



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



SÍNTESE DE PEROVSKITAS NANOMÉTRICAS COM
ESTRUTURA $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$ (M=Ba, Ca e Sr).

SAYONARA ANDRADE ELIZIÁRIO

Tese de Doutorado

2010

SAYONARA ANDRADE ELIZIÁRIO

Síntese de Perovskitas Nanométricas Com Estrutura $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$

(M=Ba, Ca e Sr).

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para a obtenção do título de DOUTOR em Química, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo
Co-orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Bueno

Araraquara- SP
2010

FICHA CATALOGRÁFICA

Eliziário, Sayonara Andrade

E43s Síntese de perovskitas nanométricas com estrutura
Pb_{1-x}M_xTiO₃ (M=Ba, Ca e Sr) / Sayonara Andrade Eliziário.
– Araraquara : [s.n], 2010
190 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Elson Longo
Coorientador: Paulo Roberto Bueno

1. Físico química. 2. Microondas. Perovskitas.
3. Fotoluminescência. 4. Ferroeletricidade. I. Título.

SAYONARA ANDRADE ELIZIÁRIO

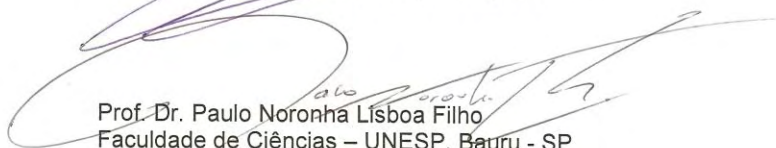
Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Araraquara, 20 de dezembro de 2010.

BANCA EXAMINADORA



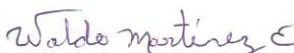
Prof. Dr. Elson Longo da Silva (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara – SP



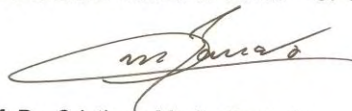
Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho
Faculdade de Ciências – UNESP, Bauru - SP



Prof. Dr. Paulo Sergio Pizani
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – UFSCar, São Carlos - SP



Prof. Dr. José Waldo Martinez Espinosa
Universidade Federal de Goiás – UFG, Catalão - GO



Prof. Dr. Cristiano Morita Barrado
Instituto de Ciências Exatas e Naturais - UFPA, Belém - PA

DADOS CURRICULARES

1 - DADOS PESSOAIS

Nome: Sayonara Andrade Eliziário

E-mail: sayonaraea@yahoo.com.br

2 - FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

- 2002 - 2005** Graduação em Química Industrial.
Universidade Federal da Paraíba, UFPB, Paraíba, Brasil.
- 2005 - 2007** Mestrado em Química.
Universidade Federal da Paraíba, UFPB, Paraíba, Brasil.
Bolsista do (a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de
Nível Superior, CAPES, Brasil.
- 2007 – 2010** Doutorado em Química
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP,
Brasil.
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e
Tecnológico, CNPq, Brasil.

3 – TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS:

Em Anais de Congressos:

ELIZIÁRIO, S. A.; SANTOS, I. M. G; LONGO, E. ; LIMA, S. J. G.; SOLEDADE, L. E. B.; PASKOCIMAS, C. A.; SOUZA, A. G. Dark pigments, based on chromites, free from Cr^{6+} . In: 6th Brazilian MRS Meeting, 2007, Natal.

VIEIRA, C. G.; **ELIZIÁRIO, S. A.**; SANTOS, I. M. G; LIMA, S. J. G.; LONGO, E. ; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. G. Black pigments from the $\text{CoFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$) system.. In: 6th Brazilian MRS Meeting, 2007, Natal.

VIEIRA, C. G.; **ELIZIÁRIO, S. A.**; SANTOS, I. M. G; LIMA, S. J. G.; LONGO, E. ; SOUZA, A. G.; SOLEDADE, L. E. B. Effect of the network former on the color of cobalt-containing pigments.. In: 6th Brazilian MRS Meeting, 2007, Natal.

ELIZIÁRIO, S. A.; XAVIER, C. S.; BOMIO, M. R. D.; VARELA, J. A.; LONGO, E., (Pb,Ba)TiO₃ nanopowders synthesized by a adapted domestic microwave hydrothermal. In: VII Encontro da SBPMat, 2008, Guarujá – SP.

ELIZIÁRIO, S. A.; XAVIER, C. S.; BOMIO, M. R. D.; VARELA, J. A.; LONGO, E., Effect of variation of reagents on the morphology barium lead titanium synthesized from microwave hydrothermal method. In: VII Encontro da SBPMat, 2008, Guarujá – SP.

XAVIER, C. S.; **ELIZIÁRIO, S. A.;** BOMIO, M. R. D.; VARELA, J. A.; LONGO, E., Microwave-assisted hydrothermal synthesis of CZO powders. In: VII Encontro da SBPMat, 2008, Guarujá – SP.

XAVIER, C. S.; **ELIZIÁRIO, S. A.;** BOMIO, M. R. D.; VARELA, J. A.; LONGO, E., Microwave-assisted hydrothermal synthesis of flower-like ZnO powders. In: VII Encontro da SBPMat, 2008, Guarujá – SP.

ELIZIÁRIO, S. A.; XAVIER, C. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E., Formation of photoluminescents mesocrystals by hydrothermal microwave assisted method. In: 12th AMPERE, 2009, Karlsruhe - Alemanha.

XAVIER, C. S.; **ELIZIÁRIO, S. A.;** VARELA, J. A.; LONGO, E., Synthesis and characterization of nanostructured oxides processing by microwave-assisted hydrothermal method. In: 12th AMPERE, 2009, Karlsruhe - Alemanha.

ELIZIÁRIO, S. A.; XAVIER, C. S.; SEQUINEL, T.; VARELA, J. A.; LONGO, E., The effect of Pb on the growth mechanism of CaTiO₃ mesocrystals by template-free. In: 11th ICAM e VIII Encontro da SBPMat, 2009, Rio de Janeiro - RJ.

ELIZIÁRIO, S. A.; XAVIER, C. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E., Microwave hydrothermal synthesis and optical properties HfO₂ rice-like. In: 11th ICAM e VIII Encontro da SBPMat, 2009, Rio de Janeiro - RJ.

XAVIER, C. S.; **ELIZIÁRIO, S. A.;** BOMIO, M. R. D.; SCZANCOSKI, J. C.; CAVALCANTE, L. S.; MAXIMO, S. L.; VARELA, J. A.; LONGO, E., Photoluminescence property of CaZn₂(OH)₆.2H₂O processed by microwave-hydrothermal method. In: 11th ICAM e VIII Encontro da SBPMat, 2009, Rio de Janeiro - RJ.

Apresentação Oral em eventos:

ELIZIÁRIO, S. A.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; LONGO, E. ; LIMA, S. J. G. ; PASKOCIMAS, C. A. ; SOLEDADE, L. E. B. Influence of the Zn and Mg dos modifiers in spinel chromites.. 2007. In: 6th Brazilian MRS Meeting, 2007, Natal.

Em Periódicos Internacionais:

ELIZIÁRIO, S. A.; CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; **Erro! Indicador não definido.;** VARELA, J. A.; ESPINOSA, J. W. M.; LONGO, E. Morphology and Photoluminescence of HfO₂ Obtained by Microwave-Hydrothermal. Nanoscale. Research Letters, p. 1556, 2009.

SAVU, R.; PARRA, R.; JOANNI, E.; JAN?AR, B.; **ELIZIÁRIO, S. A.**; CAMARGO, R. DE; BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; ZAGHETE, M. A. The effect of cooling rate during hydrothermal synthesis of ZnO nanorods. Journal of Crystal Growth, v. 311, p. 4102-4108, 2009

Submissão:

Title: "Black and Green Pigments Based on chromium-cobalt spinels"

Materials Chemistry and Physics

Ms. Ref. No.: MATCHEMPHYS-D-10-00522R1

Estágio doutoral:

Participação de atividades de pesquisa científica no campo de "microwave processing, synthesis of nano-scaled powders and applications" no Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute for Pulsed Power and Microwave Technology, Germany, durante o período de 4 semanas.

Dedicatória

**Aos meus pais, às minhas irmãs e aos
meus sobrinhos João Vitor e Letícia.**

Agradecimentos

A Deus, pelo dom da vida e por se fazer presente sempre, inclusive quando duvidei que estava ao meu lado;

À minha família, pelo apoio incalculável na realização de mais um sonho e pelas incansáveis e insistentes palavras de força que não me deixaram desanimar;

Ao meu adorável avô, ao qual não pude dar o último abraço, mas que me deixa a lembrança do abraço gostoso e da conversa demorada e curiosa sobre “esses lados de terra”;

Ao meu orientador e professor Dr. Élon Longo, pela dedicada orientação, não só profissionalmente, motivação e confiança, essenciais na concretização do trabalho;

Ao professor e co-orientador Dr. Paulo Roberto Bueno, pelo apoio contínuo na realização da minha pesquisa científica;

Aos professores Dr. Mário Cilense, Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos, Dra. Maria Aparecida Zaghet Bertochi, Dr. Assis Vicente Benedetti, Dra. Hebe de las Mercedes Villullas, Dr. Cecílio Sadao Fugivara e Dr. Massao Ionashiro, que me doaram atenciosamente parte do seu precioso tempo para discussões científicas, acadêmicas e/ou que me incentivaram a continuar o meu caminho, no decorrer desses anos;

À todos os queridos amigos do LIEC, os que já tomaram um novo caminho e aos que ainda aqui estão: Raluca, Ednan, Grazielle, Ailton, Elaine, Josiel, Rodrigo, Ederson, Ronald, Márcio, Mariele, Graça, Carla, Márcio Grandão, Dani, Willian, Naira, Gisele, Thiago, Joyce, Poliani, Pedro, Ranilson, Gisane, Sílvia, Cibele, Simone, Manoel, Suzi, Thiago, Diego, Naiara, Miguel, Guilhermina, Thiago, Larissa, Ana Paula, Laércio e Júlio, pelas horas de convivência agradável, companheirismo, apoio nos momentos de dificuldades e colaboração no desenvolvimento do trabalho;

A Rafael Nunes, pelo carinho, atenção e empenho em motivar-me, e mais ainda pela sensibilidade em saber exatamente as horas que precisei de cada uma destas coisas;

Aos meus amigos do IQ e as companheiras de república, Fanta, Mônica e Aline, pela amizade, companheirismo e momentos de alegria;

As amigas Camila Xavier e Selma Gutierrez, um agradecimento especial pelo apoio e amizade constante e pelas discussões fundamentais na finalização do meu trabalho;

Aos funcionários do IQ, em especial, Neide Felício e Maria do Carmo pela dedicação ao trabalho, apoio, amizade e carinho;

A Tarek Fernandes, Rorivaldo Camargo, Ricardo, Nivaldo, Marina Magnani e Peter Hammer pelas execuções das análises e pela amizade construída;

As secretárias Sandra, Patrícia, Wenia e Célia (coordenação de Pós-Graduação em Química), Rose (LIEC), Marli (FAPESP) e Carmem (Físico-Química), pela ajuda e dedicação;

A toda comunidade do Instituto de Química - UNESP;

Ao professor Dr. Maximo Liu pela parceria com nosso grupo e apoio no desenvolvimento do trabalho;

Aos professores que participaram da qualificação e banca examinadora;

Ao apoio financeiro concedido pela FAPESP (PROCESSO N°: 07/57636-3);

Aos amigos conquistados durante a minha passagem por Araraquara;

E a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a conclusão desta tese.

***O pensamento lógico pode levar você de A a B, mas
a imaginação te leva a qualquer parte do Universo.***

Albert Einstein

***Amor, trabalho e sabedoria são as fontes de nossas vidas;
deveriam também governá-la.***

Wilhelm Reich

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo estudar a formação dos pós com sistemas $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, em que $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 , por intermédio do método hidrotermal associado ao aquecimento em forno de microondas. Estudos foram realizados para a obtenção de um maior entendimento das diferentes propriedades ópticas e eletrônicas das perovskitas, em função da concentração dos dopantes e dos diferentes tempos utilizados nas sínteses. A fim de verificar as suas características estruturais estes pós foram analisados por difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível (UV-vis), espectroscopia na região do infravermelho (IV) e de fotoluminescência (FL). Os resultados de DRX confirmaram a presença da fase $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ juntamente com a fase BaCO_3 , enquanto que as fases $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ apresentam-se monofásicas. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV) indicam o mecanismo de cristalização-dissolução-recristalização para as amostras do sistema $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ e formação de mesocristais para as amostras de PCT. Todos os materiais sintetizados apresentaram propriedades fotoluminescentes, apresentando emissões na região de diferentes comprimentos de onda, sugerindo que as amostras possuem propriedades estruturais que dependem do cátion adicionado. Dessa forma, a emissão pode ser atribuída a distorções nos clusters $[\text{TiO}_6]$, bem como a existência de clusters complexos de $[\text{TiO}_5]$, $[\text{BaO}_{11}]$, $[\text{CaO}_{11}]$ e $[\text{SrO}_{11}]$ associados as vacâncias de oxigênio. Testes de aplicação de ferroeletricidade foram realizados, porém as amostras sofreram baixa densificação devido a volatilização do chumbo, no aquecimento em forno convencional.

Palavras-chave: perovskitas, método hidrotermal-microondas e fotoluminescência.

ABSTRACT

In this work, were studied the formation of powders by microwave hydrothermal method in systems $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ and $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, where $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1 . Studies were conducted to obtain a greater understanding of the different optical and electronic properties of perovskites, depending on the concentration of dopants and different times used in the synthesis. These powders were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy field emission gun (FEG-SEM), ultraviolet visible spectroscopy (UV-vis) infrared spectroscopy (IV) and photoluminescence spectroscopy (PL). The XRD patterns confirmed the second phase BaCO_3 in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$, while the phase $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ present single-phase and the phase $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ present two structural phases of same composition at 140°C . FEG-SEM micrographs indicate the mechanism of crystallization-dissolution-recrystallization for samples of the system $\text{Pb}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ and “non-classical crystallization” with mesocrystal formation for samples of the system PCT. All materials synthesized showed photoluminescent properties, showing regions emissions of different wavelengths, suggesting that samples have structural properties that depend on the cation added. Thus, the emission can be attributed distortions in the clusters $[\text{TiO}_6]$, and existence of complex clusters $[\text{TiO}_5]$, $[\text{BaO}_{11}]$, $[\text{CaO}_{11}]$ e $[\text{SrO}_{11}]$ associated oxygen vacancies. Tests were performed applying ferroelectricity, but the samples were subjected to low densification due to volatilization of lead in the conventional oven heating.

Keywords: perovskites, microwave-hydrothermal method and photoluminescence

Índice de Figuras

Figura 1 - Estrutura da perovskita distorcida pela adição dos átomos de Y e Zr.	7
Figura 2 - Representação de “clusters complexos” de um material desordenado, composto tetraedros, octaedros e cubo-octaedros desordenados.....	8
Figura 3 - Principais mecanismos de aquecimento sobre irradiação microondas: (a) polarização dipolar e (b) mecanismo de condução iônica.	16
Figura 4 - Processo de excitação e emissão para material hipotético.....	19
Figura 5 - Curva de histerese para materiais ferroelétricos	24
Figura 6 - Microondas hidrotermal adaptado a partir de um microondas doméstico e seu reator	34
Figura 7 - Fluxograma da síntese utilizando MH	38
Figura 8 - DRX das amostras sintetizadas a partir do TiO_2 em função do tempo de reação.....	49
Figura 9 - Mecanismo de modificação do alcóxido.	51
Figura 10 - Espectro Raman do $\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{RO})_{4-x}$ obtido após hidrólise em MH.	52
Figura 11 - Espectros de RMN ^{13}C para as soluções de $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ modificado antes e após reação no MH.	54
Figura 12 - Difratoograma de raios X do $\text{Ti}(\text{OH})_4$, após secagem.	55
Figura 13 - Espectro de absorção na região do Infravermelho do pó $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{RO}_{4-x}$	57
Figura 14 - Mecanismo de reação para a modificação do $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ após MH.	58
Figura 15 - Análise Termogravimétrica do $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{RO}_{4-x}$, após secagem.	59
Figura 16 - Difratoogramas de raios X para o sistema $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidos com diferentes reagentes. Ao lado, o inset da região $2\theta = 29-34^\circ$	60
Figura 17 - Imagens de FEG para o sistema PBT obtido com diferentes reagentes isopropóxido + acetatos (b) butóxido + acetatos (c) isopropóxido + nitratos (d) butóxido + nitratos.....	62
Figura 18 - Difratoogramas de raios X para o sistema $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidos com diferentes bases.....	65
Figura 19 - Difratoogramas de raios X para o sistema $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidos com diferentes surfactantes	67
Figura 20 - Imagens de FEG para o sistema $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtido com diferentes surfactantes PEGs (a) 400, (b) 2000, (c) 8000 e (d) 20000.	69
Figura 21- Difratoogramas de raios X para o sistema $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidos em diferentes temperaturas.....	71
Figura 22 - Imagens de FEG para o sistema $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtido a temperatura de (a) 100°C e (b) 120°C	73
Figura 23 - Difratoogramas de raios X para o sistema $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtido em diferentes tempos de síntese.	74
Figura 24 - Gráfico do refinamento pelo método de Rietveld para o sistema $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtido em diferentes tempos de síntese (a) 30 min, (b) 1 h (c) 2 h e (d) 4 h.	76
Figura 25 - Análise Termogravimétrica para a amostra $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ sintetizada em 30 minutos	79
Figura 26 - Parâmetro de rede das amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes tempos de síntese.	80
Figura 27 - Micrografias das amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes tempos de síntese: (a) 30 min; (b) 1h; (c) 2h e (d) 4 h.	82

Figura 28 - Mecanismo de crescimento proposto para as amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes tempos de síntese: 30 min, 1, 2 e 4 h.....	83
Figura 29 - Espectros Raman das amostras das amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes tempos de síntese: 30 min, 1, 2 e 4 h.	86
Figura 30 - Espectros na região do Infravermelho das amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes tempos de síntese.	88
Figura 31 - Espectros na região do UV-Visível das amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes tempos de síntese: (a) 30 min; (b) 1 h; (c) 2 h e (d) 4 h.....	90
Figura 32- Modelo esquemático descrevendo o surgimento da desordem sobre os estados $2p$ do oxigênio e $3d$ do titânio associada à ordem periódica.	93
Figura 33 - Espectros de emissão fotoluminescente das amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ sob excitação em 460 nm, obtidas em diferentes tempos de síntese: (a) 30 min;	95
Figura 34- Espectros de emissão fotoluminescente das amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ sob excitação em 355 nm, obtidas em diferentes tempos de síntese: (a) 30 min;	96
Figura 35 - Difrátogramas de raios X para o sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ obtido com diferentes composições	99
Figura 36 – Espectros Raman para o sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ obtido com diferentes composições	100
Figura 37 - Micrografias das amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes composições, em que $x=$ (a) 1, (b) 0,75, (c) 0,25 e (d) 0.....	102
Figura 38 – Espectros de emissão FL para o sistema $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ obtidos com as composições em que x : (a) 0,25; (b) 0,5; (c) 0,75; (d) 1 e (e) comparação.....	104
Figura 39- DRX das amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidas em função do tempo de síntese.	106
Figura 40- Parâmetros de rede das amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes tempos de síntese.	106
Figura 41- Tamanhos de cristalito das amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes tempos de síntese.	107
Figura 42- DRX das amostras de $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ com diferentes composições obtidas em (a) 30 e (b) 120 min de reação.	109
Figura 43- Parâmetros de rede das amostras de $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ com diferentes composições obtidas em 30 min de reação.....	109
Figura 44- Tamanhos de cristalito das amostras de $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ com diferentes composições obtidas em 30 min de reação.....	110
Figura 45- Espectro Raman das amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes tempos de síntese.	111
Figura 46- Espectro Raman das amostras de $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ com diferentes composições obtidas em 30 min de reação.	112
Figura 47- Espectro de UV-vis da amostra $\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidas em 60 min de reação.	113
Figura 48- Espectro de UV-Vis das amostras $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes composições, em que $x=$ (a) 1, (b) 0,75, (c) 0,5 e (d) 0,25.....	115
Figura 49- Espectros de FL das amostras $\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes tempos de reação.....	116
Figura 50- Espectros de FL das amostras $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes composições, em que $x=$ 1, 0,75, 0,5 e 0,25.....	117
Figura 51- Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de (a) nanocubos, (b) padrão de difração e (c) HRTEM da amostra $\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ sintetizada em 30 min. ..	119
Figura 52 – Micrografias das amostras $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ obtidas em 30 min de reação e em diferentes composições, em que $x=$ (a) 1, (b) 0,75, (c) 0,5 e (d) 0,25.....	120

Figura 53- DRX das amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes tempos de síntese.	122
Figura 54- DRX das amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com diferentes composições obtidas em 240 min de reação.	123
Figura 55- Parâmetros de rede das amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com diferentes composições obtidas em 240 min de reação.	123
Figura 56- FWHM das amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com diferentes composições obtidas em 240 min de reação.	124
Figura 57- Espectro Raman das amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes tempos de síntese.	126
Figura 58- Espectro Raman das amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com diferentes composições obtidas em 240 min de reação.	126
Figura 59 – Micrografias das amostras $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ obtidas em 30 min de reação e em diferentes composições, em que x= (a) 1, (b) 0,75, (c) 0,5 e (d) 0,25.	128
Figura 60- Espectro de UV-vis da amostra $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ obtida em 240 min de reação com x: (a) 0,25; (b) 0,5 e (c) 0,75.	129
Figura 61- Espectro de UV-vis das amostras puras (a) CaTiO_3 e (b) PbTiO_3 obtidas em 240 min de reação.	130
Figura 62- Espectro de Infravermelho da amostra $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ obtida em 240 min de reação.	131
Figura 63- Espectros de FL das amostras $\text{Pb}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes tempos de reação.	133
Figura 64- Espectros de FL das amostras $\text{Pb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$ com diferentes composições.	134
Figura 65- Difrátogramas de raios X para o sistema PBT após sinterização a 138	138
Figura 66- Difrátogramas de raios X para o sistema PST após sinterização a 1100 °C por 12 h.	138
Figura 67 - Difrátogramas de raios X para o sistema PCT após sinterização a 139	139
Figura 68- Difrátogramas de raios X para PT após sinterização a 1100 °C por 12 h. . 139	139
Figura 69- Imagens FEG dos corpos cerâmicos sinterizados a 1100 °C/ 12 h para amostras do sistema PBT.	142
Figura 70- Imagens FEG dos corpos cerâmicos sinterizados a 1100 °C/ 12 h para amostras dos sistemas PST e PCT.	143
Figura 71- Imagem FEV do corpo cerâmico sinterizado a 1100 °C/ 12 h para o sistema PT.	144
Figura 72- Medidas J-E para os sistemas (a) PBT (b) PST e (c) PCT sinterizadas a 1100 °C/ 12 h.	146
Figura 73- Curvas de histerese ferroelétrica das amostras (a) 25 PBT; (b) 50 PBT; (c) 75 PBT e (d) 100 BT sinterizados a 1100 °C/ 12 h 149	149
Figura 74- Curvas de histerese ferroelétrica das amostras (a) 25 PCT; (b) 50 PCT; (c) 75 PCT e (d) 100 BT sinterizados a 1100 °C/ 12 h 150	150
Figura 75- Curvas de histerese ferroelétrica das amostras (a) 25 PST; (b) 50 PST; (c) 75 PST e (d) 100 ST sinterizados a 1100 °C/ 12 h 151	151
Figura 76- Curva de histerese ferroelétrica da amostra 100 PT a 1100 °C/12 h 151	151
Figura 77- Medidas de (a) perda e (b) constante dielétrica para os sistemas PBT, sinterizados a 1100 °C por 12h.	155
Figura 78- Medidas de (a) perda e (b) constante dielétrica para os sistemas PCT, sinterizados a 1100 °C por 12h.	155
Figura 79- Medidas de (a) perda e (b) constante dielétrica para os sistemas PST, sinterizados a 1100 °C por 12h.	156

Índice de Tabelas

Tabela I - Materiais utilizados na síntese dos pigmentos.	33
Tabela II- Picos de identificação do ^{13}C por RMN	54
Tabela III- Resultados quantitativos dos refinamentos estruturais pelo método de Rietveld para o para o sistema $\text{Pb}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ obtido a 140 °C em diferentes tempos de reação.....	77
Tabela IV – Densidades das amostras a verde e após sinterização a 1100 °C	136
Tabela V – Valores de P_r e E_c das amostras sinterizadas a 1100 °C/ 12h.	152
Tabela VI – Valores de perda e constantes dielétricas das amostras sinterizadas a 1100 °C/ 12h.....	157

Índice de Equações

Equação 1 - Fator de tolerância para perovskitas.....	6
Equação 2 – Índice de ponderado da qualidade do refinamento Rietveld.....	40
Equação 3 – Índice <i>goodness of fit</i> do refinamento Rietveld.....	41
Equação 4 – Índice de qualidade do refinamento Rietveld em função das intensidades dos picos de Bragg.....	41
Equação 5 – Cálculo de densidade para compactos a verde.....	44
Equação 6 – Cálculo de densidade pelo método de Arquimedes.....	44
Equação 7 – Densidade relativa dos compactos sinterizados.....	44
Equação 8 – Resistividade pela Lei de Ohm.....	45
Equação 9 – Capacitância dielétrica.....	46
Equação 10 – Reação de hidrólise do alcóxido de titânio.....	50
Equação 11 – Formação de clusters com notação de Kroger Vink.....	118
Equação 12 – Formação de clusters com notação de Kroger Vink.....	118
Equação 13 – Formação de clusters com notação de Kroger Vink.....	118

Lista de Abreviaturas e Siglas

PBT – titanato de chumbo e bário
PCT – titanato de chumbo e cálcio
PST – titanato de chumbo e estrôncio
 BaCO_3 – carbonato de bário
MH – método hidrotermal assistido por microondas
DRX – difração de raios X
 E_{gap} – energia do gap
IV – Espectroscopia na região do Infravermelho
MEV-FEG – Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de elétrons por Emissão de Campo
UV-vis – Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível
CTAB – brometo de cetiltrimetil amônio
PEG - polietilenoglicol
SDS – dodecil sulfato de sódio
FL – fotoluminescente ou fotoluminescência
PDF – Powder Diffraction File
JCPDS - Joint Committee of Powder Diffraction Standards
LIEC - Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica
INCTMN – Instituto Nacional de Ciências dos Materiais em Nanotecnologia
BV – banda de valência
BC – banda de condução
STE – estado excitado
pH – potencial hidrogeniônico
EDS – espectroscopia por energia dispersiva
 $\tan \delta$ - fator de dissipação
 λ - comprimento de onda
 2θ - ângulo de Bragg
 R_F – índice da qualidade do refinamento em função das intensidades dos picos de Bragg
 R_{wp} - índice ponderado da qualidade do refinamento em função dos pontos do perfil de difração dos raios X
 R_{exp} - índice estatisticamente esperado para R_{wp}
 χ^2 – *goodness off fit* ou precisão do ajuste (h k l) – índices de Miller

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Novos Materiais	1
1.2 A estrutura cristalina das perovskitas	5
1.3 Método Hidrotermal assistido por Microondas.....	13
1.4 Fotoluminescência	17
1.5 Materiais Ordenados e Desordenados	21
1.6 Ferroeletricidade	23
1.7 Revisões bibliográficas	26
2. OBJETIVOS	32
3. EXPERIMENTAL	33
3.1 Materiais e método	33
3.2 Sínteses dos pós	34
3.3 Conformação dos corpos cerâmicos.....	36
3.4 Técnicas de caracterização	39
3.4.1 Análise Térmica (AT).....	39
3.4.2 Difração de raios-X (DRX)	39
3.4.3 Refinamento pelo Método de Rietveld.....	39
3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução	41
3.4.5 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)	42
3.4.6 Ressonância Magnética Nuclear.....	42
3.4.7 Espectroscopia Raman.....	42
3.4.8 Espectroscopia na região do UV-Visível.....	43
3.4.9 Espectroscopia de fotoluminescência	43
3.4.10 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	44
3.4.11 Medidas de densidade.....	44
3.4.12 Caracterização Elétrica	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 Influência dos parâmetros na síntese.....	47
4.1.1 Síntese dos pós a partir do TiO_2	48
4.1.2 Síntese dos pós a partir do alcóxido de titânio	50
4.1.3 Influência do tipo de reagente na síntese do $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$	59

4.1.4	Influência da concentração e tipo da base na síntese do $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$	63
4.1.5	Influência do surfactante na síntese do $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$	65
4.1.6	Influência da temperatura na síntese do $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$	70
4.1.7	Influência do tempo na síntese do $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$	73
4.1.8	Influência da composição na síntese do $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$	98
4.2.	Caracterização dos pós sintetizados na composição $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$.....	105
4.3	Caracterização dos pós sintetizados na composição $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$.....	121
4.4	Obtenção de corpos cerâmicos e monitoramento da sinterização em forno convencional.....	134
4.5	Caracterização das cerâmicas por medidas de condutividade elétrica	145
4.6	Caracterização das cerâmicas por medidas de histerese ferroelétrica.....	147
4.7	Caracterização das cerâmicas por constante e perda dielétrica	152
6.	CONCLUSÕES.....	158
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	160
8.	REFERÊNCIAS	161

1. INTRODUÇÃO

1.1 Novos Materiais

Durante séculos a síntese e o processamento dos materiais basearam-se no empirismo. Nas últimas décadas a análise, síntese e o processamento dos materiais beneficiaram-se da incorporação de um entendimento científico fundamental, mas essas percepções teóricas mais sofisticadas somente podiam oferecer diretrizes qualitativas para o modelamento e a previsão. Nos últimos anos, houve o surgimento de um enorme poder computacional, novos instrumentos, evolução de técnicas experimentais e de caracterização, o que permitiu mudar as diretrizes de projetos e processamento de materiais¹.

