, C. A.; LONGO, E.; SENSATO, F.; PINHEIRO, C. D.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; CAMPOS, C. E. M.; LANCIOTE, F. The origin of photoluminescence in amorphous lead titanate. **Journal of Materials Science**, n. 38, v. 6 , p.1175-1178, 2003.

56 LENJER, S.; SCHIRMER, O. F.; HESSE, H.; KOLL, T. W. Condution states in oxide peroviskites: three manifestation of Ti^{+3} Jahn-Teller polarons in barium titanates. **Physical Review B**, n. 66, v.16, n. 165106, 2002.

57 RESEND, S. M. **Física de materiais e dispositivos eletrônicos**. Recife: UFPe,1996.

58 SOLEDADE, L. E. B.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; LANCIOTTI, F.; CAMPOS, C. E. M.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A. Room-temperature photoluminescence in amorphous $SrTiO_3$ – the influence of acceptor – type dopants. **Applied Physics A Materials Science & Processeng**, v. 5, n. 75, p. 629-632, 2002.

59 WOODWARD, P. M. Octahedral tilting in perovskite. I. Geometrical considerations. **Acta Crystallographica Section B**, v. 53, p. 32-53, part. 1, 1997.

60 YUATAKA, H.; TSUNEO, M. Exafs analyses of $CaTiO_3$ doped Ce, Nd and U. **Solid State Ionics**, v.108 , p. 343-348, 1998.

61 MACHADO, R. Fotoluminescência e adsorção de CO_2 em nanopartículas de $CaTiO_3$ dopadas com lantânio. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 862-865, 2004.

62 LONGO, E.; VARELA, J. A.; LEITE, E. R.; PIZANI, P. S. Density functional theory calculation of the electronic structure of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$: photoluminescent properties and structural disorder. **Physical Review B**, v. 125115, 2004.

63 FINGER, C. J. A correction for powder diffraction peak asymetric due to

axial divergence**. Journal Applied Crystalographic**, v.27, p. 892-900, 1994.

64 STEPHENS, P.W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal Applied Crystallographic**, v. 32, p. 281-289, 1999.

65 ZHAO – XU, C.; CHEN, Y.; YUAN-SHENG, J. Comparative study of perovskite compounds. 1. $ATiO_3$ (A= Ca, Sr, Ba and Pb) perovskites. **Journal Physics Chemistry B**, v. 106, p. 9986-9992, 2002.

66 LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **General structure analysis system**. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory. 2001. 224 p.

67 SPRAGUE ELETRIC COMPANY (United States). Maggio P. Pechini. **Method of preparing lead alkaline heart titanates and niobates and coating meted using the same to form a capacitor.** US 3, 330, 697, 26 Aug. 1963, 11 July 1967.

68 FREITAS, G. F. G. Photoluminescence in amorphous PLZ**. Ceramics Internacional**, v. 48, p. 1-7, 2002.

69 GOLDBERG, P. **Luminescence of inorganics solids.** New York: Academic Press, 1996. 156 p.

70 LANCIOTTI, F. Jr. Amorphization and grain size effect on milled $PbTiO_3$ studied by raman scattering and visible photoluminescence emission**. Applied Physics A,** v. 77, p. 87-93, 2001.

71 PIZANI, P. S. Photoluminescence of disordered ABO_3 perovskites. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 6, p. 824-826, 2000.

72 ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras raras.** Rio de Janeiro: CETEM, 1994. 212 p. (Série da Tecnologia Mineral, 66).

73 TECNOLOGIA de materiais. Disponível em: <www.techmat.com.br/>. Acesso em: 05 nov. 2004.

74 CAVALCANTE, L. S. Intense visible photoluminescence in $(Ba(Zr_{0,25}Ti_{0,75}$ thin films. **Applied Physics Letters**, v. 90, p. 0119011-0119013, 2007.