O que se convencionou chamar de revolução de novos materiais é na verdade o resultado da difusão das inovações tecnológicas fruto do desenvolvimento da ciência e da tecnologia de materiais. A necessidade de novos produtos e processos passa a exigir o aperfeiçoamento contínuo dos materiais realimentando a demanda por pesquisas. Os avanços no campo dos materiais, um universo em formação, são frutos dos conhecimentos científicos interdisciplinares, com uma grande variedade de descobertas ou transformações. A expressão *novos materiais* não representa necessariamente materiais novos. Eles incluem composições e que resultam em um conjunto de propriedades e funções excepcionais, garantindo suas aplicações nos setores denominados tecnologia de ponta, ou alta tecnologia, bem como nos setores tradicionais que vem empreendendo um esforço de modernização, pela incorporação desses materiais. Frequentemente, os progressos obtidos nesta área são resultados de inovações tecnológicas de processamento, com um bom embasamento científico, resultando em melhorias graduais, mas de grande significação técnico-econômica^{1,2}.

Com o grande avanço tecnológico, a elaboração e desenvolvimento de novos materiais tornaram-se imprescindíveis, proporcionando aos mais variados setores da indústria e da pesquisa a busca por substâncias que apresentem novas propriedades físico-químicas, menor impacto ambiental e menor custo de produção. Incrementar estas propriedades passou a ter importância estratégica visando às grandes companhias de diversos setores industriais, devido à crescente necessidade de gerar novas tecnologias e de aumentar a eficiência de dispositivos ou de equipamentos que possam suprir as necessidades da sociedade moderna¹.

Atualmente, pesquisadores de diversos países têm direcionado os seus estudos para o desenvolvimento de materiais que possam oferecer atrativas propriedades físicas e/ou químicas, tais como: magnéticas, dielétricas, piezoelétricas, ferroelétricas, catalíticas e fotoluminescentes³⁻⁸.

Até o presente momento, a química tem dado uma importante contribuição à pesquisa, desenvolvimento e manufatura de materiais cerâmicos, onde seus métodos de síntese, para processamento não somente do pó, mas também como filmes, fibras, monolitos ou mesmo pós com tamanho de partículas controladas, passaram a apresentar diversas vantagens sobre os métodos convencionais, como a mistura de óxidos, caracterizados por alto consumo de energia devido às altas temperaturas de calcinação e elevado tempo de moagem. O domínio das propriedades extremas e sua correlação com o processo de síntese tem sido objeto dos diversos campos da ciência¹.

A síntese hidrotérmica foi recentemente considerada como um método potencialmente superior pelo baixo custo de produção de pós cerâmicos por causa da economia considerável de energia devido às baixas temperaturas envolvidas durante o processamento. Além disso, esse método pode levar a pós de monocristais ultrafinos sem qualquer necessidade de modificação, ao contrário de muitas técnicas de alta

temperatura. Com o passar dos anos, o método sofreu melhorias como a combinação do método hidrotérmico com o uso do campo elétrico e a utilização do método assistido pelo aquecimento via microondas. A combinação da técnica hidrotérmica com as microondas, recentemente, vem demonstrando o valor desta técnica em sintetizar óxidos simples, binários ou mistos pelo controle adequado de pH, temperatura, pressão e concentração de espécies químicas. O uso das microondas aumenta a cinética de uma ou duas ordens de magnitude em relação ao processo hidrotermal convencional e resulta na síntese de pelo menos uma nova fase nas experiências preliminares. As vantagens ambientais da preparação dos pós de eletrocerâmicas à base de chumbo ou tálio e supercondutores de bismuto em sistema fechado são óbvias. Muitos destes trabalhos envolvendo este método apresentam como resultados pós de morfologia controlada e excelentes propriedades fotoluminescentes^{9, 10}.

Dentre os diversos estudos, os compostos com estrutura perovskita, ABO_3 , e seus derivados tem sido amplamente investigados devido o seu elevado potencial tecnológico e sua utilização em uma gama de aplicações decorrentes das suas propriedades físico-químicas favoráveis⁴. Suas estruturas eletrônicas e propriedades fotofísicas, têm sido alvo de muita pesquisa, nos quais vários esforços em especial, têm sido dedicados ao estudo da emissão de fotoluminescência pelos titanatos com estrutura $ATiO_3$ ($A = Ca, Sr, Ba, Pb$). Os princípios físicos que governam o estado estrutural de uma dada perovskita e como esse estado podem mudar têm sido objeto de investigação e debate. Em particular, ordem-desordem estrutural está sempre presente nos materiais reais e podem desempenhar um papel importante alterando ou limitando suas aplicações tecnológicas. Os efeitos de ordem-desordem podem ser as chaves para resolver vários problemas estruturais inexplicáveis relacionados com estrutura dos materiais sólidos. As emissões de FL em materiais perovskita são consideradas estreitamente relacionadas

com a estrutura cristalina e seus correspondentes poliedros do metal-oxigênio distorcidos. Em particular, os octaedros TiO_6 presentes nesta classe de materiais exibem flexibilidade estrutural. Possivelmente a manifestação mais evidente dessa flexibilidade é o fato de que, sob condições ambientais diversas estruturas de titanatos apresentam baixas simetrias que podem realmente ser derivada da estrutura cúbicos (grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$), através da rotação ou inclinação do octaedro regular, rígido ou devido a presença de octaedros TiO_6 distorcidos, sem que haja desconexão da célula^{4,9}.

A descoberta do efeito ferroelétrico e sua aplicação trouxeram progresso na ciência dos materiais, com um crescimento em busca de novos materiais, que têm melhores propriedades para aplicações específicas. Essa é a razão pela qual os investigadores ainda estão procurando um material monofásico novo, ou sistemas heterogêneos que satisfaça as condições exigidas.

No presente trabalho foi proposto sintetizar pós com estrutura perovskita, por intermédio do método hidrotermal associado ao aquecimento em microondas, para os sistemas $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, em que $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 . Foram realizados estudos estruturais e morfológicos para a um maior entendimento das diferentes propriedades das partículas, em função da espécie e concentração dos dopantes, do tempo e temperatura utilizados na síntese. Após a síntese dos pós, corpos cerâmicos foram preparados e caracterizados quanto ao comportamento elétrico e morfológico.

1.2 A estrutura cristalina das perovskitas

Um cristal é geralmente definido como um composto que tem seus átomos arranjados em um reticulado periódico tridimensional. Idealmente, o arranjo mais estável dos átomos em um cristal será aquele que minimiza a energia livre por unidade de volume. Desta forma, pode-se considerar que periodicidade é uma das mais importantes propriedades de um cristal, a partir dela temos a propriedade conhecida como simetria¹¹.

As operações de simetria são mais freqüentemente utilizadas para classificar diferentes estruturas cristalinas encontradas no sólido. Essa propriedade pode gerar até 14 estruturas cristalinas básicas, as quais são chamadas Redes Bravais. Essas redes de Bravais são agrupadas em sete sistemas de acordo com o tipo da célula unitária: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, cúbico, trigonal e hexagonal¹¹.

Óxidos do tipo perovskita ABO_3 têm estrutura ideal cúbica, mas devido algumas distorções podem produzir mudança da simetria, levando a organização em outras formas estruturais, como tetragonal, ortorrômbica ou romboédrica. As perovskitas são óxidos cerâmicos mistos com estrutura química do tipo ABO_3 , em que os cátions com raios iônicos maiores têm número de coordenação 12 e ocupam o sítio A, e os cátions com raios menores apresentam número de coordenação 6 e localizam-se no sítio B. O oxigênio finaliza o empacotamento da estrutura cúbica, formando também um octaedro no qual um átomo do sítio B ocupa o centro. O sítio A pode ser ocupado por um íon de metal alcalino, alcalino terroso, terras raras ou íons grandes como Pb^{2+} , Bi^{3+} , que representam o papel de modificador da rede e o B, por um metal de transição do grupo 3d, 4d ou 5d, que representa o papel de formador da rede¹².

A formação dos óxidos do tipo perovskita só ocorre quando a relação entre os raios dos íons metálicos envolvidos obedece ao fator de tolerância t (Equação 1), que deve estar entre 0,8-1,0.

$$t = \frac{(R_A + R_B)}{\sqrt{2R_B + R_O}} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde R é o raio iônico de A, B ou do Oxigênio.

A perovskita com $t=1$ é do tipo cúbica, apresentando elevada simetria e grau de ordem à curta, média e longa distância bem definido¹².

As perovskitas podem ser facilmente sintetizáveis, com uma ampla flexibilidade de composição, o que deriva do fato de que 90% dos elementos metálicos naturais da tabela periódica serem considerados estáveis na estrutura, baixo custo e alta estabilidade térmica. Uma das grandes propriedades destes óxidos é a possibilidade de substituição parcial dos cátions A e/ou B, levando a uma grande classe de materiais de fórmula geral $A_{1-x}B_xO_{3+\delta}$. Na fórmula, δ representa o excesso ou deficiência de oxigênio devido à não estequiometria destas espécies. A substituição parcial de A e/ou B por metais com diferentes estados de oxidação gera defeitos e/ou distorções na estrutura, que são geralmente associados a propriedades físicas e químicas do material, como é o caso da estrutura $BaTiO_3$ dopada com Y e Zr, mostrada na Figura 1, onde as propriedades ópticas presentes estão relacionadas com quebra de simetria estrutural^{13, 14}.

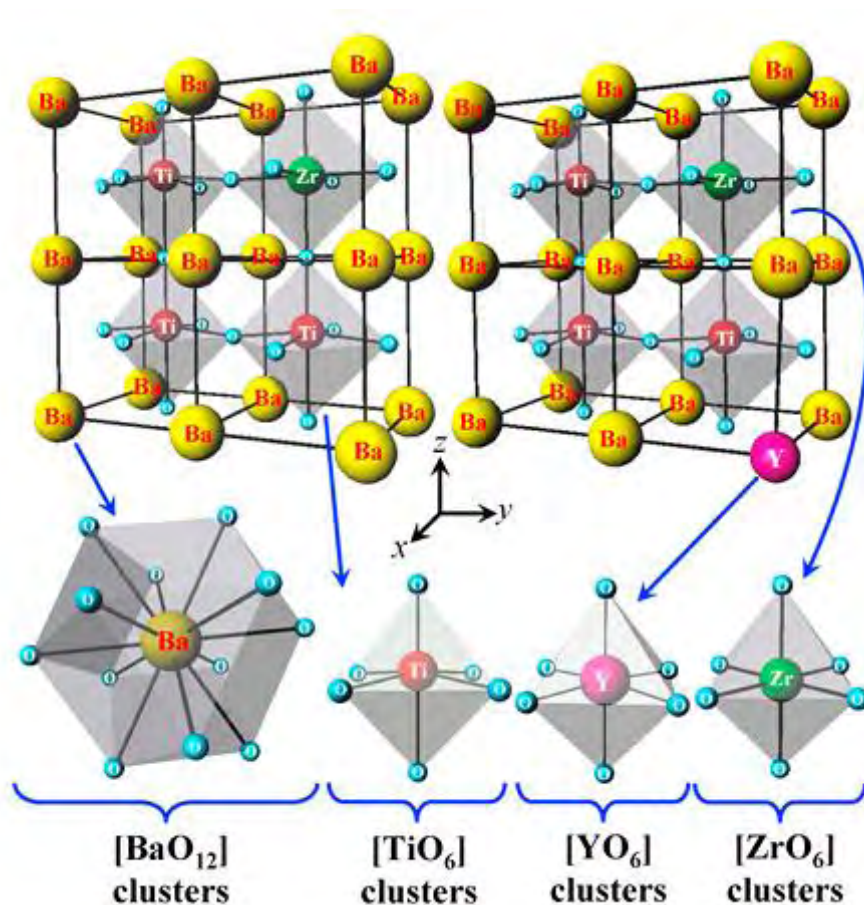


Figura 1 - Estrutura da perovskita distorcida pela adição dos átomos de Y e Zr ¹⁴.

Cerâmicas perovskitas são materiais de variada aplicação tecnológica devido às suas propriedades elétricas e magnéticas, que abrangem características físicas desde isolantes até semicondutores, transições de fase isolante para condutora em função da temperatura, cristais ferroelétricos, supercondutores de alta T_c (Temperatura crítica), resistência elétrica num material devido à aplicação de um campo magnético, entre outras, e que por isso vêm recebendo também grande atenção da comunidade científica nestas últimas décadas^{15, 16}.

O interesse por estes materiais aumentou significativamente após a descoberta de emissão fotoluminescente por perovskitas como consequência do grau de ordem-desordem estrutural. Os estudos realizados até o momento permitiram relacionar grande

parte das propriedades fundamentais a distorções nas redes cristalinas destas estruturas, impulsionadas pela presença de vacâncias de oxigênio, que permitam mudanças de coordenação local na rede, como pode ser observado na Figura 2, ou pela introdução de dopantes que substituem parcialmente os átomos A ou B numa dada proporção, que permitem a geração, dependendo da energia do seu campo ligante, de novos estados eletrônicos^{14, 17}.

Diversos estudos desenvolvidos dentro do grupo LIEC¹⁸⁻²⁰ têm relatado que as vacâncias são defeitos dominantes nos titanatos de estrutura perovskitas e frequentemente assumem a influência principal nas propriedades desses materiais. Os dopantes, por sua vez, podem reduzir e ou inibir a emissão de fótons, criando estados eletrônicos responsáveis pelo decaimento não-radiativo, então provocando a perda de eficiência da fotoluminescência (FL). Como a fotoluminescência está associada à ordem-desordem estrutural do composto, mesmo pequenas alterações estruturais podem provocar mudanças nas interações entre estados eletrônicos, levando a formação de níveis aceptores e doadores no interior do “*gap*”.

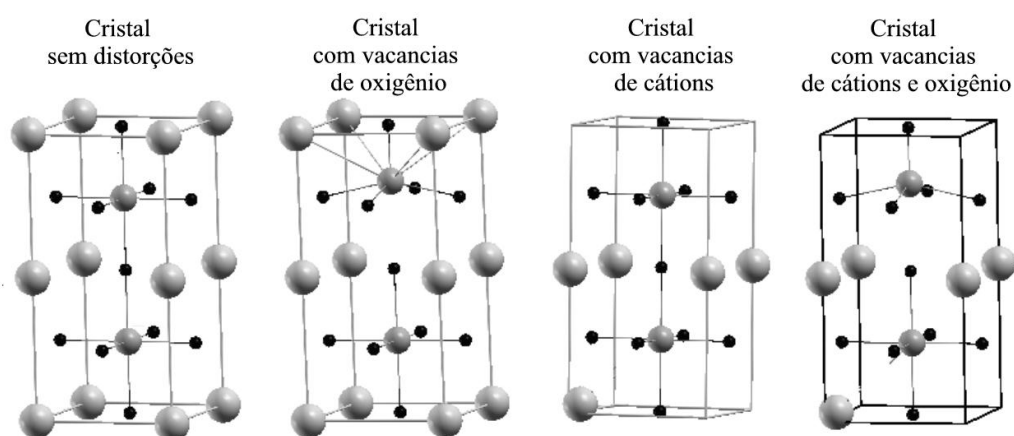


Figura 2 - Representação de “clusters complexos” de um material desordenado, composto tetraedros, octaedros e cubo-octaedros desordenados¹⁷.

Perovskitas exibem um amplo espectro de propriedades funcionais, incluindo polarização espontânea, piezeletricidade, piroeletricidade e comportamento dielétrico não-linear. Essas propriedades são indispensáveis para a aplicação em dispositivos eletrônicos, como as memórias não-voláteis, sensores, microatuadores, detectores de infravermelho, filtros de fase de microondas, e assim por diante. Os recentes avanços na ciência e na tecnologia de materiais resultaram em óxidos de perovskitas em dimensões de nanoescala. Nestas dimensões os óxidos do tipo perovskita apresentam um efeito de tamanho pronunciado manifestando-se em um desvio significativo das propriedades de baixa dimensão para estruturas de bulk e de filme correspondentes. Na última década, de baixa dimensionalidade dos óxidos tipo perovskita nanométricos têm recebido muita atenção por causa de suas excelentes propriedades físicas e químicas^{6, 21}.

Muito além da tão vasta aplicabilidade, o estudo incessante dessas estruturas se dá pela facilidade de síntese das mesmas, pelos mais diferentes processamentos. As reações do tipo sólido - sólido são usadas, principalmente, quando as áreas superficiais resultantes não constituem um parâmetro importante, na preparação de materiais cerâmicos, enquanto os métodos químicos líquidos - sólido podem originar áreas superficiais maiores que 40 m²/g. Faz-se necessário, dessa forma, conhecer a finalidade do material que se deseja obter²².

1.2.1 - Titanato de Chumbo (*PbTiO₃*)

O titanato de chumbo (*PbTiO₃*) é um potencial material ferroelétrico com uma estrutura perovskita, altamente polar. Sob condições ambientais tem simetria tetragonal, com grupo espacial *P4mm*, com o vetor polarização espontânea na direção [001] da estrutura cúbica original, paralelo ao eixo C. Semelhante a mais extensivamente

estudada estrutura analoga isomórfica, BaTiO₃, o titanato de chumbo passa por uma transição de fase, tetragonal para cúbica (grupo espacial *Pm3m*), de primeira ordem na temperatura acima da temperatura de 490 °C, a chamada ponto de Curie. A temperatura de transição diminui com o aumento da pressão e à temperatura ambiente, a mesma transformação é observada, como de segunda ordem a $11,5 \pm 0,3$ GPa²³.

O Titanato de chumbo (PT), um dos materiais ferroelétricos mais investigados na família ABO₃, possui alta polarização espontânea e baixa constante dielétrica relativa $\epsilon'/\epsilon_0 = 200$ e tem recebido uma grande atenção devido a uma única combinação de propriedades como piezoelétrico, piroelétrico, dielétricos, eletro e acústico-óptico. O semicondutor PbTiO₃ exibe importantes aplicações com grande tendência a ser aplicado como piroelétrico estável e material piezelétrico para aplicações em altas temperaturas ou altas frequências, sendo muito utilizado como transdutor ultra-sônico em aplicações médicas e sonares. É um material utilizado em uma ampla variedade de áreas, incluindo sensores ultra-sônicos, detectores de infravermelho, moduladores electro-ópticos, e memórias ferroelétricas de acesso aleatório, podendo também destacar as suas propriedades fotoluminescentes à temperatura ambiente no estado desordenado²³⁻²⁶.

O PT pode ser obtido em forma de pó ou filmes finos, para isto tem sido utilizados os mais diferentes métodos que abragem desde reações no estado sólido até sínteses químicas como o método sol-gel, método dos precursores poliméricos, hidrotermal, co-precipitação, solvothermal e o método de hidrotermal assistido por microondas^{27, 28}.

Velchuri e colaboradores²⁹ sintetizaram a fase PT através de uma inversão do método do estado sólido após tratamento térmico a 650 °C com 14 h de calcinação, utilizando cloreto de chumbo e oxalato de titânio e potássio e obtiveram pequenas partículas agregadas de diferentes formas.

Cheng e colaboradores³⁰ obtiveram a fase perovskita PT tetragonal a 605 °C, através do uso de aditivos como poliacrilamida e polivinilalcool. O material foi inicialmente preparado por tetra-n-butiltitanato e acetato de chumbo, o mineralizador KOH e uma temperatura de 200 °C por 1 hora. A partir desta temperatura até após a calcinação o material manteve sua morfologia na forma de agulhas.

Hu e colaboradores³¹ preparam nanocerâmicas da fase PT tetragonal, por um processo dividido em três etapas: (1) síntese das nanopartículas PbTiO_3 pelo método hidrotermal; (2) moagem e prensagem sem a utilização de ligantes e (3) sinterização a 950 °C por 2 horas. As amostras apresentaram boas propriedades ferroelétricas.

Liu e colaboradores²⁸ estudaram o mecanismo de cristalização da perovskita tetragonal sintetizada pelo método hidrotérmico em meio alcalino forte usando nitrato de chumbo e cloreto de titânio. O crescimento das partículas em forma de anéis, envolvendo nucleação, aglomeração, conversão de fase em in situ, dissolução e recristalização, foi influenciado pela temperatura e tempo de reação.

Rovirk e colaboradores³² utilizaram a rota hidrotermal para sintetizar a 180 °C um precursor amorfo de PbTiO_3 . O precursor foi desenvolvido para o crescimento de monocristais nanoestruturados em substratos SrTiO_3 . Plaquetas altamente orientadas cresceram paralelamente na orientação $\langle 100 \rangle$ do substrato. Em seguida, nanobastões crescem na direção perpendicular as plaquetas. O comprimento dos bastões pode ser controlado pela posição vertical do substrato na autoclave. Além disso, uma mudança sistemática na orientação dos nanobastões pode ocorrer com a modificação da orientação cristalográfica do substrato.

Zhu e colaboradores³³ sintetizaram nanofios de PT, numa fase chamada PX, propodondo uma nova estrutura do tipo tetragonal de corpo centrado pelo processo hidrotermal de microondas, a partir do cloreto de chumbo, butóxido de titânio e KOH.

Os nanofios exibem morfologia acicular com tamanhos de 20-80 nm de diâmetro e comprimento superior a 1 μm e tendem a crescer ao longo de seus eixos na direção [001].

Moon e colaboradores³⁴ propõem a presença de um agente químico modificador do isopropóxido de titânio, diluído em etanol. A modificação leva a formação de Ti^{5+} que misturado ao acetato de chumbo é coprecipitado com solução de KOH. A fase PT é obtida a 150 °C em 18 horas com diferentes morfologias que dependem da concentração da solução de partida.

Dados da literatura³⁵ indicam que cerâmicas de titanato de chumbo puras possuem pobres propriedades mecânicas, tornando-as de difícil fabricação visto que sofrem uma grande mudança de volume quando ultrapassam a temperatura de Curie. O parâmetro de rede a aumenta suavemente sob aquecimento, enquanto que c e conseqüentemente c/a diminuem. Na T_c os parâmetros a e c mudam abruptamente, e por isto a estrutura torna-se cúbica, exibindo uma forte distorção com uma diferença em torno de 6% no volume da célula. Com o decréscimo desta temperatura, como resultado da transição, o coeficiente de expansão linear é negativo abaixo de T_c . Devido a essa grande anisotropia na fase tetragonal, a fabricação de corpos cerâmicos a partir do PT é dificultada, ocasionando em rachaduras ou fraturas no material durante a sinterização. Segundo alguns autores, muita atenção tem sido destinada a modificação do sistema PT, com a finalidade de obter melhores propriedades mecânicas e elétricas. A incorporação de íons isovalentes (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}) ou íons de outra valência (La^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+}) resulta na redução da anisotropia levando a produção de uma cerâmica dura e densa, com elevada resistência mecânica. Essas modificações no sistema de PT são relatadas para melhorar as propriedades dielétricas, ferroelétricas, piezoelétricas e piroelétricas.

1.3 Método Hidrotermal assistido por Microondas

O desenvolvimento de novos métodos de síntese que permitam diminuir o gasto de energia e aumentar a taxa de formação do produto final é um problema importante na química inorgânica moderna e ciência dos materiais. Para acelerar o processo reacional o uso de compostos de partida em estado ativado como sais de fácil dissolução, hidróxidos decorrentes de reações de co-precipitação, cristalização crioquímica, secagem, tratamento hidrotérmico tem sido utilizado como alternativa. Outro caminho é um tratamento adicional como por exemplo, tratamento em ultra-sons, que intensifica os processos de difusão in situ. Vale ressaltar que as características físico-químicas dos compostos sintetizados nestas abordagens são muitas vezes superiores às características das substâncias preparadas por processos convencionais³⁶.

O aquecimento assistido por microondas é um método promissor para aumentar a velocidade das reações em fase sólida. A radiação de microondas é utilizada para realizar importantes processos físico-químicos como a desidratação, decomposição de sais e hidróxidos, síntese de compostos cerâmicos multicomponentes e sinterização. Os gastos de tempo e energia em tais processos são muito mais baixos do que os processos convencionais. Além disso, em alguns casos, o tratamento de microondas apresenta resultados que não podem ser alcançados por outros métodos^{36,37}.

As microondas são ondas eletromagnéticas não ionizante, que possuem uma frequência que vai de 300 a 300.000 MHz correspondente a faixa de comprimentos de onda de 1mm a 1m. A região de microondas situa-se entre a região do infravermelho e ondas de rádio no espectro eletromagnético. Uma grande região do espectro de microondas é reservada para aplicações em telecomunicações e tecnologia de radar. A

faixa mais comum de operação é 12,25 cm que corresponde à frequência de 2.45 GHz, utilizada nos equipamentos domésticos^{36,37}.

Os primeiros estudos lidando com aquecimento por microondas de materiais foram realizadas em 1967. Ford realizou uma pesquisa sistemática sobre o comportamento de óxidos e sulfetos com aquecimento por microondas em uma frequência de 2,45 GHz. Posteriormente, o efeito do aquecimento por microondas em muitos óxidos e sais minerais naturais tem sido estudado. Durante os últimos 10 ± 15 anos, o número de publicações dedicadas ao uso de aquecimento por microondas em vários campos da química aumentou significativamente. Em particular, a síntese de óxidos individuais e multicomponentes utilizando radiação de microondas foi relatada³⁶.

A escolha desta frequência é o resultado de um compromisso em cumprir vários requisitos. Em primeiro lugar, qualquer interferência com telecomunicações, redes sem fio e telefones celulares devem ser evitados. Em segundo, essa frequência é a mesma utilizada nos aparelhos de microondas domésticos, logo os magnétrons utilizados podem ser produzidos a baixo custo, o comprimento de onda de 12,25 cm é menor do que a câmara de cozimento, e a profundidade de penetração é da ordem de alguns centímetros. Por outro lado, essa frequência não é otimizada para o aquecimento de água, porque a água na forma líquida tem frequência de ressonância muito maior que 18 GHz e, portanto, a conversão mais eficaz da energia das microondas em energia térmica ocorreria nesta frequência³⁷.

A química das microondas é baseada na eficiência do aquecimento da matéria por aquecimento dielétrico, ou seja, na capacidade de um material específico (por exemplo, solventes e/ou reagentes) de absorver a energia das microondas e transformá-la em calor. A energia de um fóton de microondas em uma frequência de 2,45 GHz é de apenas 1×10^{-5} eV (ou cerca de 1 J/mol), que é muito baixo para formar ligações

químicas. Por uma questão de fato, é ainda menor do que o movimento Browniano e só afeta a rotação molecular³⁷.

O mecanismo de aquecimento, mostrado na Figura 3, envolve dois processos principais: a polarização dipolar e condução iônica. A irradiação de uma amostra com microondas resulta no alinhamento dos dipolos (Figura 3a) ou íons (Figura 3b) no campo elétrico. Em consequência de um campo oscilante produzido pela radiação eletromagnética, os dipolos ou íons continuamente tentam se alinhar ao campo elétrico. Dependendo da escala de tempo, do fenômeno de orientação e desorientação para a frequência da irradiação, diferentes quantidades de calor são produzidas através da fricção molecular e perda dielétrica. Se o dipolo não tem tempo suficiente para realinhar (a frequência do campo é maior do que o tempo de resposta dos dipolos), ou facilmente mantém o ritmo com as mudanças do campo (tempo de mudança de direção do campo elétrico é maior do que o tempo de resposta dos dipolos), então nenhum aquecimento ocorre³⁷.

A frequência de 2,45 GHz está entre esses dois extremos. As rotações de muitas moléculas polares no líquido começam a ficar atrás do campo elétrico nessa frequência, produzindo aquecimento resistivo no meio. Isto é descrito como perda dielétrica, que é a quantidade de energia de microondas que entra e é perdida para a amostra, sendo dissipada como calor³⁷.

No caso de condução iônica as partículas carregadas dissolvidas oscilam para frente e para trás sob influência da irradiação de microondas, colidem com as moléculas vizinhas, criando assim o calor. É importante notar que o mecanismo de condução iônica representa um efeito muito mais forte do que a polarização dipolar em relação à capacidade de geração de calor, e isso tem grandes consequências na síntese de nanopartículas em líquidos iônicos³⁷.

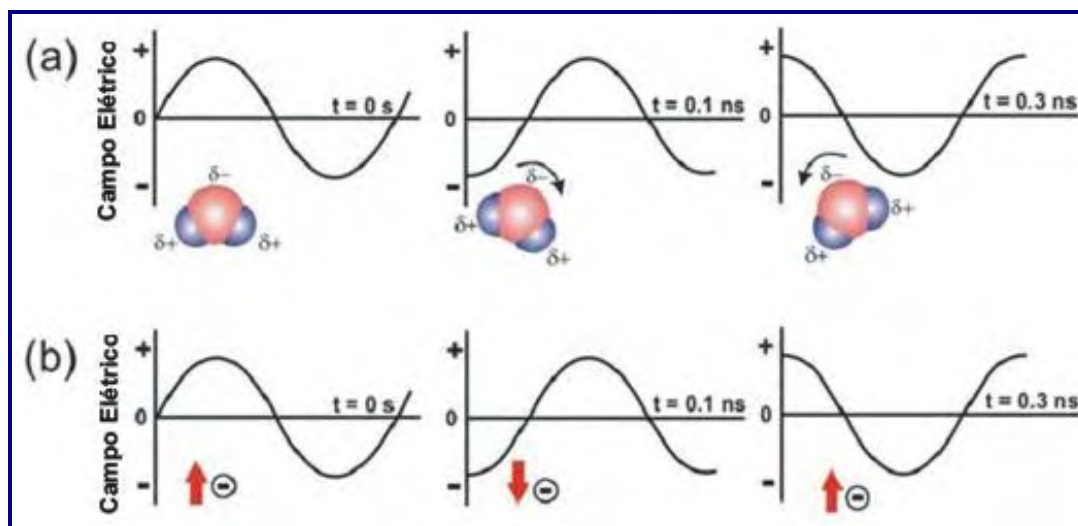


Figura 3 - Principais mecanismos de aquecimento sobre irradiação microondas: (a) polarização dipolar e (b) mecanismo de condução iônica³⁷.

O processamento auxiliado pelo uso das microondas, na presença de água, resulta no rápido aquecimento da mistura reacional. Como consequência, a precipitação das partículas de tais soluções tende a ser rápida e quase simultânea, levando a formação de partículas muito pequenas e de estreita distribuição de tamanho, no produto final. Por isso, o método oferece a vantagem adicional de exigir tempo de reação muito curto. Além disso, Pastoriza-Santos e Liz-Marza fizeram uma comparação direta da síntese de nanopartículas coloidais de Ag e Au preparadas ambas precipitação induzida por refluxo e precipitação assistida por microondas. Eles demonstram que o método de microondas ofereceu melhor controle do tamanho de partícula e morfologia³⁸.

A interação entre a radiação eletromagnética e as partículas induz uma rotação molecular como consequência do alinhamento do dipolo, permanente ou induzido, com o campo elétrico oscilante das microondas. Este fenômeno promove uma transformação a partir da energia rotacional de aquecimento, o qual pode causar uma cinética rápida de formação com uma maior cristalização homogênea das partículas. Entretanto, a eficácia de produção de aquecimento através da rotação dos dipolos depende também do tempo

de relaxação dielétrica do meio líquido, que é dependente da temperatura e viscosidade³⁹.

De acordo com Thongtem e colaboradores⁴⁰ a escolha do solvente é um parâmetro relevante na reação utilizando radiação eletromagnética. Sua contribuição torna-se efetiva de acordo com o fator de dissipação, $\tan \delta$, que significa a habilidade de do líquido de converter radiação eletromagnética em calor. A literatura⁴¹ relata que a água sobre radiação eletromagnética de alta frequência (2,45 GHz) apresenta um tempo de relaxação de 9,04 ps e $\tan \delta$ é apenas 0,1. Consequentemente, este solvente é considerado um bom meio para ser empregado nos métodos de sínteses assistidos por microondas.

Komarneni e colaboradores foram os pioneiros a trabalhar com a rota de síntese do microondas hidrotermal (MH) para vários tipos de materiais na forma de pós e relataram diversas vantagens em relação ao método hidrotermal convencional⁴². Por outro lado, Kholam e colaboradores⁴³ relatam que vários tipos de óxidos (simples ou compostos por mais de um cátion) têm sido sintetizados por eles, pelo método MH com um controle físico e químico das suas características. Dessa forma, as maiores vantagens do MH sobre os processos convencionais são: o rápido aquecimento, cinética mais rápida, baixas temperaturas de síntese, a boa pureza das fases e elevada reprodutibilidade.

1.4 Fotoluminescência

A fotoluminescência é um fenômeno intimamente associado às transições eletrônicas entre as bandas de valência e de condução. A estrutura de bandas é definida pelo acoplamento entre as funções de onda que definem as energias dos estados

eletrônicos dos átomos de uma rede. Estes estados possuem energias muito próximas e são limitados pela banda de valência e pela banda de condução, que na teoria dos orbitais moleculares, correspondem ao estado fundamental e excitado, respectivamente⁴⁴.

Quando certa quantidade de energia incide sobre um sólido, são absorvidos fótons ou partículas carregadas sendo possível ocorrer diferentes processos de conversão de energia em que um deles é a luminescência, que é a radiação emitida em geral na região do visível. Dependendo do tipo de energia de excitação usada, diferentes denominações são dadas a esse fenômeno. Desse modo, fotoluminescência é a emissão espontânea de luz de um material sob excitação óptica. Quando luz com energia maior que a energia da banda proibida (gap) incide sobre o material, fótons são absorvidos e excitações eletrônicas são criadas. Os portadores de carga excitados tendem a entrar em equilíbrio energético com a rede cristalina até que os elétrons retornem ao seu estado fundamental, emitindo luz. A luz emitida pelas relaxações radiativas é chamada fotoluminescência e ao ser coletada e analisada pode produzir um grande número de informações sobre o material fotoexcitado^{45, 46}.

Lucena P. R. resumiu este mecanismo com a representação mostrada na Figura 4. E_0 é o estado fundamental e de E_1 a E_5 , estão representados os estados excitados. A baixas temperaturas, na ausência de uma energia de excitação, só o nível E_0 é ocupado. Após a excitação, elétrons são ativados para o nível E_5 . Os intervalos de energia entre os níveis adjacentes de E_2 ao E_5 são pequenos, enquanto que o intervalo entre E_2 e E_1 é grande. Se o intervalo entre um nível excitado e o mais próximo adjacente é pequeno, o material excitado tende a apresentar um decaimento não radiativo pela emissão de fônon, liberando energia na forma de calor. A radiação eletromagnética, que é resultante de um decaimento radiativo de um nível eletrônico superior para o estado fundamental,

pela emissão de um fóton, só ocorre quando o intervalo para o nível adjacente mais baixo está acima de um valor crítico. Quando o elétron é excitado para o nível E_5 , este perde energia até atingir o nível 2. Como o intervalo dos níveis 2 e 1 está acima do valor crítico, então o material decai radiativamente do nível 2, emitindo um fóton, alcançando o nível 1 ou 0. Se o material decai radiativamente para o nível 1, este então, decai não radiativamente por intermédio do pequeno intervalo para o estado fundamental⁴⁴.

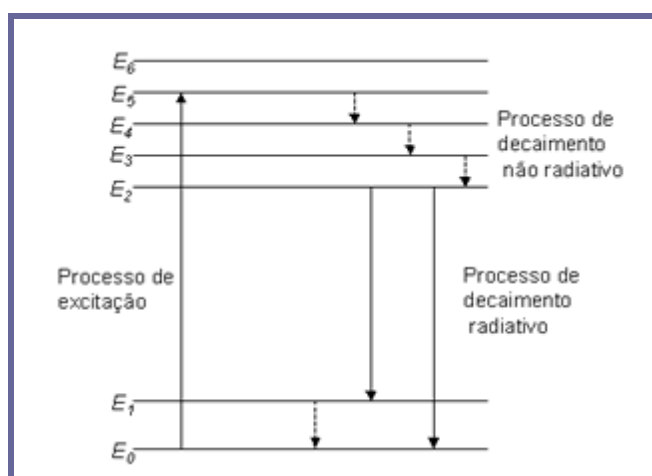


Figura 4 - Processo de excitação e emissão para material hipotético⁴⁴.

Recentemente, vários estudos têm sido dedicados ao fenômeno fotoluminescência, especialmente em BaTiO_3 com estrutura perovskita, principalmente devido às suas excelentes propriedades ópticas. Em especial, a literatura relata diversas teorias sobre a emissão de uma banda larga na região do visível observada em titanatos cristalinos, que possuem luminescência na região do verde. Esta característica é praticamente observada para todas as perovskitas ABO_3 com estrutura tetragonal, em que o formador de rede é o Ti. A origem dessa luminescência no verde tem sido discutida por diferentes mecanismos, incluindo o aprisionamento de “excitons” (par

elétron-buraco), recombinação de elétrons e buracos, recombinação doador-aceptor e transições nos clusters MeO_6 estruturalmente desordenados⁴⁷.

O fenômeno fotoluminescente pode ser potencializado pelo efeito de dopantes, que podem criar novos estados eletrônicos, que podem facilitando a transição de elétrons de um nível mais energético para um menos energético e emitindo energia na forma de fótons, ou seja, um decaimento radioativo. Por outro lado, os dopantes podem diminuir a emissão de fótons, criando estados eletrônicos responsáveis pelo decaimento não-radioativo, provocando o que é conhecido como envenenamento⁴⁴.

Abaixa temperatura o fenômeno ocorre devido à desordem estrutural existente do sistema. Contudo, se o sistema tiver a estrutura totalmente desordenada, a FL não existe, da mesma maneira que se a estrutura totalmente ordenada não exhibe FL. Esse comportamento mostra que a alta emissão requer um grau de ordem estrutural, juntamente com certo grau de desordem. Enfim, a ordem-desordem estrutural tem um importante papel na propriedade de fotoluminescência⁴⁴.

A emissão fotoluminescente foi associada à presença dos clusters de TiO_6 e TiO_5 que suportam uma transferência de carga e aumentam os novos níveis nas bandas de valência (oxigênio) e de condução (metal) que são diretamente relacionados a fotoluminescência no visível. Onde a ordem foi relacionada a presença dos clusters de $[\text{TiO}_6]$, enquanto que a desordem foi relacionada a presença dos clusters $[\text{TiO}_5]$ ⁴⁸.

Dessa forma, a fotoluminescência é uma ferramenta poderosa para investigar os níveis de energia, pois o fenômeno está relacionado com a distribuição de carga dos níveis de energia nos materiais. Assim, é um instrumento eficaz proporcionando informações importantes sobre as propriedades físicas dos materiais a nível molecular, incluindo defeitos superficiais e profundos⁴⁹.

1.5 Materiais Ordenados e Desordenados

Um material pode apresentar graus diferentes de ordenação variando entre o completamente ordenado e o completamente desordenado. A repetição infinita de uma mesma estrutura elementar resultará em uma ordem ideal, a qual é verificada em um cristal perfeito. Entretanto, um material desordenado pode ser levado a apresentar alguma ordem sem, contudo, alcançar a organização máxima⁴⁵.

Os materiais podem apresentar arranjos locais similares, não somente no cristalino, mas também no amorfo, uma vez que as ligações químicas podem existir sem a existência de uma estrutura cristalina. O mais curto comprimento de escala usualmente utilizado para descrever a estrutura de um material consiste em átomo e seus vizinhos mais próximos, mais ou menos, dois ou três átomos de distâncias, o qual é referido como ordem estrutural à curta distância. Todos os sólidos e líquidos possuem alguma estrutura nesta escala⁵⁰.

Para sólidos cristalinos, a ordem estrutural persiste por uma distância maior que algumas poucas ligações. Na verdade, a característica mais marcante de sólidos cristalinos é a presença de uma rede cristalina altamente organizada, isto é, os átomos ocupam sítios em um grupo tridimensional periódico. Essa periodicidade caracteriza a ordem estrutural à longa distância⁵⁰.

Alguns materiais podem também apresentar organização em escala maior que a associada com a ordem à curta distância, porém não tão amplo para constituir a ordem à longa distância. Ou, podem possuir ordem à curta e à longa distância sem mostrarem completa ordem estrutural. O empacotamento atômico em regiões com ordem à média distância pode ser entendido como uma região onde existe um empacotamento com ordem imperfeita possuindo uma retirada randômica de suas posições de equilíbrio periódicas⁵⁰.

Mais recentemente, uma intensa FL foi observada à temperatura ambiente em compostos desordenados de BaTiO_3 , SrTiO_3 e PbTiO_3 , sob a forma de pós e filmes finos quando excitados por um laser de comprimento de onda 488 nm. Estes materiais apresentam uma banda larga de emissão fotoluminescente na região do visível e essa propriedade foi diretamente relacionada com a ordem e desordem estrutural dos materiais⁵¹.

A fotoluminescência (FL), na maioria dos sólidos inorgânicos, envolve impurezas (conhecidas como dopantes) ou defeitos estruturais (vacâncias), que podem provocar mudanças nas interações entre estados eletrônicos no interior do “*gap*” levando a um grau de ordem associada à desordem. Dessa forma, suas características dependem da natureza, estrutura da imperfeição e dos estados eletrônicos⁵¹.

Zhang e colaboradores⁵² concluíram que, mesmo em materiais ordenados, a FL está relacionada com a distribuição de defeitos: vacâncias de oxigênios. Para os autores, vacâncias de oxigênio e tamanhos de partículas determinaram a concentração de éxcitons auto-aprisionados, cooperativamente. Isto ocorre por que o elétron que se encontra na região da banda de valência, quando excitado por fótons, consegue passar à região da banda de condução e ao retornar para o estado fundamental é observada a fotoluminescência.

Em função disso, materiais desordenados com alta emissão fotoluminescente na região visível têm sido avaliados. Além da vantagem da baixa temperatura de síntese, o uso é mais conveniente, uma vez que materiais desordenados exibem FL a temperatura ambiente⁵³⁻⁵⁵. Essa e outras propriedades importantes também podem estar relacionadas à forma como os materiais estão estruturalmente organizados e por isso é importante conhecer o grau de ordenação nos mesmos. Para isto, diferentes técnicas experimentais

devem ser usadas, uma vez que não há uma única técnica capaz de avaliar a organização estrutural de um material nas três escalas de ordenação citadas.

1.6 Ferroeletricidade

Todos os materiais ferroelétricos têm uma temperatura de transição chamada de ponto Curie (T_c). Com o aumento da temperatura passando pelo ponto Curie, um cristal ferroelétrico com estrutura tetragonal sofre uma transição para uma fase paraelétrica com estrutura cúbica. Se houver mais de uma fase ferroelétrica, a temperatura que o cristal passa para outra fase chama-se de temperatura de transição. A uma temperatura $T > T_c$ o cristal não exibe ferroeletricidade, enquanto que para $T < T_c$ ele é ferroelétrico. Isto é devido a uma distorção na estrutura cristalina enquanto a fase muda. Essa temperatura de transição de fase pode ser modificada pelo método de síntese⁵⁶.

A característica principal que os materiais ferroelétricos possuem em comum é a sua curva de histerese, um gráfico de polarização versus campo aplicado onde a polarização reversa dos domínios do material pode ser observada, como pode ser visto na Figura 7. Quando um campo elétrico é aplicado ao material todos os dipolos elétricos passam a se orientar na direção deste campo, mantendo-se alinhados. Ao retirar esse campo a polarização não volta à zero. Quando o campo elétrico passa a ser zero ainda existem domínios alinhados e uma polarização remanescente é produzida. Para que o cristal seja totalmente despolarizado é necessário que um campo negativo seja aplicado, chamado campo coercivo. Em resumo o ciclo da histerese acontece de forma que ao ser aplicado um campo elétrico nestes materiais a polarização P aumenta ao longo da direção deste campo, até a saturação. Quando se inverte o sentido do campo aplicado,

desta vez no sentido negativo, os dipolos vão se alinhando até atingirem novamente o ponto de saturação^{56, 57}.

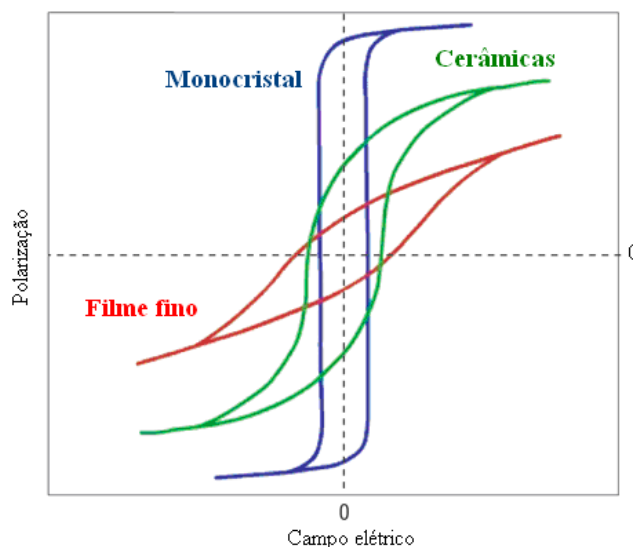


Figura 5 - Curva de histerese para materiais ferroelétricos⁵⁶.

A ausência de centro de simetria de cargas no material ferroelétrico PbTiO_3 (PT) que faz surgir a polarização elétrica espontânea. O composto possui, em temperaturas ambiente, a estrutura perovskita com simetria tetragonal, na qual ocorre um deslocamento do átomo de titânio (Ti^{4+}) no centro do octaedro de oxigênios (O^{2-}). Esse deslocamento promove a falta de simetria na cela unitária. Acima da temperatura de Curie o composto PT transita para uma fase cúbica totalmente simétrica, adquirindo, a partir desta temperatura, o comportamento paraelétrico⁵⁸.

Os óxidos tipo perovskitas podem apresentar propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e catalíticas que incentivam cada vez mais a síntese destes materiais⁵⁶.

As propriedades de titanatos com estrutura do tipo perovskita (como o BaTiO_3 , PbTiO_3 , CaTiO_3 e SrTiO_3), têm sido bastante estudadas já que estes constituem uma das

classes mais importantes de materiais ferroelétricos usados em diversas aplicações em materiais eletrônicos de alta tecnologia. Além disso, esses materiais podem ter comportamento de semicondutores, capacitores, sensores e fotoluminescente, em decorrência de distorções da rede, causadas pelos seus modificadores ⁵⁹.

Bons resultados de propriedades ferroelétricas são encontrados na literatura sobre a síntese dos titanatos do tipo perovskita, com a adição desses dopantes que podem diminuir a temperatura de Curie, principalmente auxiliados pela diminuição do tamanho de partículas⁵⁷. Leite e seus colaboradores⁶⁰ também mostraram que uma significativa redução da temperatura de transição da fase ocorre com a diminuição do tamanho da partícula.

1.7 Revisões bibliográficas

Uma revisão da literatura foi realizada para os três sistemas, PBT, PST e PCT, no sentido de se tomar conhecimento dos estudos reportados nos últimos anos e compararmos os dados obtidos na literatura com os dados obtidos neste trabalho.

Pontes e colaboradores⁶¹ estudaram filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ com interessante comportamento dielétrico e ferroelétrico, sintetizados por método químico em substratos de LaAlO_3 (100) e cristalizados em um forno de microondas. Os filmes apresentaram polarização remanescente e campo coercitivo de $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $47 \text{ kV}/\text{cm}$, respectivamente.

Esses mesmos autores estudaram os filmes finos policristalinos de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ relaxores ($x = 0,40$ e $0,60$) em função da temperatura, por intermédio da técnica de espectroscopia Raman. Relaxores ferroelétricas são materiais que possuem como principais características a transição de fase difusa e a temperatura de máximo da permissividade dielétrica altamente dependente da frequência. A falta de uma temperatura de transição da fase ferroelétrica para paraelétrica bem definida e presença de bandas largas em alguns intervalos de temperatura acima da temperatura de transição da fase paraelétrica, sugerem uma transição difusa para esses filmes⁶².

Boland e colaboradores⁶³ sintetizaram filmes e pós do composto PBT pelo método sol-gel, utilizando dietanolamina $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]$, DEA] como um agente quelante, buscando a formação da fase a baixas temperaturas. Cristalização a baixas temperaturas possibilita um maior potencial para aplicação em dispositivos eletrônicos integrados, à base de silício. Os pós foram cristalizados a partir de 400°C , enquanto que o filme apenas a 600°C .

Yang e colaboradores⁶⁴ prepararam filmes e pós de $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ utilizando processo sol-gel, sendo o etilenoglicol como solvente e acetilacetona como um agente

quelante do $\text{Ti}(\text{O}^{\text{i}}-\text{C}_3\text{H}_7)_4$, evitando assim que o titânio reaja na presença da água devido a sua alta sensibilidade. O estudo observou a influência do teor de água na síntese para melhorar as características da fase. Os pós com dimensões nanométricas apresentaram formação de aglomerados e de mais de uma fase mesmo a 650 °C. Enquanto que os filmes se apresentaram livres de trincas, boa cristalinidade a 600 °C e alta orientação preferencial. Menores quantidades de água diminuem a velocidade das reações de polimerização e condensação durante a síntese.

Filmes de $(\text{Pb},\text{Ba})\text{TiO}_3$ e BaTiO_3 com estrutura perovskita cristalina foram preparados pelo tratamento hidrotérmico em temperaturas inferiores a 210 °C e soluções aquosas alcalinas. Os filmes apresentaram boa histerese e bons valores de polarização remanescente⁶⁵.

Giridharan e Jayavel⁶⁶ também prepararam filmes ferroelétricos de PBT em substratos de platina revestidos por silício e quartzo fundido através do método sol-gel, a 600 °C. Os filmes possuem boa homogeneidade e uniformidade de espessura. A constante dielétrica e o fator de dissipação medidos a 1 kHz em temperatura ambiente são encontrados para ser 118 e 0.015.

Schafer e Waser⁶⁷ estudaram a preparação de filmes finos por MOCVD, onde gotas da solução alcançam o substrato pelo processo aerosol. Este sistema é caracterizado pelo seu design simples e robusto e pela sua versatilidade, e permite uma troca rápida dos precursores.

Wu e colaboradores⁶⁸ sintetizaram as perovskitas tetragonais BaTiO_3 , PbTiO_3 e $(\text{Ba},\text{Pb})\text{TiO}_3$ em condição hidrotermal. Eles demonstram que comparação em comparação com íons cloreto e nitrato, o íon acetato acelera a formação de partículas maiores.

Lee e colaboradores⁶⁹ obtiveram nanopartículas de $\text{Ba}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ com diferentes concentrações de Ba pelo método do ácido esteárico. A transformação estrutural e a ferroeletricidade foram examinadas por difração de raios X, calorimetria diferencial de varredura e espectroscopia Raman. Quando a concentração de Ba aumenta, a tetragonalidade é reduzida, bem como a temperatura de transição T_c . A concentração crítica de Ba foi de $x = 0,4$. Acima dessa concentração a tetragonalidade é bem próxima de 1 e a ferroeletricidade desaparece.

Katiyar e colaboradores^{70, 71} relataram em seus estudos que propriedades importantes como emissão de fotoluminescência e a ferroeletricidade são significativamente influenciadas pelo tamanho do grão. A ferroeletricidade decorreu da fase estrutural do sistema, que depende do tamanho dos grãos e da composição, como foi analisado por intermédio da Espectroscopia de Micro-Raman. Porém, a fotoluminescência não foi relacionada à transição da fase, sendo dependente dos estados de superfície e do comportamento dos elétrons quando saem da banda de valência em direção a banda de condução.

Leal e colaboradores^{72, 73} sintetizaram pós de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ com diferentes composições pelo método dos precursores poliméricos e tratados termicamente a 800 °C por 2 h, onde os compostos cristalizam com estrutura tetragonal apenas nas concentrações de estrôncio até $x = 0,1$. Em outro estudo, por intermédio da Espectroscopia Raman eles relatam que a transição de fase tetragonal para cúbica acontece com $x \approx 0,5$.

Meng e colaboradores⁷⁴ realizaram o mesmo estudo, em que as diferentes composições do sistema PST foram sintetizados pelo método sol-gel, relatando que a temperatura de transição da fase tetragonal para cúbica diminui em função do tamanho

do grão. A concentração para a transição de fase morfotrópica encontrada foi de $x = 0,57$.

Xing e colaboradores⁷⁵ encontraram a mesma composição para transição de fase desses materiais, e correlacionaram as expansões térmicas dessas cerâmicas de titanato com a solubilidade da solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. Coeficientes de expansão térmica negativos para $x = 0, 0,15$ e $0,20$ foram encontrados abaixo dos pontos de Curie. Hu e Chou⁷⁶ também examinaram propriedades da cerâmica $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, que apresentaram fadiga quando submetidos a carregamentos cíclicos de 10^7 .

Sumang e Bongkarn⁷⁷ sintetizaram $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ em que $x = 0,25, 0,50$, por reação no estado sólido. As temperaturas de sinterização variaram entre $1050\text{--}1250\text{ }^\circ\text{C}$. A constante dielétrica vs curvas de temperatura das cerâmicas foi associada à transição de fase ferroelétrica para paraelétrica.

Kano e colaboradores⁷⁸ fabricaram nanopartículas de chumbo metálico suportadas em partículas de perovskitas de titanato de chumbo e estrôncio por meio do método de co-precipitação e posterior aquecimento em atmosfera de ar a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Jiang e colaboradores⁷⁹ fabricaram cerâmicas com sistema $(\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})\text{TiO}_3$ pelo processamento tradicional de mistura de óxidos e temperatura de sinterização de 1300°C . As temperaturas da fase de transição para as amostras não polarizada e polarizada não foram iguais, o que resulta do estado de polarização dos domínios.

O composto $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ possui uma estrutura complexa, de acordo com a variação dos valores de x . As duas composições finais em que $x = 0,0$ e $x = 1,0$, ou seja, PbTiO_3 e CaTiO_3 , possuem estruturas muito diferentes à temperatura ambiente. O primeiro tem uma estrutura perovskita tetragonal simples com grupo espacial $P4mm$, enquanto a última possui uma inclinada, com estrutura perovskita ortorrômbica com

grupo espacial $Pbnm$. Por isso, diversos autores dedicaram seus estudos a uma análise estrutural detalhada para essas soluções sólidas com composições intermediárias.

Kuo e colaboradores⁸⁰ investigando as propriedades estruturais e vibracionais do sistema $Pb_xCa_{1-x}TiO_3$ e relataram que o material exibe duas transições de fase no intervalo $0 < x < 1$. A primeira transição ocorreu com $x = 0,65$, que correspondeu à fase tetragonal a cúbica, e a segunda ocorreu perto de $x = 0,35$ é atribuída à fase ortorrômbica a cúbica.

As análises, por intermédio do método de Rietveld, realizadas por Chandra e Pandey⁸¹ confirmaram que a estrutura de $Pb_xCa_{1-x}TiO_3$ é ortorrômbica com grupo espacial $Pbnm$ e octaedros de oxigênio inclinados para $x > 0,421$. Para composições com $0 < x < 0,416$, a estrutura foi tetragonal, e tetragonalidade diminuiu com o aumento da concentração de Ca^{2+} .

A transição de fase da cerâmica ferroelétrica $Pb_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3$ foi estudada por Chandra e colaboradores⁸². Foi relatado que a quantidade de Ca^{2+} afeta a temperatura de transição, mas não altera significativamente a pressão de transição do $PbTiO_3$.

Ranjan e colaboradores⁸³ propuseram que as distorções estruturais introduzidas pelos octaedros inclinados do TiO_6 pode ser responsável pelo comportamento relaxor do $Pb_{0,5}Ca_{0,5}TiO_3$ com estrutura.

Por sua vez, Lázaro e colaboradores⁸⁴ investigaram, por intermédio de cálculos experimentais e teóricos, composições selecionadas de $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x = 0,0, 0,25, 0,50$ e $0,75$). Os autores propuseram uma estrutura pseudocúbica para estas perovskitas com uma tendência para simetria cúbica a longo alcance, enquanto os deslocamentos de curta distância levam a solução sólida para uma simetria tetragonal.

Ganesh⁸⁵ também estudou cerâmicas com composições de Ca entre 20-60%. Nas medidas dielétricas realizadas ocorre uma forte difusividade, que é modificada em função da temperatura.

Pós de $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ dopados com $x=0,3, 0,4$ and $0,5$ de cálcio foram preparados por Chou e colaboradores⁸⁶, por mistura de óxidos. O autor sugere que o controle das propriedades dielétricas pode ser realizado com o monitorando da composição do sistema.

2. OBJETIVOS

- Sintetizar perovskitas nanométricas com sistema PBT, PCT, PST, por intermédio da síntese hidrotérmica associada ao aquecimento por microondas;
- Estudar a influência dos parâmetros como tempo, temperatura, base, reagentes, surfactantes e taxa de aquecimento na obtenção das amostras e identificar as condições de síntese mais adequadas de acordo com os resultados esperados;
- Caracterizar experimentalmente os materiais correlacionando suas propriedades estruturais e fotoluminescentes com o grau de ordem-desordem a curto, médio e longo alcance;
- Verificar o caráter ferroelétrico das amostras em função da concentração de Ba, Sr e Ca, e do método de síntese utilizado.

3. EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e método

Os pós foram preparados a partir do método hidrotermal assistido por microondas, sem tratamento térmico posterior. As quantidades dos reagentes utilizados foram calculadas estequiometricamente para concentrações de 0,005 mols da fase obtida em 120 ml de solução. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, seus fornecedores e graus de pureza são apresentados na Tabela I.

Tabela I - Materiais utilizados na síntese dos pigmentos.

Reagente	Fórmula química	Fornecedor	Pureza (%)
Álcool isopropílico	C_3H_8O	Qhemis	PA
Ácido acético glacial	$C_2H_4O_2$	Qhemis	PA
Isopropóxido de titânio	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	Aldrich	97
Butóxido de titânio	$Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$	Aldrich	97
Óxido de titânio	TiO_2	Synth	99
Nitrato de chumbo	$Ba(NO_3)_2$	Aldrich	99
Nitrato de bário	$Pb(NO_3)_2$	Aldrich	99
Acetato de chumbo	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	Synth	PA
Acetato de bário	$Ba(CH_3COO)_2$	Alfa Aesar	99
Acetato de cálcio	$Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	Vetec	PA
Acetato de estrôncio	$Sr(CH_3COO)_2$	Aldrich	99,5
Hidróxido de sódio	$NaOH$	Qhemis	PA
Hidróxido de potássio	KOH	Mallinckrodt	99
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Synth	30% NH_3
Polietilenoglicol (PEG)	400, 2000, 8000 e 20000	Aldrich	-

As reações foram processadas em um reator hidrotermal de Teflon posicionado dentro de um forno obtido a partir da modificação de um forno de microondas doméstico (LG modelo MS-74MLA - 2,45 GHz, 800 W), como pode ser visto na Figura 6. A célula de hidrotermalização é constituída de três partes principais: válvula de segurança, manômetro e célula reacional. Para garantir um melhor controle e desempenho deste sistema durante as sínteses, o forno de microondas teve o seu painel eletrônico de programação diretamente operado por um controlador externo de temperatura.

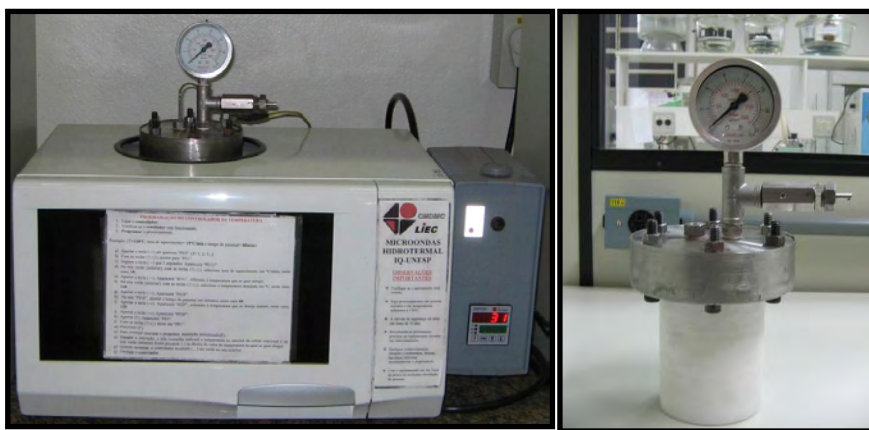


Figura 6 - Microondas hidrotermal adaptado a partir de um microondas doméstico e seu reator

3.2 Sínteses dos pós

Inicialmente as amostras do sistema $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ foram preparadas em meio aquoso, a temperatura ambiente. O óxido de titânio foi adicionado à água destilada sob agitação constante, formando uma solução leitosa. Em seguida foram adicionados os acetatos de chumbo e de bário ou de cálcio ou de estrôncio na proporção 1:1. Após 15

minutos o pH foi ajustado para 14 com a adição de 10 mL de NaOH 10M. Após a formação de um precipitado branco a solução foi transferida para o reator de Teflon que foi parafusado e levado ao MH. Cada reação foi realizada a temperatura de 140 °C, com razão de aquecimento de 2 °C/minuto, sob a pressão de aproximadamente 3 bar. Após o processamento, a solução foi coletada à temperatura ambiente e foi levada à centrífuga para lavagem e neutralização onde foi alcançado pH de $\cong 7$. Finalmente o precipitado foi coletado e levado a uma estufa convencional a 80 °C até que esteja completamente seco, após aproximadamente 12 h.

Uma segunda rota de síntese foi desenvolvida tendo em vista a não formação da fase com o óxido de titânio. Dessa forma, dois precursores alcóxidos de titânio foram modificados pelo método sol-gel auxiliados pelo MH, como descrito a seguir.

Sob agitação constante, em 50 mL de álcool isopropílico e ácido acético glacial foi adicionado o alcóxido de titânio, isopropóxido ou butóxido, em uma solução de na razão molar 1:4 Ti:CH₃COOH. Após 10 minutos foi adicionado hidróxido de amônio, na razão molar 1:4 Ti:NH₄OH, e uma suspensão gelatinosa foi formada com pH $\cong 10$. A suspensão foi levada ao reator e foi processada no MH a uma temperatura de 100 °C, razão de aquecimento 2 °C/min, durante 15 minutos. O precipitado gelatinoso foi lavado na centrífuga, até que o pH abaixasse até $\cong 7$.

Na segunda etapa, o precipitado foi misturado a água formando uma solução branca homogênea em que foram adicionados os sais de chumbo e de bário ou de cálcio ou de estrôncio, sob constante agitação. Após 15 minutos o pH foi ajustado para 14 pela adição de 10 mL da base. A solução foi novamente levada ao MH. Cada reação foi realizada em diferentes tempos e temperaturas de reação e razão de aquecimento de 2 °C/minuto. Após o processo, a solução foi coletada a temperatura ambiente e levada a centrífuga para lavagem até que o pH abaixasse até $\cong 7$. Finalmente o precipitado foi

coletado e levado a uma estufa convencional a 80 °C até que esteja completamente seco (~12 h). As amostras foram desaglomerados em almofariz e então caracterizadas.

3.3 Conformação dos corpos cerâmicos

Para preparação dos corpos cerâmicos, foi adicionado aos pós sintetizados através do método MH uma gota do aglutinante PVA (acetato de polivinila). Em seguida, as pastilhas foram prensadas uniaxialmente com leve pressão (0,5KPa) a temperatura ambiente, em um molde com diâmetro de 0,8 mm. A quantidade em gramas foi calculada de acordo com a densidade de cada pó, para que as pastilhas alcançassem espessura de aproximadamente 2,0 mm. Em seguida, essas pastilhas foram colocadas em cápsulas de borracha (dedeiras cirúrgicas), nas quais foi feito vácuo e selagem. As dedeiras foram introduzidas numa câmara de pressão isostática contendo álcool e aplicou-se pressão de 210 MPa. A prensagem uniaxial tem por objetivo dar a conformação desejada ao pó cerâmico enquanto a prensagem isostática visa aumentar a densidade a verde dos compactos.

Devido à necessidade da utilização de altas temperaturas para sinterização em forno convencional neste processo, foram utilizados cadinhos vedados com pasta de alumina e atmosfera pó de PMT (M = Ba, Sr ou Ca) com 5% PMT + PbO. Os cadinhos vedados contendo as pastilhas foram levados ao forno convencional nas condições pré-estabelecidas: 450 °C por 2 horas para a retirada do material orgânico resultante do aglutinante, e 1100 °C por 4, e 12 horas, com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, respectivamente.

O processo de sinterização consiste no aquecimento do material a uma temperatura abaixo da temperatura de fusão com a finalidade de as partículas ligarem-se por meio de

difusão, ou seja, aumentar a adesão entre as partículas, de forma que as forças atrativas aumentem a resistência mecânica, diminuindo os poros contidos na peça antes do tratamento. Durante a sinterização espera-se que ocorra a diminuição dos poros no agregado, portanto a densificação do material. Isso implica em uma força atrativa maior, menos concentradores de tensão e mais contornos de grão. Sendo assim, o material deve ganhar resistência mecânica e também aumentar sua condutividade elétrica e térmica.

As dimensões e o peso das pastilhas foram determinados antes e depois da sinterização. Foram determinados os valores de perda de massa e densidade das pastilhas, onde o cálculo de densidade a verde foi feito pelo método geométrico e o cálculo da densidade após sinterização foi feito pelo método de Arquimedes (descrito na secção a seguir).

O fluxograma da síntese realizada com butóxido de titânio encontra-se apresentada na figura 7.

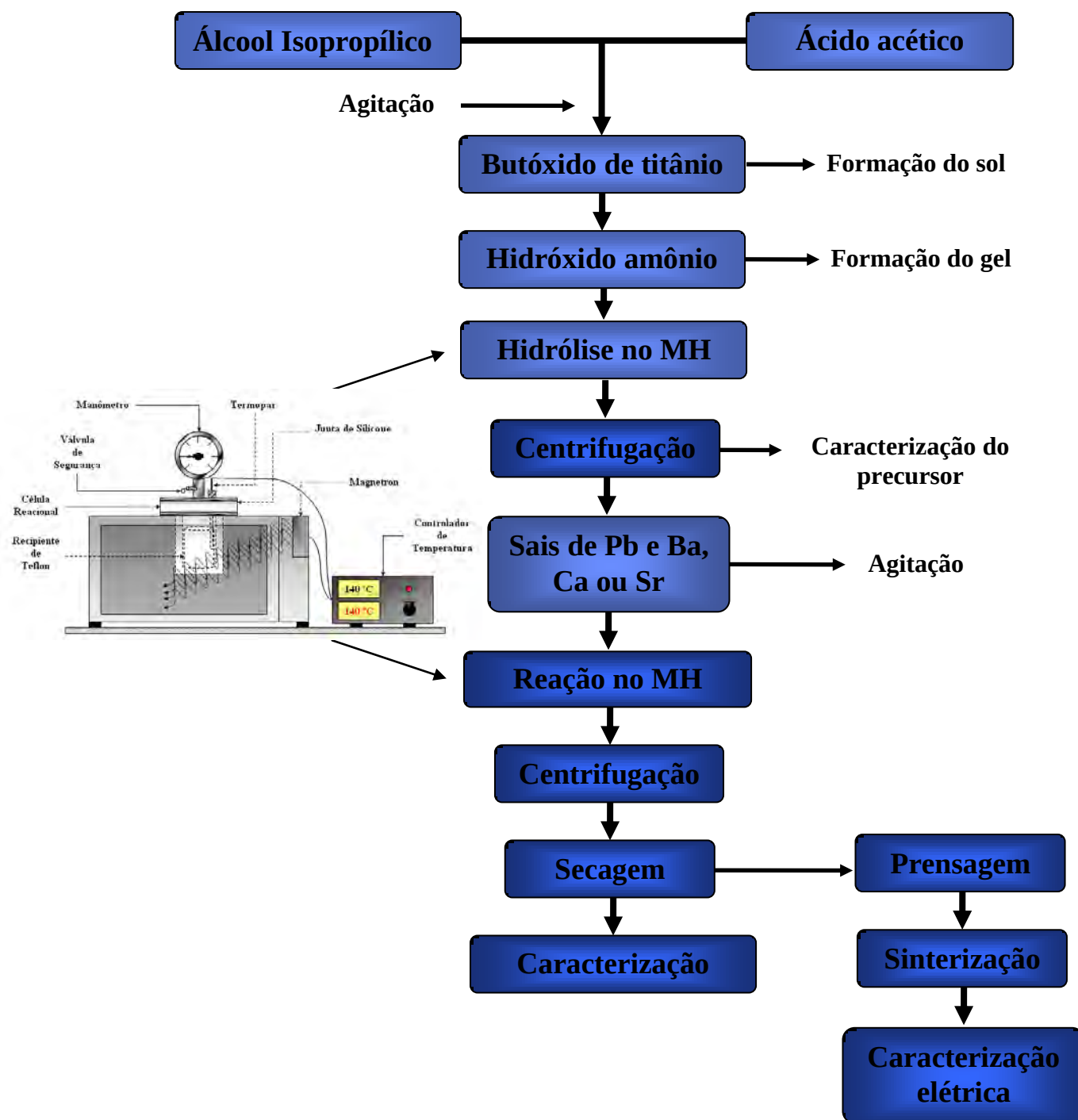


Figura 7 - Fluxograma da síntese utilizando MH

3.4 Técnicas de caracterização

3.4.1 Análise Térmica (AT)

Em uma termobalança TG/DTA marca da Shimadzu, modelo DTG-60H, foi colocada uma massa de aproximadamente 10 mg da amostra do pó precursor, em um cadinho de alumina, em atmosfera de ar sintético. Foi usada uma razão de aquecimento de 10 °C/min, até uma temperatura de 1000 °C.

3.4.2 Difração de raios-X (DRX)

As fases cristalinas foram analisadas pela técnica de difração de raios X (DRX) utilizando um equipamento Rigaku Rink 2000, com radiação $\text{CuK}\alpha$, operando a 50kV e 100 mA. Os difratogramas obtidos pelos ensaios de difração de raios-x foram indexados através das fichas cristalográficas JCPDS-ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data*).

3.4.3 Refinamento pelo Método de Rietveld

Os difratogramas dos sistemas $\text{Pb}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$, em diferentes tempos de síntese foram refinados e analisados pelo método de Rietveld. A caracterização estrutural dos pós obtidos foi realizada de forma quantitativa utilizando o refinamento pelo método de Rietveld⁸⁷.

Para esses refinamentos as medidas foram realizadas no intervalo entre 20° e 120°, incremento $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ e tempo de contagem por ponto = 1s. Utilizando o

programa GSAS, foram ajustados os perfis e a assimetria dos picos usando uma função “*pseudo-Voigt*” de Thompson-Cox-Hastings e o modelo de Finger e colaboradores, e o “*background*” foi ajustado por uma função polinomial.

Foram refinados o fator de escala, cela unitária, radiação de fundo, assimetria do perfil, parâmetros da largura total a meia altura (FWHM) a partir dos parâmetros de alargamento instrumental obtidos com um padrão, posição atômica, deslocamentos atômicos isotrópicos U e fatores de ocupação dos cátions de forma a fazer com que o difratograma calculado, com base nesses parâmetros, se aproxime o melhor possível do difratograma observado.

A qualidade do refinamento foi verificada através dos índices R_{wp} , S (ou χ^2), R_{exp} e R_F . O R_{wp} é dado por:

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

Onde y_{io} e y_{ic} são definidos pela intensidade dos pontos medidos nos difratogramas do padrão e dos n pontos calculados, respectivamente. O denominador dessa equação é a função minimização, onde o peso $w_i = 1/y_{io}$. No final do refinamento o R_{wp} deve está diminuindo e não deve estar mais variando, significando que o mínimo já foi atingido. Esse índice foi analisado para verificar se o refinamento está convergindo.

O índice S, também chamado de “goodness of fit” ou χ^2 , deve alcançar valores próximos de 1,0 ao final do refinamento. Esse índice é calculado pela equação:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad \text{Eq. 3}$$

O valor próximo de 1,0 significou que nada mais pôde ser melhorado, já que o R_{wp} atingiu o limite que se pode esperar para os dados de difração medidos, ou seja, valores próximos do R_{exp} . O R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} .

Porém, nenhum desses índices está relacionado com a estrutura cristalina e sim apenas com o perfil do difratograma. Para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado, deve-se calcular o R_{Bragg} , chamado de R_F no programa GSAS, que é descrito como uma função das intensidades integradas dos picos:

$$R_F = \frac{\sum_{hkl} |F_{hkl}(obs) - F_{hkl}(calc)|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}(obs)|} \quad \text{Eq. 4}$$

3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução

As caracterizações foram realizadas proporcionando informações a respeito da morfologia e tamanho dos grãos das partículas. A análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (SEM-FEG, sigla em inglês) foi realizada no Microscópio FEG-VP Zeiss Supra 35, no LIEC/INCT da Universidade Federal de São Carlos, e no Microscópio da marca JEOL, modelo JSM-7500F, no Instituto de Química de Araraquara. Os pós foram desaglomerados em acetona com uso de ultra-som e colocados, em seguida, no suporte adequado para as medidas.

3.4.5 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

Os espectros de IR das amostras foram obtidos com o espectrômetro Nicolet FT-IR Impact 400 localizado no LIEC/INCT da Universidade Federal de São Carlos, com resolução de 4cm^{-1} . As amostras foram colocadas em um porta amostra próprio para drift. A região analisada está situada entre 4.000 e 400 cm^{-1} , que quando absorvida, converte-se em energia de vibração molecular.

3.4.6 Ressonância Magnética Nuclear

Os experimentos de RMN ^{13}C foram realizados no Laboratório Multiusuário da UNESP. Os espectros foram obtidos em um Varian Innova espectrômetro UNIV-300, operando a $75,4\text{ MHz}$.

3.4.7 Espectroscopia Raman

Os dados de espectroscopia Raman foram obtidos em um equipamento RFS/100/S Bruker FT-Raman, com resolução espectral de 4 cm^{-1} , equipado com laser de Nd:YAG, promovendo uma excitação de luz em 1064 nm . Foi investigada a faixa espectral de 100 até 1000 cm^{-1} e todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente. As medidas foram realizadas no LIEC/INCT da Universidade Federal de São Carlos.

3.4.8 Espectroscopia na região do UV-Visível

Para as análises de espectroscopia na região do UV-Visível foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis NIR Cary, modelo 5G, no modo de reflectância. Utilizou-se um comprimento de onda na região entre 300 a 800 nanômetros. Esta técnica foi utilizada para constatar a presença de níveis eletrônicos deslocalizados, os quais geralmente estão presentes em materiais desordenados. Os espectros foram coletados no LIEC/INCT da Universidade Federal de São Carlos.

3.4.9 Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros fotoluminescentes dos pós foram obtidos através de um espectrofotômetro com comprimento de onda de excitação de 350,7 nm de um laser com íons de kriptônio (Coherent Innova), com uma potência de saída do laser de 200 mW. As larguras das fendas utilizadas no monocromador foram de 200 nm. O monocromador utilizado foi um Thermal Jarrel–Ash Monospec. Foi utilizada uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um “lock-in” SR–530 controlado por um microcomputador. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – Campus de São Carlos, à temperatura ambiente.

Para o sistema $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtido em diferentes tempos de síntese também foram realizadas medidas utilizando o comprimento de onda de excitação de 488,0 nm. Os espectros foram obtidos com um laser de íon argônio, com uma potência máxima de saída de 20 mW. Nestas medidas foi utilizado um monocromador duplo U1000 Jobin–Yvon acoplado a uma fotomultiplicadora de GaAs resfriada e um sistema de contagem

de fótons convencional. As medidas foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.

3.4.10 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A partir de análises por MET foi possível obter informações de tamanho das nanopartículas e imagens de alta resolução, em que estão inclusas informações referentes à cristalinidade das partículas.

As caracterizações por MET foram realizadas em um microscópio Philips CM200, operando com uma aceleração de 200 keV. A amostra foi analisada por difração de elétrons com área selecionada (SAED) e microscopia eletrônica de transmissão de alta-resolução (HR-TEM).

3.4.11 Medidas de densidade

As densidades dos compactos a verde (d_v) foram calculadas pelo método geométrico:

$$d_v = \frac{m}{V} \quad \text{Eq. 5}$$

Sendo m a massa, V o volume ($\pi \cdot r^2 \cdot d$), r o raio e d a espessura dos compactos.

A densidade final dos compactos sinterizados (densidade de Arquimedes - d_A) foi determinada pelo método de Arquimedes (método de deslocamento líquido), em balança da marca Mettler Toledo AG245, utilizando a seguinte equação:

$$d_A = \left(\frac{m_{\text{úmida}}}{m_{\text{imersa}}} \right) d_{\text{água}} \quad \text{Eq. 6}$$

Sendo $m_{\text{úmida}}$ a massa em gramas dos compactos úmidos após imersão de 24 horas na água; m_{imersa} , a massa em gramas dos compactos imersos na água e $d_{\text{água}}$, a densidade da água na temperatura de medida. As medidas foram realizadas em água destilada recém fervida, a temperatura ambiente.

Para todos os sistemas foi calculada a densidade relativa (d_R) dos compactos sinterizados:

$$d_R = \left(\frac{d_A}{d_{\text{teórica}}} \right) 100 \quad \text{Eq. 7}$$

sendo d_A a densidade do compacto sinterizado obtida pelo método de Arquimedes e $d_{\text{teórica}}$ a densidade teórica do PMT ($M = \text{Ba, Sr ou Ca}$), que neste caso se utilizou as densidades obtidas através do difratograma de raios X.

3.4.12 Caracterização Elétrica

As faces das amostras, em forma de discos, foram polidas para torná-las paralelas e em seguida metalizadas com ouro para formar os contatos elétricos. As medidas de tensão-corrente foram realizadas em atmosfera ambiente, utilizando uma fonte de tensão-corrente Keithley 237 (High Voltage Source Measure Unit), aplicando sucessivos pulsos com o aumento da tensão de 0 a 1100 V. A duração de cada pulso foi de 1 segundo. O campo elétrico (E) e a densidade de corrente (J) foram obtidos a partir das medidas da corrente elétrica (I), gerada quando a amostra foi submetida a uma diferença de potencial (V). O porta-amostra de polietileno na forma de um cilindro dividido em 2 partes de material isolante e eletrodos de cobre. A resistividade da amostra pode ser definida pela equação 5, ou Lei de Ohm:

$$E = \rho \cdot J \quad \text{Eq. 8}$$

Sendo E - o campo elétrico aplicado; ρ - a resistividade do material e J - a densidade de corrente.

As medidas de polarização-campo foram realizadas com auxílio de uma fonte amplificadora RADIANT Technologies INC; modelo RT 600HVA, 4000V (tensão máxima de 4000V). As amostras cerâmicas policristalinas e texturizadas foram preparadas da mesma maneira que para medidas tensão-corrente. Foi utilizado um porta-amostra de polietileno, com as amostras parcialmente submersas em óleo de silicone. Aplicou-se uma tensão variável máxima definida por cada amostra. O intervalo entre cada ponto era de 4 ms.

As medidas de capacitância foram realizadas utilizando um impedancímetro HP 4192A LF Mountain View (5Hz a 13MHz) conectado a um forno FLYEVER com controlador de temperatura FE50RP até aproximadamente 700°C, nas frequências de: 0,1; 1; 10; 100, 1000 e 10000 KHz. Utilizou-se o modo C-D, uma tensão aplicada de 1 V e um programa acoplado a esses equipamentos para registro e coleta dos dados; as amostras foram recobertas com eletrodo de prata. A constante dielétrica do material foi determinada pela equação:

$$C = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot (A/d)J \quad \text{Eq. 9}$$

Sendo C - a capacitância; ε_0 - a permissividade dielétrica no vácuo = $8,854238837 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N m}^2$; ε_r - a permissividade relativa do material; A - é área do eletrodo ou capacitor e d - a espessura do eletrodo ou capacitor;

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Influência dos parâmetros na síntese

Foi mencionado anteriormente que o aquecimento por intermédio da radiação de microondas é uma alternativa promissora para a realização de vários processos, incluindo a sinterização, desidratação, decomposição de sais e síntese de óxidos ou até mesmo de hidróxidos para a síntese de outros compostos, em fase sólida e em fase líquida.

No entanto, na prática, é muito difícil prever o comportamento de um sistema quando submetido a um campo de microondas. Isto se deve principalmente ao fato de que as características eletrofísicas que determinam a capacidade de absorver a radiação de microondas das substâncias são altamente dependentes de vários fatores, já que quando a substância é aquecida em um campo de microondas, a sua capacidade de absorção muda continuamente.

Além das características eletrofísicas, a condutividade térmica e capacidade térmica das substâncias e, em muitos casos, também sua morfologia, podem mudar durante o aquecimento. A alteração desses parâmetros por sua vez, afeta a absorção da energia de microondas pela substância.

A elucidação da influência de cada parâmetro envolvido no comportamento do sistema submetido a um campo de microondas está ainda no campo da especulação, no entanto, é possível um melhor entendimento a partir de um estudo detalhado sobre as mudanças microestruturais e morfológicas dos compostos sintetizados.

Neste trabalho, inicialmente, vários fatores foram modificados durante a síntese e na posse desses dados, um processo avaliativo foi realizado, valendo-se de

ferramentas e resultados reprodutíveis obtidos com o emprego de diferentes técnicas experimentais.

4.1.1 Síntese dos pós a partir do TiO_2

Para o sistema $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$, uma solução aquosa foi preparada com adição do óxido de titânio e os acetatos de chumbo e de bário. Os difratogramas de raios X em função do tempo de reação, na temperatura de 140 °C e razão de aquecimento 2 °C/min são apresentados na Figura 8.

Os resultados de difração de raios X mostram a não formação da fase em alguns tempos de síntese e a formação da fase, juntamente com outras fases secundárias durante outros tempos de síntese.

Conforme foi possível observar na Figura 8, os difratogramas de raios X dos titanatos sintetizados em nosso trabalho apresentam a presença de diferentes fases em todos os tempos de síntese. Inicialmente as fases presentes foram apenas anatase, TiO_2 (PDF 109-469) e carbonato de bário, BaCO_3 (PDF 166-090), o que sugere que provavelmente o chumbo foi retirado da amostra durante o processo de lavagem e centrifugação, não havendo nenhuma formação inicial da fase desejada. Nas amostras sintetizadas no MH por 8 e 16 h ocorre a formação inicial do BaTiO_3 (PDF 95437) e picos intensos do óxido de chumbo, PbO (PDF 32697) apresentam-se juntamente com as fases TiO_2 e BaCO_3 .

Apesar de apresentar baixo custo, o reagente óxido de titânio necessita de um grande período de tempo de reação para então iniciar a formação da fase desejada, o que não satisfaz a finalidade do trabalho. Este fato deve estar relacionado com a elevada

estabilidade do óxido de titânio. Assim sendo, sínteses realizadas com adição de TiO_2 como precursor, sugerem longos períodos de tempo de reação.

Após analisar todos os difratogramas de raios X destas sínteses, podemos afirmar que outro ponto importante é a falta de reprodutibilidade nos resultados. Via de regra, o método de MH possui alta reprodutibilidade, o que permitiu afirmar que o reagente não se mostrou eficaz para formação das perovskitas. Dessa forma, nossos reagentes foram utilizados, como poderemos ver nas sínteses a seguir.

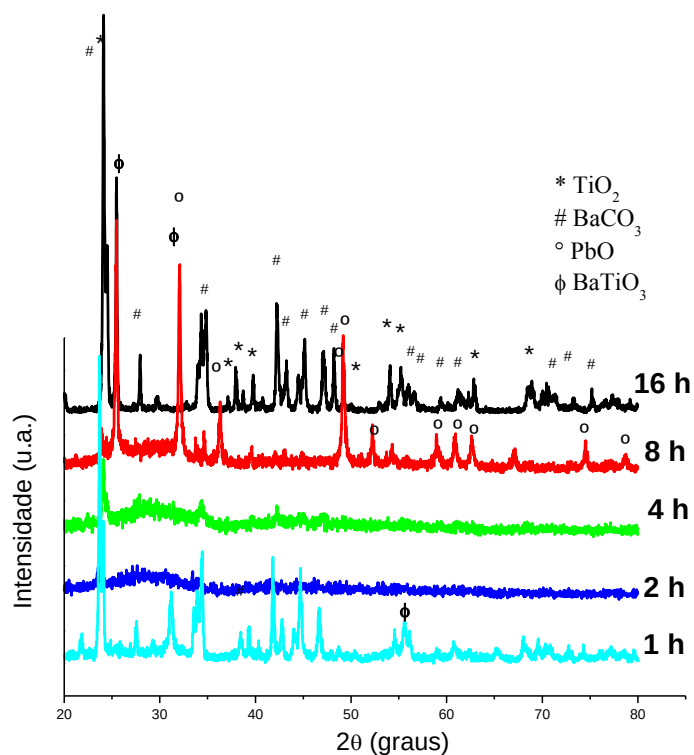


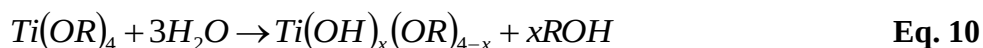
Figura 8 - DRX das amostras sintetizadas a partir do TiO_2 em função do tempo de reação

4.1.2 Síntese dos pós a partir do alcóxido de titânio

Os alcóxidos são reagentes bastante utilizados em sínteses realizadas a baixas temperaturas, já que esses compostos possuem facilidade de sofrer hidrólise, formando agregados tridimensionais ou lineares, e podem reagir facilmente por intermédio do processo sol-gel, funcionando como uma rede polimérica^{88, 89}.

Dois alcóxidos foram utilizados como precursores da reação: o isopropóxido, $Ti(OPr)_4$, e o butóxido de titânio, $Ti(Obu)_4$.

Segundo Airoidi e Farias⁸⁸, devido ao forte efeito de polarização da ligação oxigênio-elemento, um alcóxido sofre facilmente a interação com a molécula de água, numa clássica reação de hidrólise, como pode ser vista a seguir:



Parra e colaboradores⁹² propuseram um mecanismo de modificação do alcóxido de titânio por intermédio da hidrólise parcial do isopropóxido de titânio, em que o alcóxido reage com o ácido acético formando espécies menos reativos, porém, facilmente hidrolizáveis. Os autores estudaram a estabilidade de alcóxidos de titânio modificados em função da razão molar do agente quelante em relação ao metal e relatam que o produto $Ti [(OH)_x (OCOCH_3) (OPr)_2]_x .n(OH_2)$, com x e n entre 0 e 2, são as espécies mais prováveis presentes. Foi observado que a formação destes produtos facilita a reação de policondensação. O mecanismo deste estudo pode ser observado na Figura 9.

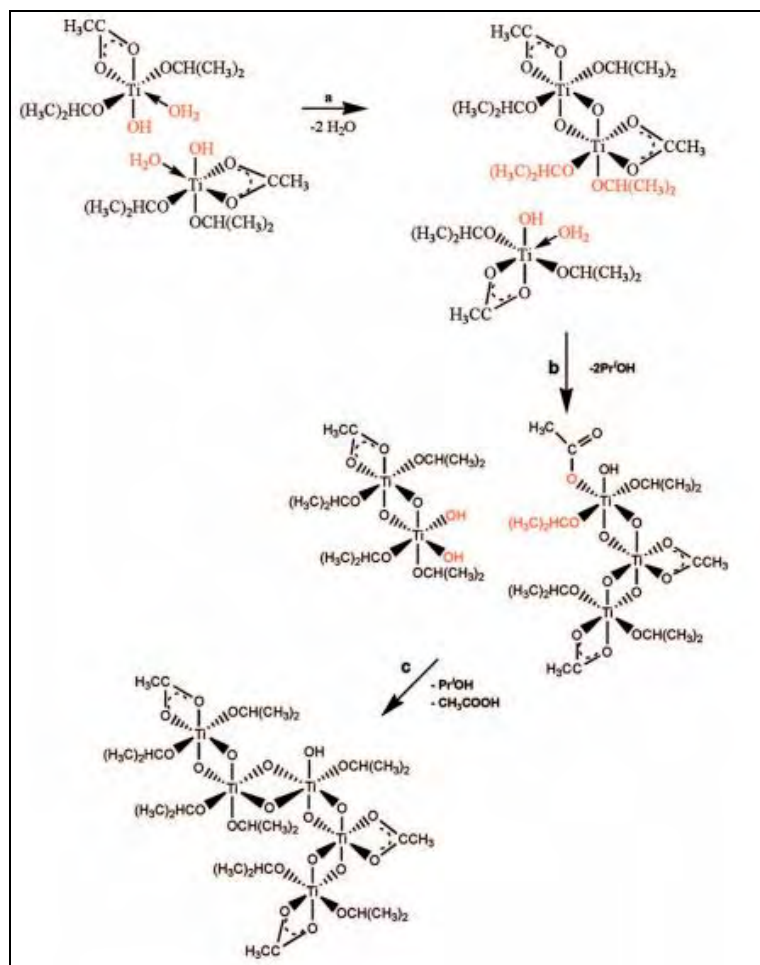


Figura 9 - Mecanismo de modificação do alcóxido⁸⁹.

A fim de obter um produto de hidrólise facilmente controlável, uma solução foi preparada, sob agitação constante, com de 50 mL álcool isopropílico e adição de ácido acético e $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$, na proporção molar 4 Acac:1 Ti, formando assim um líquido transparente (sol). Após 10 min, o NH_4OH foi adicionado na proporção 4 NH_4OH :1 Ti e um gel foi formado. O material foi levado ao MH e a reação de hidrólise ocorreu em apenas 15 min.

Os mineralizadores são aditivos, orgânicos ou inorgânicos, utilizados na reação para auxiliar tanto no controle do pH como na solubilidade dos precursores da reação.

Para obtenção do equilíbrio nesse tipo de reação pelo método sol-gel, longos períodos de envelhecimento são necessários para possibilitar os processos de nucleação

e crescimento das partículas. Contudo, neste trabalho é importante ressaltar que o uso das microondas torna possível a realização de processos em tempos muito curtos. Nesta síntese, a rápida reação de hidrólise foi auxiliada pelo uso do mineralizador, o NH_4OH , bem como pelo método de síntese, MH.

Para melhor entendimento do mecanismo de reação, após a secagem, o precipitado branco em forma de pó foi caracterizado por Espectroscopia Raman, RMN, DRX, IV e termogravimetria.

O espectro correspondente ao $\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{RO})_{4-x}$ da amostra após a hidrólise é apresentado na Figura 10.

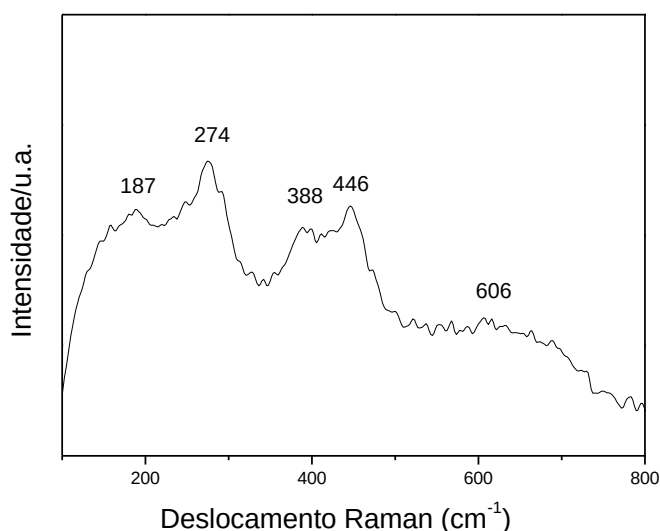


Figura 10 - Espectro Raman do $\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{RO})_{4-x}$ obtido após hidrólise em MH.

Nenhuma banda característica da fase cristalina anatase, broquita ou rutilo, próxima a 140 cm^{-1} é observada mesmo após a hidrólise, indicando a ausência destas estruturas nos produtos das reações.

Na Figura 11 são apresentados os espectros de RMN ^{13}C dos pós antes e após reação no MH. Pode-se observar claramente que o espectro da amostra antes da reação

no MH, apresentou dois sinais acentuados característicos do álcool isopropílico, usado na síntese como solvente. Outros quatro sinais bem menores, de difícil visualização no gráfico, foram atribuídos a presença do butóxido de titânio e do ácido acético. Um sinal associado ao carbono presente no butóxido ligado ao oxigênio, que por sua vez está ligado ao titânio, não aparece no espectro, entretanto, o mesmo está possivelmente sobreposto ao pico do carbono também oxigenado do álcool isopropílico, visto que este carbono aparece em posição bem próxima. Os sinais analisados no equipamento são relatados na Tabela II.

A mesma solução após reação no MH e processo de lavagem apresentou uma banda larga de baixa intensidade que provavelmente está relacionada a presença de carbonos residuais decorrentes do solvente. Outros sinais relacionados à presença do grupo butóxido não foram observados, por isso acredita-se que após a lavagem com água a hidrólise é total, levando a formação do Ti(OH)_4 . O átomo de titânio sofre o ataque nucleofílico pelos átomos de oxigênio das moléculas da água, após a transferência de prótons a água sai e as unidades de hidróxido sofrem condensação.

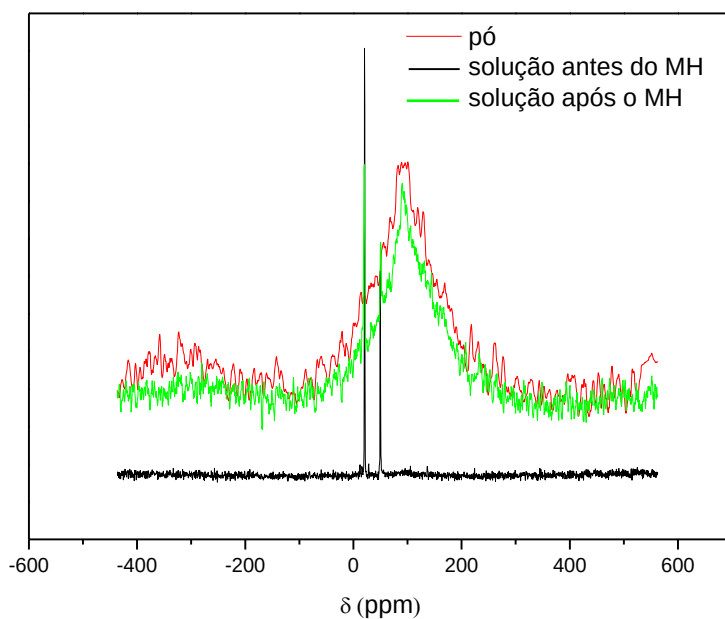


Figura 11 - Espectros de RMN ^{13}C para as soluções de $(\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ modificado antes e após reação no MH.

Tabela II - Picos de identificação do ^{13}C por RMN

Espécies e ressonância	δ Antes do MH	Após o MH
$^*\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOTi}$	16,3	-
$\text{CH}_3^* \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOTi}$	21,5	-
$\text{CH}_3\text{CH}_2^*\text{CH}_2\text{CHOTi}$	38	-
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^*\text{CHOTi}$	Sobreposta em 65,5	-
$(^*\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	27	26,4
$(\text{CH}_3)_2^*\text{CHOH}$	65,5	67,1
$\text{CH}_3^*\text{COOTi}$	180	-

O difratograma de raio X apresentado na Figura 12 refere-se ao pó preparado a partir do $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ modificado no MH, após centrifugação e secagem. As condições da

reação levaram a formação do $\text{Ti}(\text{OH})_4$, o qual apresenta-se no estado amorfo, ou seja, sem periodicidade a longo alcance, em concordância com a literatura ^[35] indicando assim que a reação de hidrólise ocorreu como esperada. A presença de ombros indicou o início de uma organização para formação do óxido de titânio sugerindo ainda que esse método favorece a síntese de materiais a baixas temperaturas e que, desta forma, pouca energia seria necessária para cristalização do material na forma de TiO_2 .

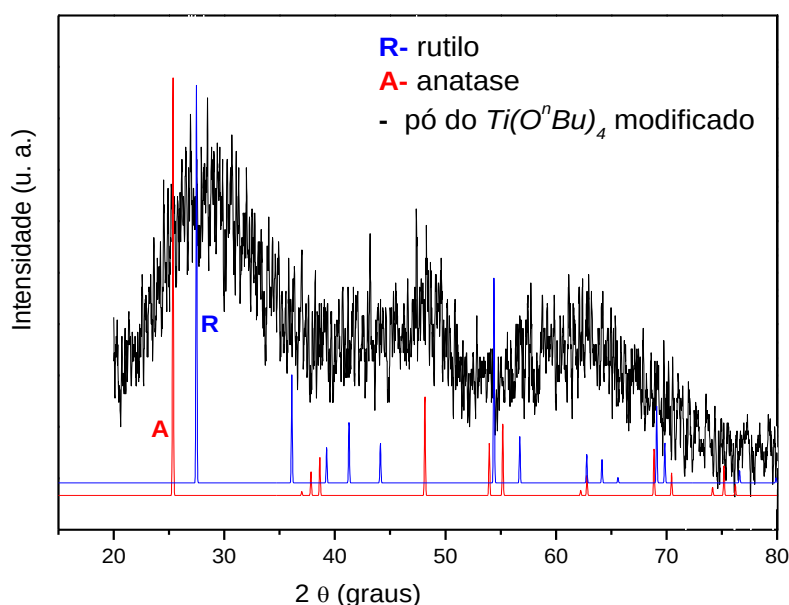


Figura 12 - Difratoograma de raios X do $\text{Ti}(\text{OH})_4$, após secagem.

A Figura 13 ilustra o espectro na região do infravermelho para o pó preparado a partir do $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ modificado no MH. A banda larga e intensa na região de 2700 a 3700 cm^{-1} refere-se ao estiramento assimétrico da ligação O-H que deve está associada às hidroxilas ligadas ao titânio. A banda referente à vibração dos grupos CH (~2370 cm^{-1}), foi observada de forma evidente no espectro.

O espectro na região do infravermelho, ilustrado na Figura 13, apresenta duas bandas de absorção observadas em torno de 1628 e 1437 cm^{-1} devido aos modos de

vibração do grupo COO^- as quais estão relacionadas aos estiramentos assimétrico e simétrico $\nu(\text{COO}^-)$, respectivamente. Estas duas, também observadas em outros trabalhos em que foi utilizado o método sol-gel^{89,64} e foram associadas ao grupo ligante acetil que se fundem em uma única banda bastante intensa após tratamento térmico acima de 450°C ; nesta temperatura a intensidade máxima se encontra em aproximadamente 1445 cm^{-1} , revelando claramente a formação de carbonatos como fase residual da cristalização do gel.

De acordo com a literatura, quando a diferença ($\Delta\nu$) destas duas bandas de absorção for maior que 160 cm^{-1} o átomo metálico está coordenado por ligantes bidentados em forma de ponte, enquanto que quando $\Delta\nu$ é menor de 80 cm^{-1} o átomo metálico está coordenado por um ligante bidentado em forma de quelato. Dessa forma acreditamos que os átomos de titânio estão coordenados por ligantes bidentados em forma de ponte e as outras duas ligações são coordenadas pelas hidroxilas. Além disso, a literatura relata também que quando a razão molar $\text{Ti}:\text{CH}_3\text{COOH}$ chega a 1:4 apenas 33% de ácido acético está ligado ao Ti.

A banda em torno de 1715 cm^{-1} atribuída a grupos C=O monocoordenados ao metal não foi observada, sugerindo que não houve outros grupos acetatos ligados ao Ti. Adicionalmente, tem sido também relatado que valores muito elevados de $\Delta\nu$ indicam uma ponte ainda maior formada por ligantes bidentados, o que leva a necessidade de uma maior parcela de energia para a formação da fase perovskita, bem como um maior tamanho da partícula de pó pode ser esperado. No espectro mostrado o $\Delta\nu = 191\text{ cm}^{-1}$ apresentou um valor não tão alto quando comparado ao seu mínimo valor (160 cm^{-1}) e valores encontrados na literatura⁶⁴.

No espectro, uma banda de absorção relacionada ao grupo CCO cuja intensidade máxima foi observada em torno de 905 cm^{-1} , tem sido encontrada na literatura em torno

de 1080 cm^{-1} . Entretanto, a sua região de absorção se estendeu entre 1200 a 700 cm^{-1} sugerindo que pode haver outras bandas encobertas nesta região, como no caso das bandas encontradas em torno de 850 cm^{-1} relacionadas ao estiramento Ti-O-C. Finalmente, as bandas nas regiões em torno de 500 e 437 cm^{-1} são atribuídas a vibração das ligações Ti-O-Ti^{89,64}.

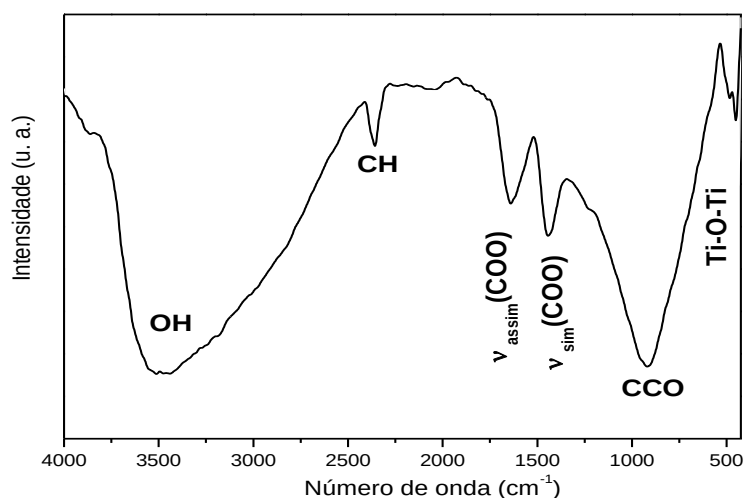


Figura 13 - Espectro de absorção na região do Infravermelho do pó $\text{Ti(OH)}_x\text{RO}_{4-x}$.

Analisando estes resultados foi sugerido um mecanismo de reação ilustrado na Figura 14, em que dois compostos podem estar sendo formados, o hidróxido de titânio e outro parcialmente hidrolisado, com um grupo acetato formando uma ponte entre os átomos de titânio. Juntamente com os íons NH_4^+ alguns íons CH_3COO^- devem estar solvatados e são retirados durante a lavagem, enquanto que os radicais C_4H_9 sofrem SN_2 (substituição nucleofílica) durante a hidrólise ácida e passam a formar moléculas alcoólicas com as hidroxilas da base. Estas moléculas são volatilizadas durante o processo de secagem do gel.

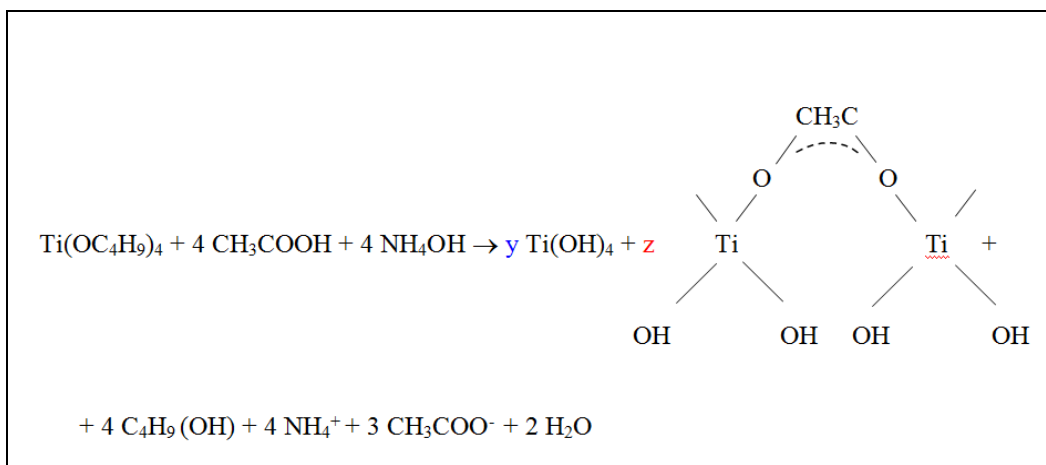


Figura 14 - Mecanismo de reação para a modificação do $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ após ser levado ao MH.

A análise termogravimétrica da amostra $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{RO}_{4-x}$, conforme visto na Figura 15, revela apenas uma etapa de perda de massa contínua que se estendeu até 450 °C, temperatura na qual ocorre, a cristalização do gel hidrolisado. Esta etapa poderia ser assumida apenas como perda de H_2O (desidratação), contudo a curva de DTA apresenta um pico endotérmico e um pico exotérmico indicando a eliminação da matéria orgânica, decorrentes dos acetatos ligados aos titânios, e a cristalização do material nesta temperatura.

Estes resultados juntamente com os resultados anteriores confirmam o mecanismo proposto anteriormente. O material formado após reação de 15 min no MH foi o $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{RO}_{4-x}$ em que x pode variar de 1 a 4. Após centrifugação e secagem foi possível observar a hidrólise total do composto, $\text{Ti}(\text{OH})_4$.

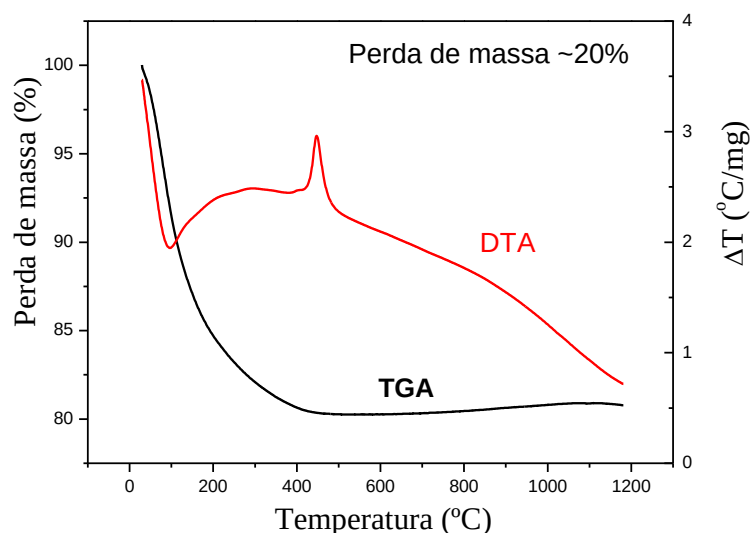


Figura 15 - Análise Termogravimétrica do $\text{Ti(OH)}_x\text{RO}_{4-x}$, após secagem.

4.1.3 Influência do tipo de reagente na síntese do $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$

Os difratogramas apresentados referem-se às sínteses para o sistema $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ com diferentes reagentes, sejam sais de chumbo e bário ou o alcóxido de titânio. As sínteses foram realizadas em 30 min, a temperatura de 140 °C e razão de aquecimento 2 °C/min.

Devido a maior estabilidade do alcóóxido, os resultados apresentados nos próximos tópicos, referem-se as síntese da perovskita $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ contendo, como precursor de Ti, o butóxido de titânio $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$. No entanto, nesta fase, o precursor do titânio foi modificado para isopropóxido de titânio a fim de verificar a possibilidade de uma menor formação de BaCO_3 , que pode ser observada.

Foi possível observar nos difratogramas da Figura 16 que os picos apresentam a fase perovskita maior intensidade quando o $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ modificado foi utilizado, mesmo com a presença do carbonato de bário. Outra modificação foi realizada, em que foram

adicionados a uma solução diluída HNO_3 0,04 M, o butóxido de titânio e nitratos de bário e chumbo, ao invés da adição de acetatos, e a base NaOH foi substituída pela KOH 10M. Este sistema não apresentou formação da fase BaCO_3 , entretanto ocorreu um aumento brusco na pressão do reator, oferecendo risco de trabalho. Dessa forma, a síntese não foi reproduzida e resolvemos manter as condições anteriores para as próximas sínteses.

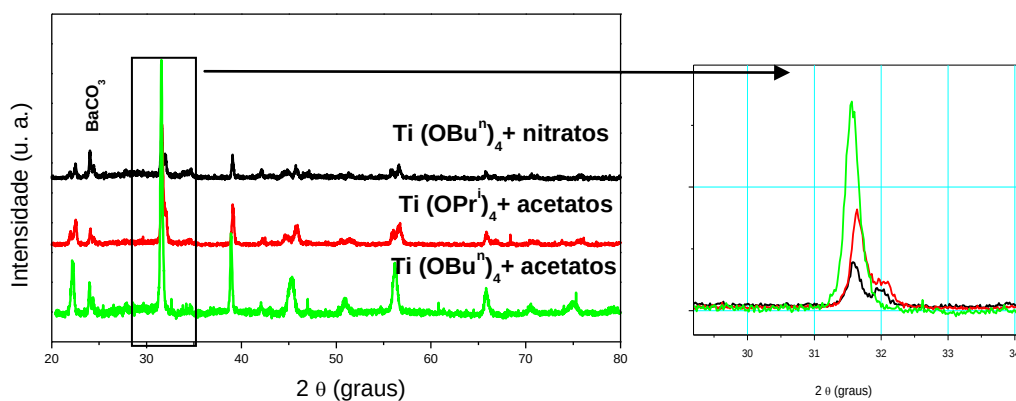


Figura 16 - Difratogramas de raios X para o sistema $\text{Pb}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ obtidos com diferentes reagentes. Ao lado, o inset da região $2\theta = 29-34^\circ$

As Figuras 17a - 17d ilustram as morfologias obtidas por FEG-MEV para o sistema $\text{Pb}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ com diferentes reagentes.

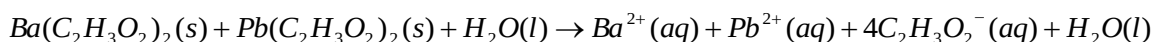
Nas sínteses onde foram utilizados os reagentes alcóxidos, isopropóxido ou butóxido de titânio, as partículas apresentaram morfologia heterogênea, com a presença de alguns aglomerados com baixa definição, que estão relacionados à presença do BaCO_3 ou a um tempo de síntese insuficiente para formação das partículas. As imagens apresentadas na Figura 17a ilustram a formação de aglomerados de blocos, que variam entre 100 e 200 nm, com tamanhos bem maiores que as placas encontradas na síntese

com butóxido, que podem ser vistas na Figura 17b, em que foi possível observar o empilhamento de diversas nano e microplacas. Por sua vez, nas sínteses utilizando nitratos, Figura 17c e 17d, ocorre formação inicial de partículas na forma de placas hexagonais micrométricas em meio a um aglomerado de material amorfo.

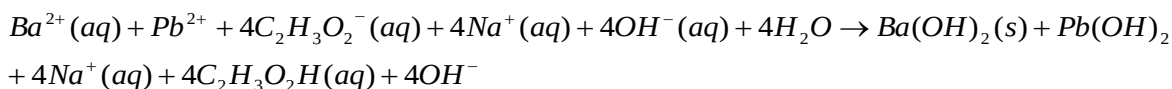
Dessa forma, nas presentes reações, a baixa taxa de cristalização da fase nas sínteses utilizando nitratos foi associada à baixa precipitação dos hidróxidos amorfos de bário e chumbo, mesmo em meio aquoso alcalino. Apesar de esses sais apresentarem formação de placas bastante definidas, o tempo reacional foi insuficiente para promover a total cristalização da fase e formação das partículas.

Por sua vez, os sais de acetatos demonstraram boa solubildade e rápida cristalização. O pH básico favorece a precipitação de hidróxidos amorfos de bário e chumbo. O ânion acetato (CH_3COO^-) reage com a base forte (NaOH 10M) e sofre hidrólise formando o ácido acético e íons OH^- , por sua vez, contribuindo para elevada alcalinidade. As reações químicas de dissolução e precipitação, respectivamente, podem ser descritas na seguinte forma:

Dissolução dos acetatos:



Precipitação:



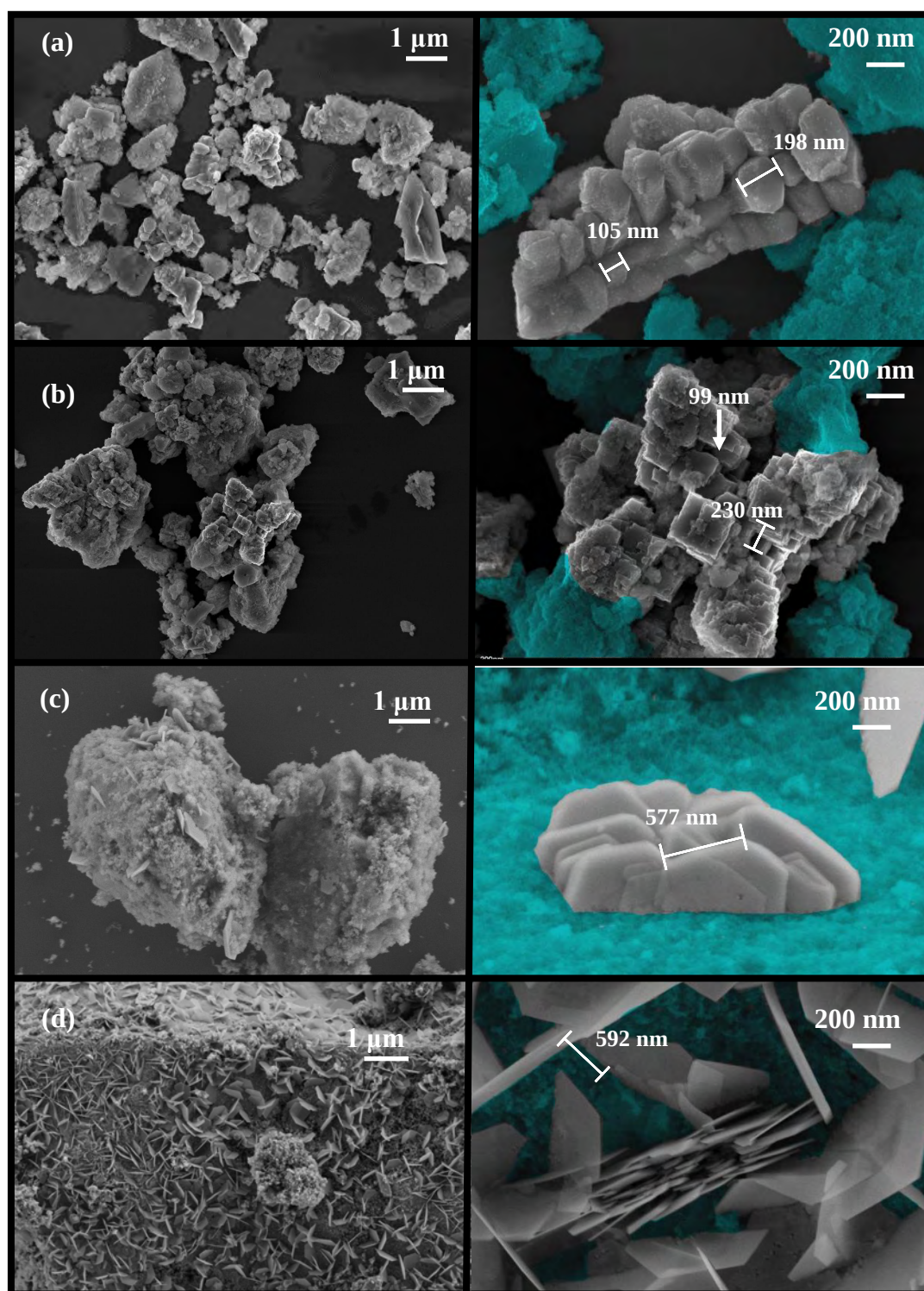


Figura 17 - Imagens de FEG para o sistema PBT obtido com diferentes reagentes isopropóxido + acetatos (b) butóxido + acetatos (c) isopropóxido + nitratos (d) butóxido + nitratos.

4.1.4 Influência da concentração e tipo da base na síntese do $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$

Os difratogramas de raios X apresentados na Figura 18 referem-se às sínteses para o sistema $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ utilizando butóxido de titânio e sais acetatos com adição da base em diferentes concentrações. As sínteses foram realizadas em 30 min, temperatura de 140 °C e razão de aquecimento de 2 °C/min.

A base NaOH foi preparada em três diferentes concentrações: 0,1, 1 e 10 M, e em seguida foi utilizada como mineralizador nas sínteses com as condições citadas acima. O difratograma de raios X da síntese utilizando NaOH 10 M foi mostrado anteriormente. Além dessas sínteses, foi utilizada a base KOH 1M e a adição de 10 mL de NH_4OH . Nas sínteses utilizando bases de baixa concentração 0,1 ($\text{pH} \approx 10$) e 1M ($\text{pH} \approx 11$), tanto para KOH quanto para NaOH não foi possível a formação da fase, bem como na utilização do NH_4OH ($\text{pH} \approx 9$), o que esteve relacionado ao baixo pH das soluções. Para a base NH_4OH pode-se notar apenas a presença de picos referentes a formação inicial da fase carbonato de bário.

O pH tem uma alta influência sobre a nucleação das partículas. Bases concentradas saturam o meio reacional e aceleraram a nucleação dos cristais, além disso, de acordo com diversos autores a formação do titanato com estrutura perovskita é favorecida em $\text{pH} > 12$ ⁹⁰. Nossos resultados condizem com a literatura, nos quais a síntese só foi obtida com o pH extremamente básico ($\text{pH} = 14$), com a adição da base NaOH 10M.

Por sua vez, Chen e colaboradores⁹⁰ estudaram a influência da concentração da base KOH na cristalização da fase PT. Com o aumento da concentração desta base, os picos dos difratogramas diminuíram de intensidade, indicando a diminuição da

organização a longo alcance, já que o tamanho das partículas não sofreu nenhuma influência significativa. Dessa forma, não foi feito uso de maiores concentrações para base KOH em nosso estudo.

Lencka e Riman⁹¹ realizaram um estudo sobre as propriedades termodinâmicas favoráveis a formação do BaTiO₃, em uma reação hidrotermal, mostrando que as mesmas são influenciadas pelos fatores concentração do reagente de bário, pH e temperatura. Eles concluíram que quanto maior a concentração total Ba em solução, menor pH pode ser utilizado para causar a precipitação do BaTiO₃. Outra observação relevante é que a utilização de hidróxido de bário na solução não alcança pH suficiente para precipitação do BT, não sendo recomendado como um precursor, a menos que a relação Ba/Ti >1, o que leva ao aumento de pH da solução. O estudo pode servir de referência para nosso trabalho, pois relação Ba/Ti é menor que 1 e não ocorre mudança nas fronteiras dos valores de pH necessários para formação da fase.

Estes mesmo autores demonstraram que a precipitação do BaCO₃ ocorre, mesmo em sínteses hidrotermais em que 20% do volume do sistema fechado é preenchido por CO₂ da atmosfera, quando a concentração molar de Ba é maior que 10⁻⁵.

De acordo com esses autores, o pH da solução é uma variável extremamente importante termodinamicamente para a síntese hidrotérmica de perovskitas. A formação de ambas as fases, PbTiO₃ e BaTiO₃, apresentam uma forte dependência em função do pH da solução e da concentração total de espécies Ba ou Pb.

Em sínteses hidrotérmicas os grupos OH⁻ possuem um papel vital na formação dos óxidos do tipo “perovskita”⁹². Um rendimento maior que 90% pode então ser obtido já que os grupos OH⁻ agem como catalisadores da reação, levando a altas taxas de nucleação⁹³. O meio altamente alcalino também é desejável, visto que a solubilidade dos hidróxidos é continuamente aumentada à medida que o meio se torna menos alcalino.

Desta forma, a baixa solubilidade dos hidróxidos amorfos de bário, cálcio e estrôncio associada à alta taxa de nucleação em meio aquoso alcalino favorece a formação das fases^{94, 95}. Assim, para obtenção fase com elevada organização a longo alcance mantivemos altos valores de pH e a base NaOH 10 M foi utilizada nas sínteses seguintes.

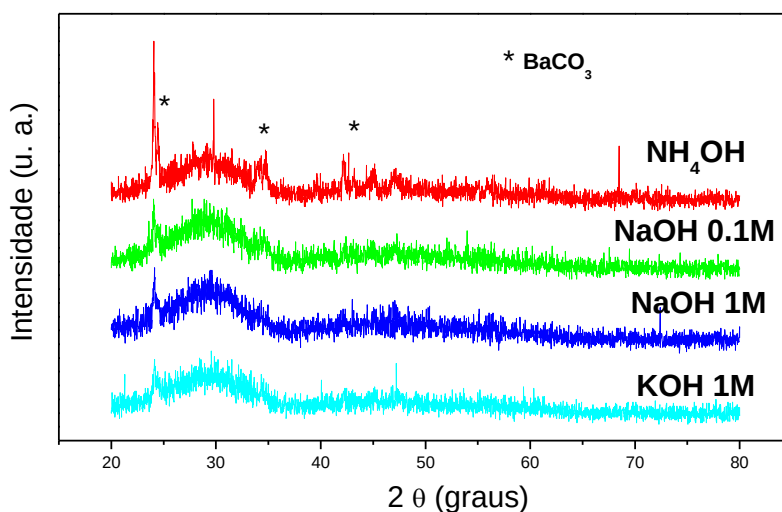


Figura 18 - Difrátogramas de raios X para o sistema $\text{Pb}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ obtidos com diferentes bases

4.1.5 Influência do surfactante na síntese do $\text{Pb}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$

O uso dos surfactantes tem sido relatados na formação de nanopartículas devido à promoção de repulsão esférica na superfície dessas partículas.

Hoar e Schulman observaram em 1943 que certas combinações de água, óleo, ou surfactante, e um álcool ou cosurfactante de aminas produziam soluções homogêneas as quais Schulman denominou de microemulsões. As fases de óleo eram simples hidrocarbonetos de cadeia longa, e os surfactantes são moléculas orgânicas de cadeia

longa com uma cabeça hidrofílica (geralmente um sulfato iônicos, ou amina quaternária) e cauda lipofílica. O surfactante em estudo Schulman foi o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), que ainda é amplamente utilizado, atualmente³⁹.

Os surfactantes são compostos orgânicos com moléculas que têm uma parte não polar, hidrofóbica (repele a água) e um terminal polar, hidrofílico (atrai a água). A parte hidrofóbica é uma cadeia de carbonos, com 8 a 18 carbonos, linear ou ramificada. A parte hidrofílica é um radical ligado à cadeia de carbonos (tensioativos iônicos) ou uma cadeia com átomos muito eletronegativos (tensioativos não iônicos). A adição de água no sistema faz com que os agregados expandam para o centro, como as moléculas de água (mais uma vez como resultado das interações íon-dipolo e dipolo-dipolo) situadas no centro da esfera. A orientação das moléculas das microemulsões minimiza a tensão interfacial entre os agregados, e, como tal, as microemulsões são termodinamicamente estáveis³⁹.

Os surfactantes iônicos, como o CTAB e o SDS, possuem carga elétrica localizada, o que também os torna solúveis em líquidos polares. A natureza anfifílica dos surfactantes como o CTAB, os torna miscível em ambos os hidrocarbonetos e água, mas quando o surfactante é misturado com um hidrocarboneto, a mistura resultante, embora opticamente isotrópica, não pode ser descrita como uma solução. O SDS é bastante utilizado em shampoos, pasta de dentes ou detergentes. A literatura relata alta toxicidade dos os surfactantes iônicos e, por isso, eles não foram utilizados nas sínteses^{96, 97}.

Os surfactantes não-iônicos possuem grupo hidrofílico formado por funções orgânicas com densidade eletrônica localizada e consideravelmente alta, o que provoca a formação de um momento de dipolo capaz de conferir a solubilidade dessas moléculas em líquidos polares. Estes surfactantes possuem solubilidade menor que os surfactantes

iônicos, porém são mais estáveis em pHs fortemente ácidos ou básicos. Dessa forma, surfactantes não-iônicos a base de PEG com baixa toxicidade e que são inclusive utilizados na indústria farmacêutica, foram utilizados variando o tamanho da cadeia carbônica^{98, 99}.

Os difratogramas de raios X apresentados na Figura 19 referem-se às sínteses para o sistema $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ com diferentes surfactantes. As sínteses foram realizadas em 30 min a temperatura de 140 °C e com razão de aquecimento 2 °C/min, com a adição de quatro tipos de surfactantes: PEG 400, PEG 2000 e PEG 20000. Os surfactantes formados por maiores cadeias carbônicas apresentaram picos característicos da fase perovskita. Em todas as sínteses foi possível perceber a formação de picos referentes a fase BaCO_3 . É possível, inclusive, que parte da cadeia carbônica esteja favorecendo a formação de carbonatos.

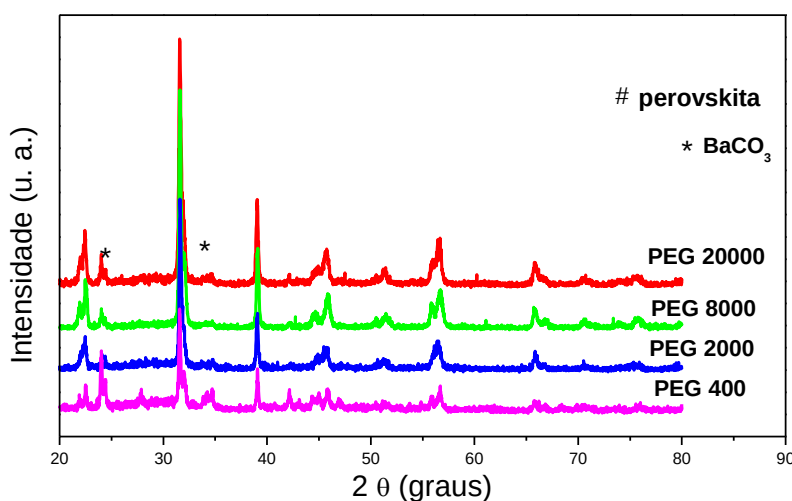


Figura 19 - Difratogramas de raios X para o sistema $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidos com diferentes surfactantes

As Figuras 20a - 20d ilustram as morfologias obtidas por FEG-MEV para o sistema $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ sintetizados com adição de diferentes surfactantes.

As imagens da amostra sintetizada utilizando PEG 400 ilustram partículas formam aglomerados micrométricos, juntamente com bastões de longo comprimento, como pode ser observado na Figura 20a. Na síntese utilizando PEG 2000, Figura 20b, foi possível observar partículas com morfologia semelhantes à da síntese com PEG 8000, Figura 20c. Na presença desses surfactantes, formam-se nanoplacas que estão empilhadas e em algumas regiões dão origem aos cubos pouco definidos devido à elevada aglomeração das partículas. Entretanto, para a amostra sintetizada com PEG 20000, Figura 20d, as partículas apresentaram um empilhamento direcionado de placas mais espessas empilhadas umas sobre as outras.

Ao incorporar o PEG 20000 ocorreu um aumento da viscosidade do meio o que está relacionado ao aumento do tamanho da cadeia. Esse fato deve estar restringido a mobilidade das partículas na solução, dificultando a dissolução e formando partículas mais densas. Por outro lado, o aumento de unidades favorece formação de regiões de menor polaridade, o que reduz ainda mais a tensão interfacial entre solutos e solúveis em o meio aquoso, dificultando a aglomeração.

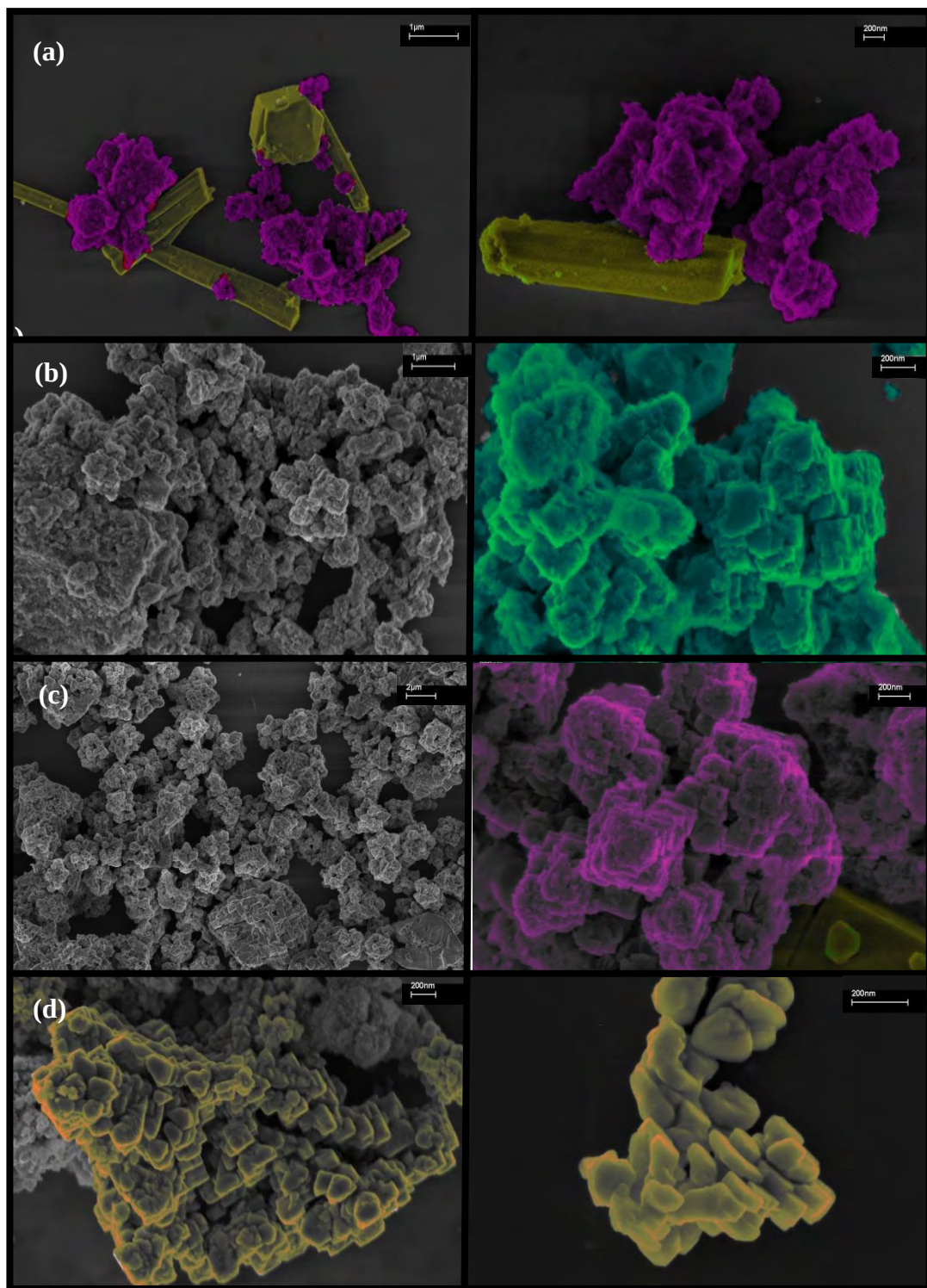


Figura 20 - Imagens de FEG para o sistema $\text{Pb}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ obtido com diferentes surfactantes PEGs (a) 400, (b) 2000, (c) 8000 e (d) 20000.

4.1.6 Influência da temperatura na síntese do $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$

Os difratogramas de raios X apresentados na Figura 21 referem-se às sínteses em diferentes temperaturas para o sistema $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$. As sínteses foram realizadas em 30 min e em uma razão de aquecimento de 2 °C/min.

Na grande maioria das reações, o aumento da velocidade de uma reação química está intimamente ligado ao aumento de temperatura, que favorece o processo de nucleação e cristalização da fase.

Os arranjos de diversos átomos constituindo os reagentes correspondem a um mínimo de sua energia; se esses átomos são reorganizados segundo um arranjo diferente, de maneira a constituir precisamente os produtos da reação, essa nova organização dos átomos corresponde a um outro mínimo de energia. Em algum lugar entre esses dois mínimos deverá existir necessariamente um máximo, pelo qual a configuração dos constituintes deve passar obrigatoriamente. Essa quantidade representa o acréscimo energético indispensável à realização da reação, a chamada Energia de ativação¹⁰⁰.

Com o aumento da temperatura é natural que haja um aumento de taxa de colisões efetivas entre os cátions desidratados de titânio e dos respectivos alcalinos terrosos em solução. Como a formação da fase está relacionada ao número de colisões efetivas entre os cátions desidratados, a concentração destes cátions em solução será determinante para a nucleação e principalmente para o posterior crescimento dos cristais.

Neste estudo, a última reação de desidratação dos sais de bário, chumbo e do titânio e início da cristalização, só aconteceu quando a solução foi submetida à radiação de microondas a temperatura de 120 °C. A temperatura de 100 °C o difratograma de

raios X apresenta um perfil típico de material amorfo, com início de formação apenas da fase carbonato. Com o aumento da temperatura da síntese para 120 °C o material iniciou o processo de nucleação e cristalização, que foi possível observar através do surgimento dos picos característicos da fase perovskita, porém o difragrama apresenta ainda um perfil de material desordenado, com picos de baixa definição. O processo de cristalização das amostras continuou com o aumento da temperatura acarretando em uma maior ordem a longo alcance.

Dessa forma, a melhor temperatura de síntese encontrada para esse sistema foi a de 140 °C, na qual a amostra apresenta melhor cristalinidade e picos mais definidos para a fase perovskita tetragonal.

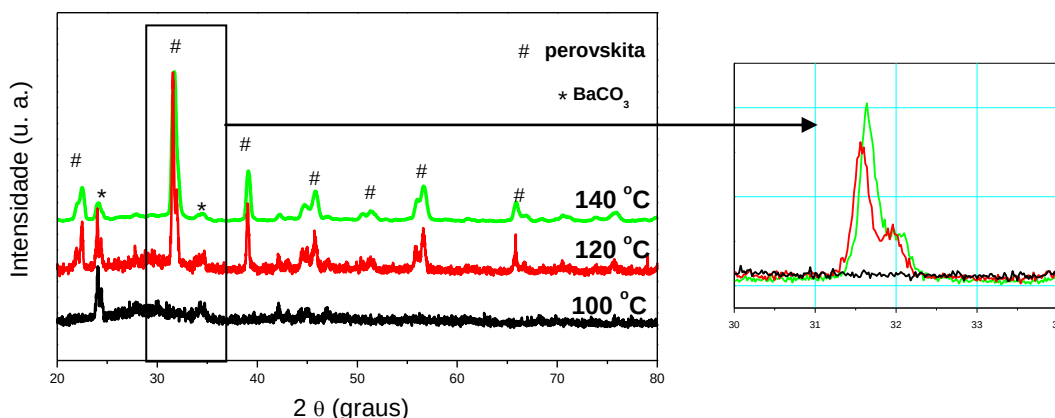


Figura 21- Difratomogramas de raios X para o sistema $\text{Pb}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ obtidos em diferentes temperaturas

As Figuras 22a e 22b ilustram as morfologias obtidas por FEG-MEV para o mesmo sistema obtido a temperatura de 100 e 120 °C, respectivamente. A imagem da síntese obtida à temperatura de 140 °C foi mostrada anteriormente.

As imagens confirmaram a informação encontrada nos difratogramas de raios X. As duas amostras possuem elevada quantidade de partículas aglomeradas e de material amorfo. A amostra obtida a 100 °C, Figura 22a, não apresenta uma grande quantidade de material amorfo, sem nenhuma forma. Quando a temperatura de síntese foi elevada para 120 °C, as placas iniciaram a formação, sugerindo que a nucleação dos cristais foi favorecida. Quando a temperatura aumenta para 140 °C, aglomerados de placas foram formados.

Portanto, bem como em sínteses de outros policristais inorgânicos, a temperatura, é um parâmetro termodinâmico de grande importância na síntese do material em estudo. Esta observação tem algumas consequências importantes. Primeiro, a velocidade da reação é muito sensível à taxa de aquecimento, mesmo pequenas variações causam alterações significativas. Em segundo lugar, a distribuição de tamanho de partícula do produto final é bastante ampla porque os processos de nucleação e agregação são determinantes no tamanho da partícula final, ao longo intervalos de tempo significativos, como poderemos ver mais adiante. Além disso, a formação de partículas é fortemente afetada pelas condições reacionais.

Foi observado também que o aumento da taxa de aquecimento leva a formação de partículas de tamanhos heterogêneos e os difratogramas de raios X apresentam picos mais intensos referentes à fase carbonato de bário.

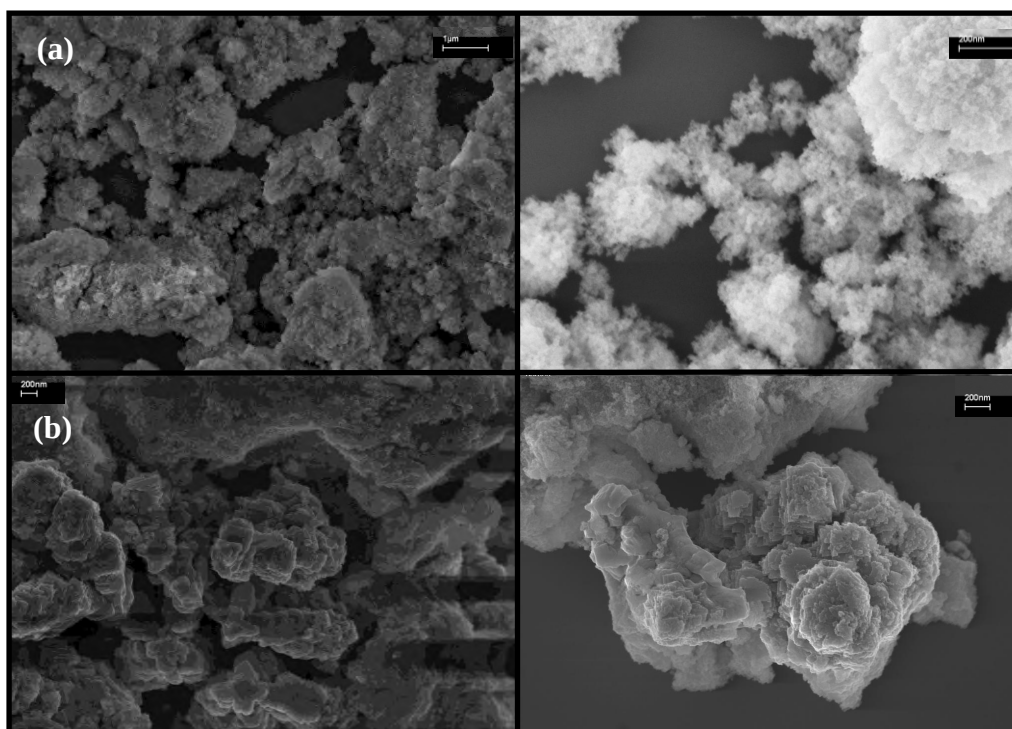


Figura 22 - Imagens de FEG para o sistema $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtido a temperatura de (a) 100 °C e (b) 120 °C.

4.1.7 Influência do tempo na síntese do $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$

A partir dos difratogramas de raios X foi possível acompanhar a formação e cristalização das fases de acordo com o tempo de síntese utilizado.

A Figura 23 ilustra os resultados de DRX para os pós de PBT sintetizados a partir de acetatos e processados pelo método MH, nas melhores condições encontradas (140 °C, 2 °C/min e NaOH 10 M) por 30 min, 1, 2 e 4 horas.

Os picos foram indexados a perovskita com estrutura tetragonal e grupo espacial $P4mm$ de acordo com a respectiva ficha cristalográfica (PDF 157807) em todos os tempos de síntese. Picos referentes à fase secundária foram encontrados indicando a formação da estrutura ortorrômbica witherita BaCO_3 , com grupo espacial $Pmcn$, que pode ser indexada ficha cristalográficas PDF 166090. É possível observar a evolução da

crystalinidade no material sob a influência do tempo, quando observamos a intensidade dos picos principais da perovskita (110) e (101) característicos da estrutura tetragonal. Em todas as amostras esses picos apresentam-se bem definidos e intensos, sugerindo um bom grau de ordenação estrutural a longo alcance, porém um padrão característico de material amorfo ainda prevaleceu nos difratogramas das amostras com menor tempo de síntese (30 min e 1 h) o qual pôde ser observado na região de baixo ângulo dos difratogramas. No entanto, o processo de cristalização das amostras aumenta com o aumento do tempo de síntese revelando uma maior cristalinidade para a amostra obtida em 4 h. Um pequeno deslocamento nos picos (110) e (101) foi observado, para esta amostra, bem como uma melhor divisão desses picos. O deslocamento de picos de difração de raios-X para ângulos mais baixos ou mais altos estão relacionados à alterações na cela unitária, provocadas pela inserção de dopante na rede.

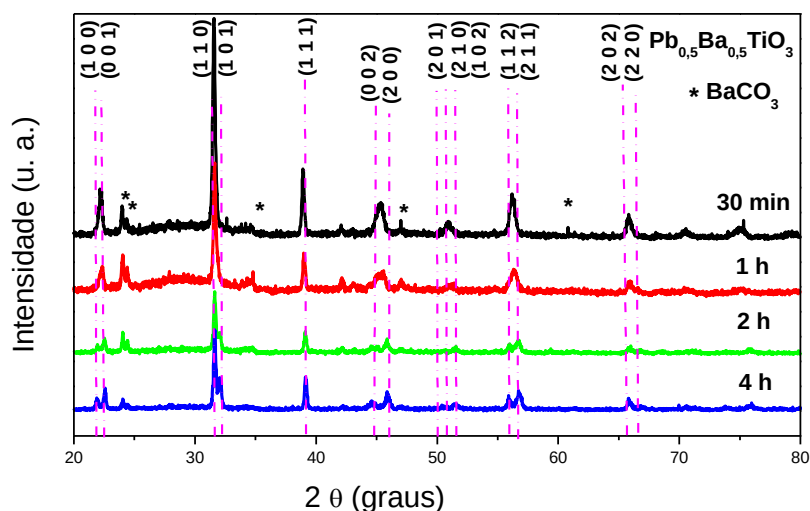


Figura 23 - Difratogramas de raios X para o sistema $\text{Pb}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ obtido em diferentes tempos de síntese.

Todas as amostras obtidas foram avaliadas para melhor entendimento da influência do tempo de síntese. Os parâmetros de rede, fator de tetragonalidade (c/a),

volume da célula e a quantificação das fases foram calculados a partir os dados obtidos no programa GSAS baseado no Método de Rietveld, de forma a obtermos informações mais completas e precisas para comparação dos difratogramas.

Os refinamentos foram realizados a partir dos difratogramas das amostras obtidas em diferentes tempos de síntese, num modo de varredura lenta. As Figuras 24 a-24d apresentam difratogramas ajustados, depois de finalizados os refinamentos e os resultados quantitativos das fases se encontram na Tabela III.

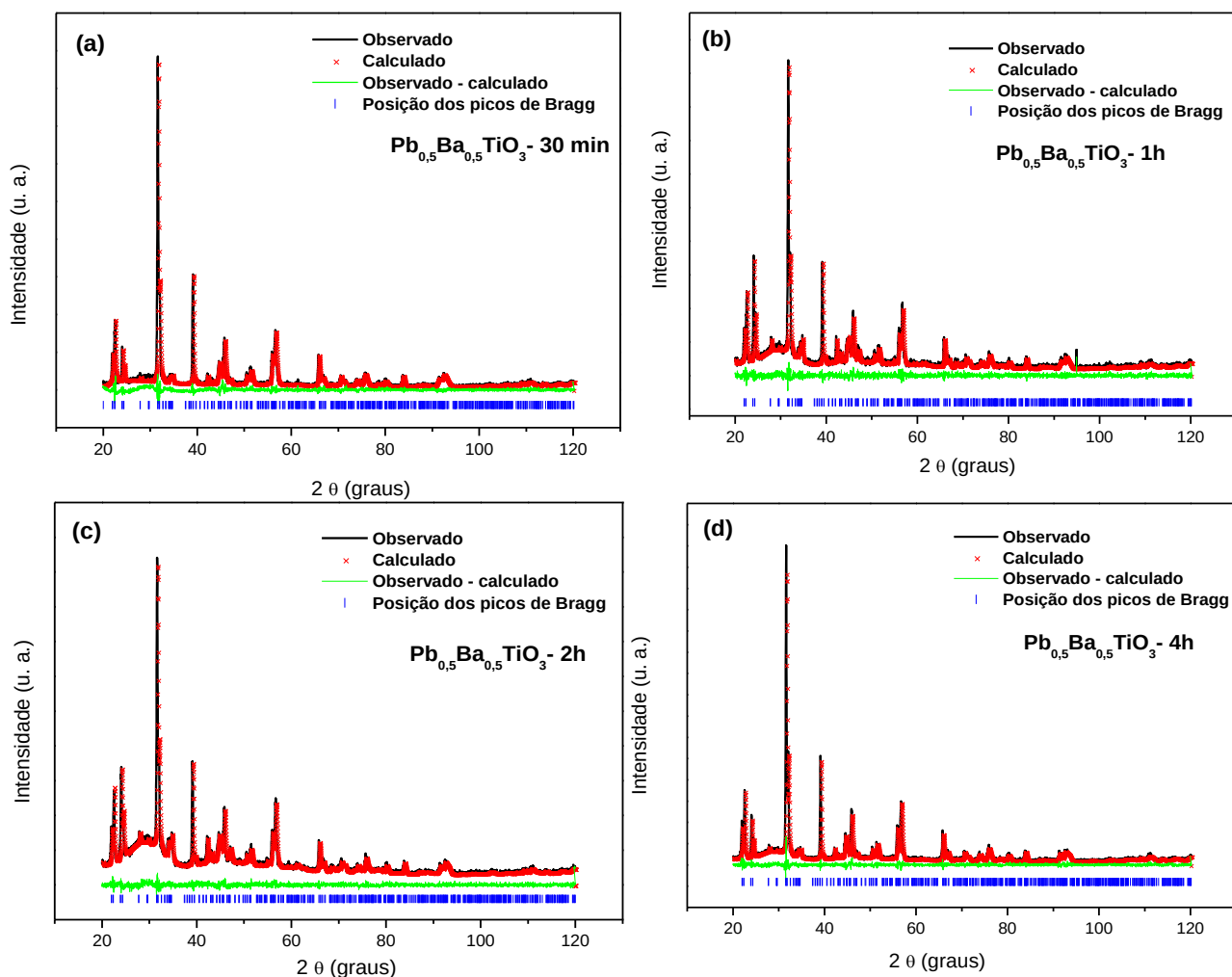


Figura 24 - Gráfico do refinamento pelo método de Rietveld para o sistema $\text{Pb}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ obtido em diferentes tempos de síntese (a) 30 min, (b) 1 h (c) 2 h e (d) 4 h.

Tabela III - Resultados obtidos nos refinamentos pelo método de Rietveld para o para o sistema $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtido a 140 °C em diferentes tempos de reação.

Tempo de síntese	Fase $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$		Fase BaCO_3		Índices do refinamento
	Parâmetros de rede (Å)	% massa	Parâmetros de rede (Å)	% massa	
30 min	a = 3,9730	88,3	a = 5,3064	11,7	Rwp =11,8% $\chi^2 = 1,87$
	c = 4,0649		b = 8,9226		
	c/a = 1,023		c = 6,4242		
	V (Å ³) = 64,163				
1 h	a = 3,9676	77	a = 5,3139	23	Rwp =10,13% $\chi^2 = 1,25$
	c = 4,0697		b = 8,9077		
	c/a = 1,023		c = 6,4313		
	V (Å ³) = 64,063				
2 h	a = 3,9697	79,2	a = 5,3095	20,8	Rwp =6,21% $\chi^2 = 1,29$
	c = 4,0652		b = 8,9069		
	c/a = 1,024		c = 6,4308		
	V (Å ³) = 64,061				
4 h	a = 3,9632	87,3	a = 5,3118	12,7	Rwp =10,24% $\chi^2 = 1,56$
	c = 4,0726		b = 8,9084		
	c/a = 1,027		c = 6,4314		
	V (Å ³) = 63,943				

As análises de Rietveld utilizando os padrões de difração e os difratogramas obtidos confirmaram a presença de fase secundária nas amostras e nenhuma orientação preferencial de cristalitos. Os dados apresentam índices de refinamento R_{wp} e χ^2 que representam ótima concordância entre os dados calculados e o padrão utilizado no refinamento.

O fator R_{wp} é uma ferramenta bastante valiosa. O valor absoluto não depende do valor absoluto das intensidades, mas sim do background. Um refinamento de boa qualidade possui valores de χ^2 inferiores a 2. No entanto, com um elevado ruído de fundo é mais fácil chegar a valores muito baixos. Aumentando o número de picos do

difratograma é mais difícil conseguir um bom valor χ^2 . Assim, a qualidade do refinamento estrutural pode ser avaliado por intermédio de determinados valores de R_{wp} . Quando uma fase possui média complexidade é aceito um $R_{wp} < 10\%$ para uma fase com sistema bastante complexo (monoclínico ou triclínico), um valor de $R_{wp} < 15\%$ é aceito, já para um material altamente simétrico ou composto de poucos picos (cúbicos) um valor de $R_{wp} < 8\%$ indica boa qualidade do refinamento.

Observando os difratogramas qualitativamente foi possível observar que o aumento do tempo de síntese acarreta em uma maior desordem estrutural a longo alcance, o que pode ser facilmente visualizado pela região de 2θ entre $20-40^\circ$, entretanto, com 4 h de síntese o sistema apresenta diminuição do material amorfo. Os difratogramas utilizando um padrão não foram realizados, essa região do difratograma calculado é ajustada ao difratograma observado pela correção do background, não sendo possível dessa forma, quantificar o amorfo. Com base nos dados obtidos, foi possível observar que essa desordem, por sua vez, está relacionada com a formação da fase secundária carbonato de bário no sistema, que aumenta para os tempos de 1 e 2 horas e diminui em 4h de síntese. Essa análise sugere que as variações de ordenamento para os diferentes tempos de síntese foram causadas pela geração de vacâncias de Ba na rede da perovskita, devido a formação da fase secundária. Outra observação importante é que as diferenças entre os valores de parâmetro de rede e volume da célula são praticamente insignificantes.

Portanto, baseado nos resultados dos refinamentos e almejando curtos tempos de síntese, o tempo de 30 minutos foi a melhor escolha para a obtenção do PBT tetragonal com menor quantidade de fase adicional possível.

A formação do $BaCO_3$, como fase adicional nas sínteses desse trabalho não foram somente decorrentes da adsorção do CO_2 da atmosfera, a alta porcentagem

ocorreu em consequência da presença de componentes orgânicos, como os grupos acetatos decorrentes dos precursores, na água precursora durante a síntese.

A TG foi realizada para investigar o comportamento térmico da amostra PBT produzida pelo método hidrotermal assistido por microondas a 140 °C em 30 minutos de síntese e os resultados são mostrados na Figura 25. O valor da perda de massa entre 0 e 1200 °C, foi de 9%, sendo composta por três etapas. A primeira etapa (até 400 °C) é atribuída à dessorção endotérmica da água fisicamente adsorvida, bem como solventes. A segunda etapa com uma forte perda de peso entre 450 e 910 °C é devido à perda de espécies orgânicas absorvidas pelas partículas durante a síntese. Finalmente, a perda de massa acima de 950 °C indica a liberação do CO₂ como produto, durante a decomposição endotérmica do BaCO₃.

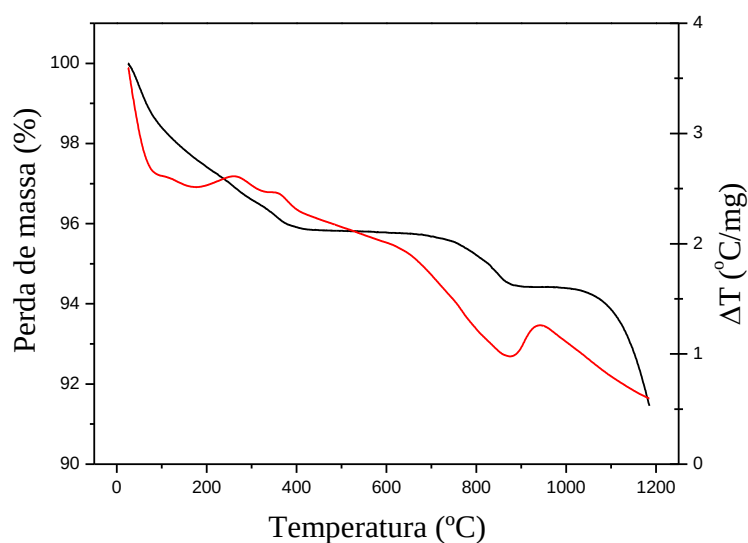


Figura 25 - Análise Termogravimétrica para a amostra $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ sintetizada em 30 minutos

A comparação entre os valores de parâmetro de rede podem ser melhor visualizados na Figura 26. Os valores dos parâmetros a estão próximos do esperado, porém os valores de c apresentam leve aumento com o aumento do tempo de síntese e em seguida, diminui na síntese em 4 h.

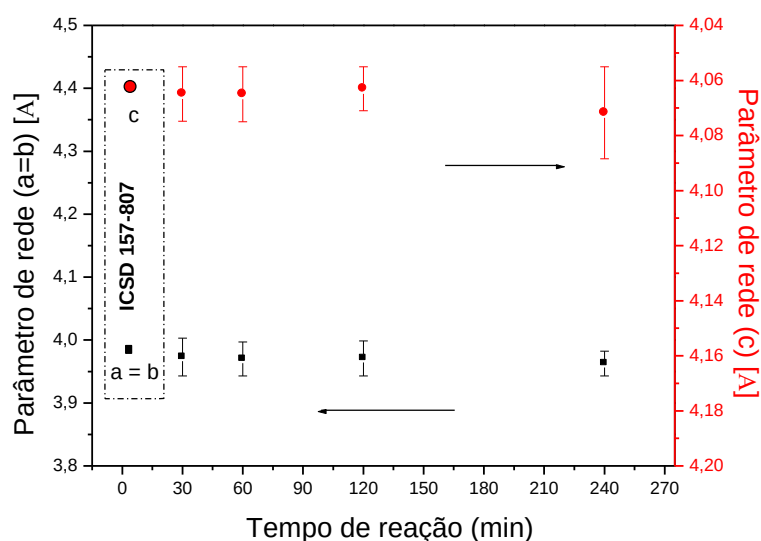


Figura 26 - Parâmetro de rede das amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes tempos de síntese.

O mecanismo de “dissolução – precipitação” tem sido considerado como um processo fundamental para a formação de óxidos pelo método hidrotermal. A literatura relata¹⁰¹ que no processo no processo hidrotermal, apenas os produtos dissolvidos em uma solução alcalina estariam envolvidos na reação. Durante o tratamento hidrotérmico, os sais de partida são aquecidos e submetidos a um ataque de uma base forte para dissolver, formar grupos iônicos, reagir em determinadas temperatura e pressões, e, em seguida, precipitar como partículas de óxidos insolúveis na solução hidrotermal supersaturada.

Durante este processo, os precursores são dissolvidos em solução aquosa a partir de núcleos de PBT. A concentração da solução hidrotermal aumenta com o tempo de reação. A supersaturação é atingida quando uma quantidade suficiente de íons foi dissolvida na solução. O crescimento de cristal só ocorre na condição de supersaturação. A dissolução é crucial para cumprir as exigências de supersaturação e estequiometria para que os íons iniciem a formação dos cristalitos. Na etapa seguinte o crescimento dos cristais é iniciado e os mesmos passam a aumentar de tamanho.

Para entender como as microestruturas de PBT são formadas, o processo de evolução morfológica em função dos diferentes tempos de reação são mostradas nas Figuras 27a-27d. No presente caso, a formação de cristais de PBT acontece por intermédio do processo de automontagem hierarquicamente. As superfícies das placas nas amostras obtidas em 30 minutos de síntese são semelhantes e pode-se observar o crescimento via camada por camada. As imagens sugerem que o crescimento do PBT em forma cúbica, na síntese obtida em 1 h, foi controlado por nucleação bidimensional a partir de cantos ou bordas de cristal. Na amostra com 2 h de síntese, as placas sofrem uma mudança significativa pode ser observada na Figura 27c. Os produtos formados são placas pouco definidas e alguns cubos desgastados nas bordas. Com o aumento do tempo de síntese para 4 h a morfologia de placas passa a ser sobresalente. Com base na literatura¹⁰² sugere-se que a formação dos policristais de PBT pode resultar do crescimento do cristal a partir do mecanismo “cristalização-dissolução-recristalização”.

Com a temperatura e pressão ideal para formação da fase os núcleos se formaram rapidamente na solução, a partir de 30 min de síntese, o crescimento dos núcleos em forma de cubo continua devido a sobreposição das placas já formadas. Em seguida, a nucleação secundária ocorreu na borda e superfícies dos policristais em

forma de cubo e os mesmos passam a sofrer dissolução. Esta fase se decompõe e recristaliza para formar novas placas como é ilustrado no mecanismo da Figura 28.

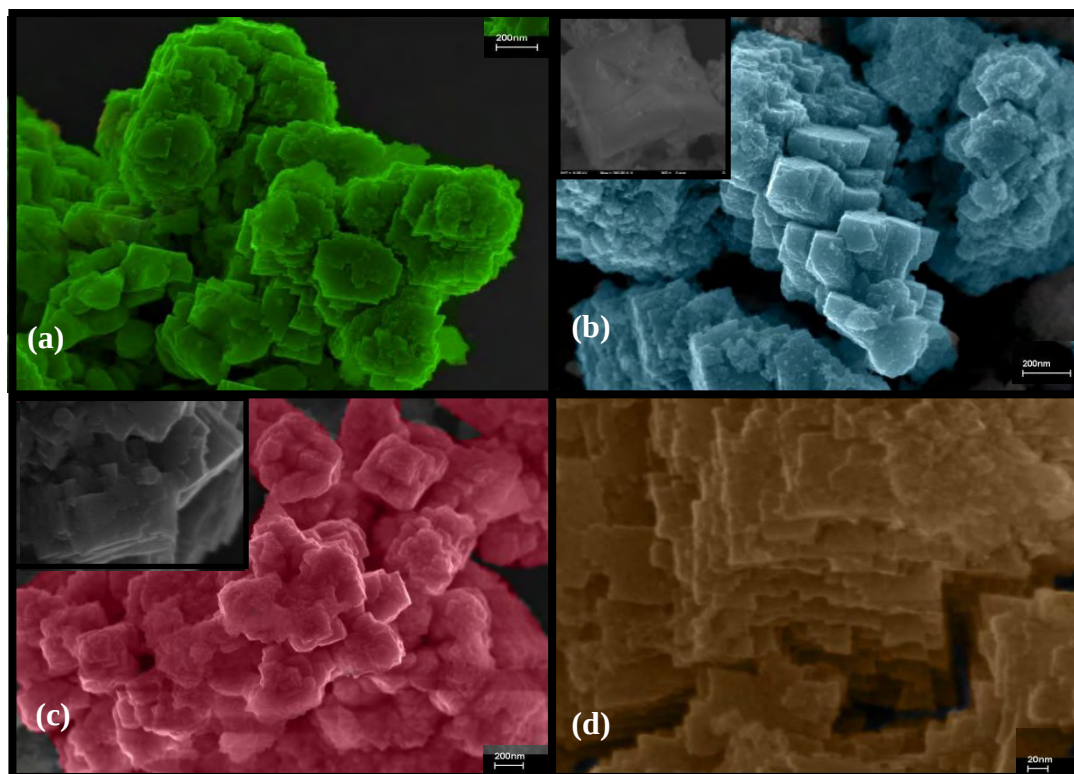


Figura 27 - Micrografias das amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes tempos de síntese: (a) 30 min; (b) 1h; (c) 2h e (d) 4 h.

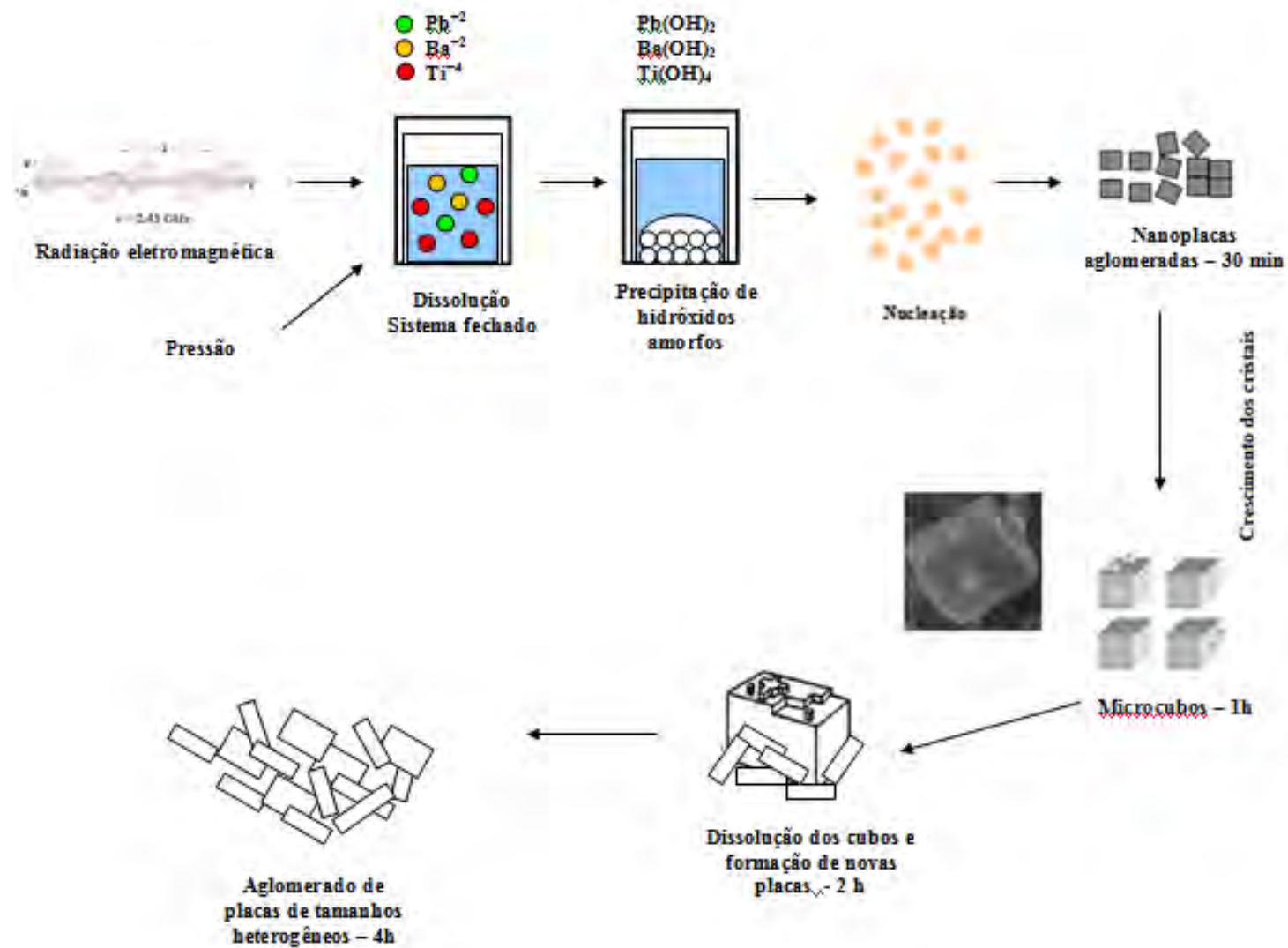


Figura 28 - Mecanismo de crescimento proposto para as amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes tempos de síntese: 30 min, 1, 2 e 4 h.

Para verificar a influência do tempo de síntese e possíveis distorções em relação à organização dos materiais a curta distância, as amostras foram submetidas a análise por espectroscopia Raman.

A Figura 29 ilustra os espectros Raman na região de 100 para 1000 cm^{-1} das amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes tempos de síntese, a partir de acetatos e NaOH 10 M e processados pelo MH a 140 °C.

A relação $(c - a)/a$ comumente encontrada para PbTiO_3 apresenta elevado valor (6%) quando comparada ao composto BaTiO_3 (apenas 1%), devido a sua grande distorção na célula tetragonal. A Espectroscopia Raman é sensível a este tipo de transformação podendo detectar distorções locais na rede e defeitos cristalográficos, a nível molecular.

Os fônons Raman ativos para simetria cristalina $P4mm$ tetragonal (C_{4v}^1) são representados por $3A_1 + B_1 + 4E$. Forças eletrostáticas de longo alcance induzem a divisão de fônons transversais e longitudinais, que resulta na divisão fônons Raman ativos representados por $3[A_1(\text{TO}) + A_1(\text{LO})] + B_1 + 4 [E(\text{TO}) + E(\text{LO})]$. A fase tetragonal BaTiO_3 revela bandas de espalhamento Raman em torno de 185, 260, 515 e 720 cm^{-1} e um pico acentuado em torno de 305 cm^{-1} , segundo dados da literatura^{71, 49}. Por outro lado, todos os fônons da simetria $Pm3m$ cúbica (O_h^1) são representados por $3F_{1u} + F_{2u}$, que não incluem os modos Raman ativos normais.

Embora teoricamente a fase cúbica não revele qualquer modo Raman ativo, estruturas com certo grau de desordem geralmente mostram bandas largas em torno de 250 e 520 cm^{-1} , que pode ser causada por distorções locais associadas com a posição dos átomos de Ti. Nos espectros apresentados neste estudo, Figura 29, pode-se perceber a presença dos fônons Raman ativos que corroboram com os dados encontrados na

literatura: 723-730 cm^{-1} , 297-299 cm^{-1} , e uma banda larga que pode ser dividida em duas outras em torno de 155 e 135 cm^{-1} .

Bandas mais alargadas ou com um leve deslocamento, segundo Shiratori¹⁰³, devem-se a uma mistura de características de espalhamento Raman para BaTiO_3 cúbico e tetragonal pode ser observado em cerca de 297, 536 e 720 cm^{-1} . Isso indica que o pó sintetizado está cristalizado numa mistura de átomos em posição de uma estrutura cúbica e uma pequena parcela em posição de uma estrutura tetragonal. O modo $A_1(\text{TO}_1)$ é atribuída as vibrações do estiramento simétrico O-Ti-O, enquanto o modo $A_1(\text{TO}_3)$ é atribuído às vibrações assimétricas.

O aparecimento nas amostras de um pico em torno de 304 cm^{-1} indica, uma ordem local relacionada a simetria octaédrica do cluster $[\text{TiO}_6]$ dentro da estrutura BaTiO_3 . A banda em torno de 720 cm^{-1} referente à maior frequência do modo óptico longitudinal e está relacionada a presença de defeitos causados relacionados ao Ba^{2+} no retículo PBT.

Os picos em torno de 520-536, 297, 155 e 135 cm^{-1} são designados aos modos fundamentais de simetria $A_1(\text{TO})$, que constituem a principal diferença entre os espectros Raman das fases tetragonal e ortorrômbica de BaTiO_3 . A assimetria no pico em 520 cm^{-1} sugere a existência de acoplamento dos modos TO associados com a fase tetragonal.

Por outro lado, os dois picos em torno de 135 e 155 cm^{-1} podem estar relacionado com a dissociação dos fônons $A_1(\text{TO})$ induzida pelo amortecimento do fônon devido a defeitos dentro da rede, bem como a coexistência da fase ortorrômbica. No entanto, se a estrutura tetragonal permanece, então a existência de “estresse” e/ou defeitos internos da rede pode levar a inclinação dos octaedros TiO_6 ⁴⁹. Segundo Sczancoski¹⁴ e colaboradores, os modos $E(\text{TO}_1)$ e $E(\text{TO}_2)$ indicam uma alta

concentração de grupos polares $[\text{TiO}_6]$ distorcida em uma matriz predominantemente cúbica em estruturas do tipo perovskita.

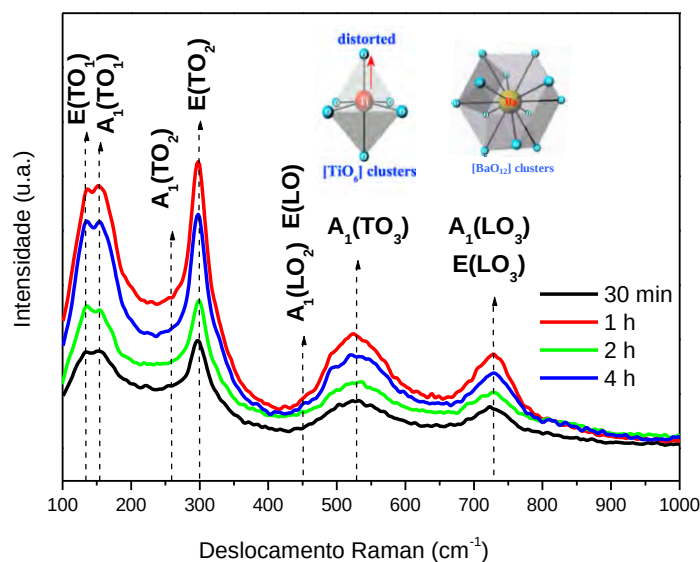


Figura 29 - Espectros Raman das amostras das amostras de $\text{Pb}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes tempos de síntese: 30 min, 1, 2 e 4 h.

Espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos a partir das amostras de $\text{Pb}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ sintetizadas em diferentes tempos de síntese, a partir de acetatos e NaOH 10 M e processados pelo MH a 140°C , por DRIFT, no intuito de acompanhar a formação das ligações metal-oxigênio do óxido ou de compostos intermediários como carbonatos.

Como é possível observar na Figura 30, todas as amostras apresentaram uma banda larga na região próxima a 3500 cm^{-1} referente a vibrações que correspondem ao estiramento O-H oriundo de moléculas de H_2O adsorvidas na superfície. A vibração a 1630 cm^{-1} constitui a deformação do estiramento O-H já observado na região de 3500 cm^{-1} .

Na região de 2840 e 2920 cm^{-1} picos relacionados a estiramentos C-H podem está sobrepostos na banda larga que corresponde a vibração das moléculas de água, porém estes picos não são aparentes nos espectros das amostras de PBT¹⁰⁴.

A literatura¹⁰⁴ relata picos característicos de vibrações de carbonatos em torno de 2400, 1750, 1430 e 1060 cm^{-1} . Em 2340 cm^{-1} a vibração corresponde a CO_2 adsorvido em um cátion metálico, enquanto que em torno de 2450 cm^{-1} corresponde a um bicarbonato. O pico intenso em 1750 cm^{-1} é devido à presença de um carbonto orgânico. Esse pico encontra-se sobreposto a deformação do estiramento O-H nos espectros deste estudo. Na região de 1450 cm^{-1} encontra-se um pico atribuído a presença de um carbonato iônico simples CO_3^{2-} (estiramento assimétrico). Um pico referente à vibração do carbono ligante unidentado apresenta-se em torno de 1480 cm^{-1} para vibrações do estiramento assimétrico e 1370 cm^{-1} para vibrações do estiramento simétrico. Nos espectros aqui apresentados foram observados picos em torno de 1340 e 1450 cm^{-1} , sendo ambos bem mais intensos nas amostras obtidas em 1 e 2 horas.

Em uma análise mais detalhada desses picos, é possível verificar que houve uma mudança na intensidade de todos os picos referentes à presença de carbonatos. Nas amostras obtidas em 1 e 2 horas os picos apresentam maior intensidade, enquanto que nas amostras obtidas em 30 min e 4 horas os mesmos diminuem. Estes resultados corroboram com os observados anteriormente, ficando evidente a presença do carbonato de bário.

As bandas menos intensas em torno de 856 cm^{-1} também são características de grupos carbonatos, porém nos espectros ilustrados na Figura 29 o pico possui alta intensidade. Acredita-se que dois picos estão sobrepostos, um referente ao grupo carbonato e um presente devido às vibrações Ti-O no cluster octaedral $[\text{TiO}_6]$. Este pico apresenta alta intensidade nas amostras sintetizadas em 30 min e 4 horas, o que pode

estar relacionado a formação de maior quantidade da fase PBT e, portanto, ao aumento do número de clusters $[\text{TiO}_6]$ presentes na amostra. O pico em 488 cm^{-1} também está relacionado com a presença do titânio na rede, sendo atribuído a flexão da ligação Ti-O^{105} .

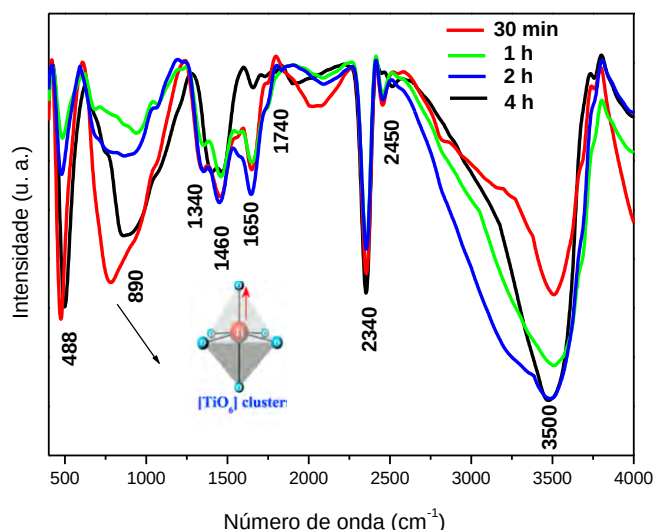


Figura 30 - Espectros na região do Infravermelho das amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes tempos de síntese.

Espectros de absorção na região do UV-vis foram obtidos para prever a presença de estados intermediários dentro do band gap, os quais são fundamentais para a existência do processo de emissão FL em materiais desordenados.

O BaTiO_3 cristalino tem um gap em uma faixa de energia em torno de 3,57 eV, enquanto que o PbTiO_3 cristalino exibe um gap de 3,7 eV^{49, 105}. No presente trabalho, a energia do gap óptico (E_{gap}) foi estimado pelo método proposto por Wood e Tauc. De acordo com esses autores, o E_{gap} está associado com a energia de absorbância e fóton. Os valores de E_{gap} para os pós de PBT em diferentes tempos de síntese foram avaliados extrapolando a porção linear da curva.

Na estrutura de bandas de energia as subcamadas permanecem preenchidas até a camada mais externa que pode estar completamente ou parcialmente preenchida. Esta banda é chamada de banda de valência, a qual normalmente dá origem às ligações químicas entre os átomos do composto cristalizado resultante da interação entre o formador e o modificador de rede, e os oxigênios em posições não equivalentes na rede.

Para energias maiores que a energia de *Fermi* o modelo de bandas prevê uma banda não preenchida em zero Kelvin (banda de condução), tornando-se parcialmente preenchida em função da temperatura. Uma maneira de popular esta banda é a absorção de radiação eletromagnética na região ultravioleta e visível, visto que a maior parte dos óxidos simples ou mistos possui um “*gap*” ótico (diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução) em uma mesma faixa de energia¹⁰⁶.

Os espectros de absorção na região do UV-Vis para as amostras de PBT sintetizadas em diferentes tempos estão ilustrados na Figura 31a-31d. À direita, a figura ilustra os valores do band gap de energia calculados para cada tempo de síntese.

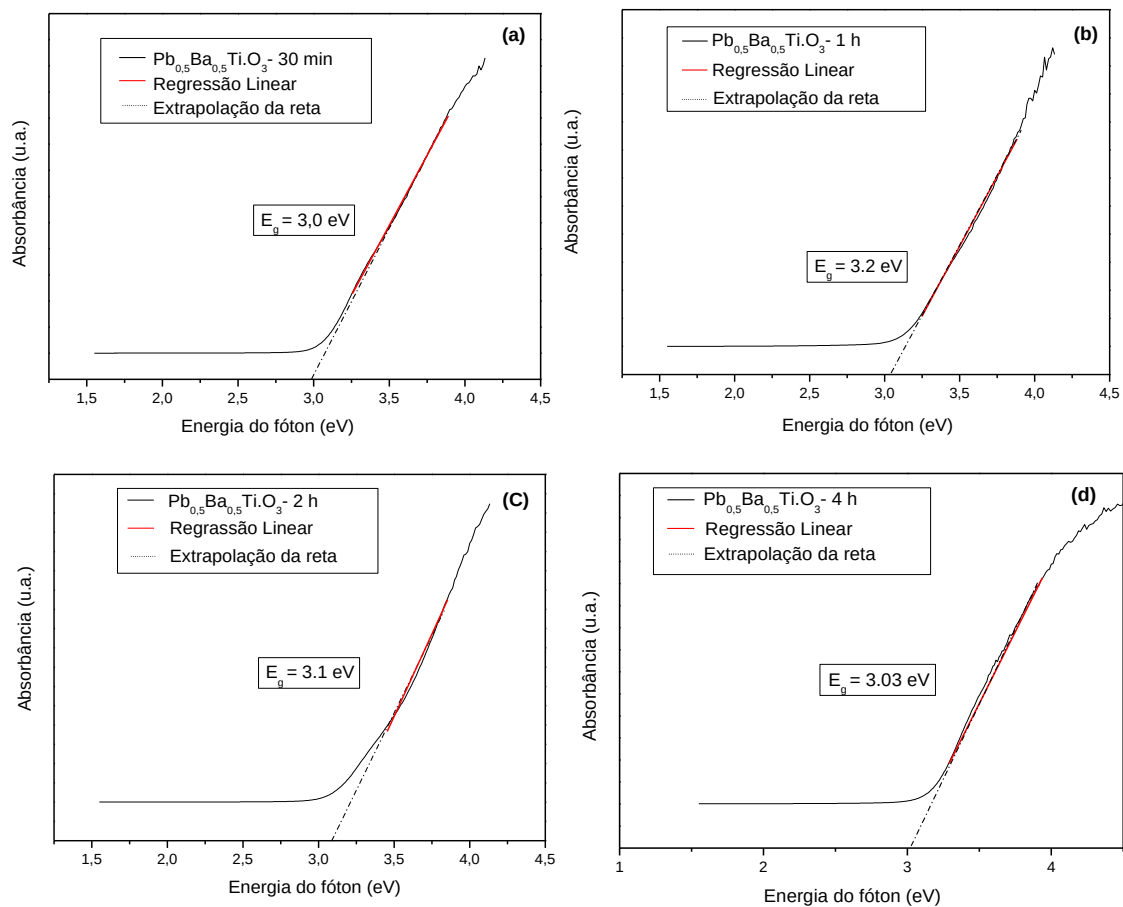


Figura 31 - Espectros na região do UV-Visível das amostras de $\text{Pb}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes tempos de síntese: (a) 30 min; (b) 1 h; (c) 2 h e (d) 4 h.

Observando os espectros das amostras sintetizadas em diferentes tempos verifica-se que as bordas de absorção são inclinadas, sugerindo a presença de defeitos na estrutura do material cristalino o que está de acordo com os resultados observados anteriormente. Todas as amostras apresentam valores de gap menores que os valores relatados na literatura para as amostras puras BT e PT.

Os valores do gap óptico calculados não possuem diferença significativa. A elevada formação do BaCO_3 promove a formação de vacâncias de bário, levando a distorções na rede das perovskitas. Essas distorções, juntamente com a contribuição do método na formação da estrutura tetragonal, ao invés da cúbica, são as origens mais prováveis para a formação de estados intermediários entre a banda de valência e de condução, diminuindo a ordenação do material e consequentemente aumentando os estados eletrônicos localizados dentro do “band gap”, associados à desordem estrutural.

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

Em um modelo descrito por Moreira¹⁰⁶ foi proposto que se o decaimento for não-radiativo a energia perdida pelos elétrons será absorvida pela rede na forma de uma vibração ou aquecimento. Este efeito normalmente ocorre após a excitação e precede a emissão fotoluminescente. Ele é responsável pela redistribuição da densidade de estados

eletrônicos dentro do “*band gap*” e próximos à banda de condução como ilustra a Figura 32. Caso a diferença de energia seja grande o suficiente ao ponto de não ser possível sua reabsorção pela rede, a perda de energia ocorrerá pela emissão de um fóton de comprimento de onda “ λ ” relativo à diferença de energia “ $\Delta E = \Delta h\nu = \Delta(hc/\lambda)$ ” entre os dois estados envolvidos no processo relaxação.

O diagrama descrito mostrou inicialmente um sistema altamente cristalino o qual, portanto seria suscetível somente a transições diretas banda-banda. Na sequência distorções sobre a rede periódica causam o surgimento de estados intermediários provocando um “ $\Delta E_{Desordem}$ ” no “*band gap*”. Esta circunstância somente é válida devido à desordem local associada à ordem do retículo cristalino periódico, as quais viabilizam a formação de estados interbandas. O motivo pelos quais estes estados intermediários surgem no “*band gap*” está relacionado diretamente à redistribuição da densidade de carga ao redor de cada átomo componente de rede cristalina que é distorcida localmente. Estas distorções podem ser originadas a partir do deslocamento atômico, rompimento da simetria, torções sobre as ligações ou sobre os “*clusters*”, por vacâncias catiônicas e aniônicas e pela mudança de coordenação local. Esta última levaria a estrutura a perder a periodicidade¹⁰⁶.

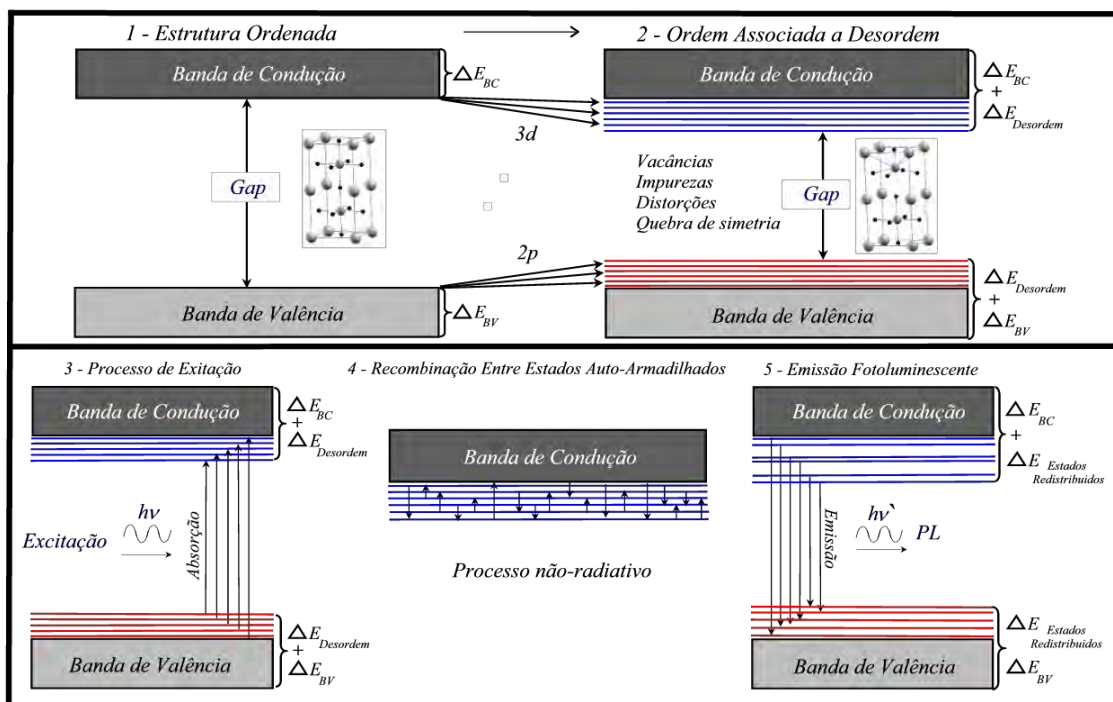


Figura 32- Modelo esquemático descrevendo o surgimento da desordem sobre os estados 2p do oxigênio e 3d do titânio associada à ordem periódica.

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

A Figura 33 ilustra os espectros de emissão FL das amostras de PBT sintetizadas com acetatos e processados pelo método MH, a 140 °C, 2 °C/min, NaOH 10 M, por 30 min, 1, 2 e 4 horas, excitados em 488 nm.

Foi possível perceber que o aspecto geral do espectro é uma banda larga cobrindo grande parte do espectro da luz visível de ~ 450 a 650 nm, com máximos nas regiões do laranja e do verde. A emissão de banda larga resulta das diversas transições possíveis no interior do “band gap”, comprovadas pelos espectros de UV-visível. A este

processo de emissão de banda larga dá-se o nome de emissão luminescente multifotônica, que decorre da emissão de muitos fótons de energias diferentes, provenientes dos diferentes estados populados durante a excitação e auto-armadilhamento dos fotoelétrons.

O comportamento fotoluminescente das amostras, sob excitação de 488 nm, está relacionado à presença de níveis eletrônicos adicionais no band gap, conforme revelaram também os resultados de UV-Vis apresentados anteriormente. A intensidade da componente laranja é maior na amostra obtida em 30 minutos, que possui também maior quantidade de fase formada, confirmando que a desordem estrutural desse material, bem como a sua propriedade fotoluminescente., está relacionada a quantidade de cluster $[\text{TiO}_6]$ presentes na amostra.

Durante o processo de cristalização das perovskitas tetragonais, as distorções na rede levam a formação de um ambiente onde coexistem dois tipos de clusters, que são os titânios hexa e pentacoordenados, $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$, associados a vacâncias de oxigênio. Nas amostras obtidas em 1 e 2 horas um deslocamento das bandas para a região de menor comprimento de onda é observado, e a componente na região azul aumenta a sua participação na emissão fotoluminescente, o que deve estar relacionado a presença de defeitos rasos, causados por vacâncias nos clusters $[\text{BaO}_{12}]$ e $[\text{PbO}_{12}]$. Embora esta não seja o origem da emissão FL, as vacâncias de bário, decorrentes da formação do carbonato de bário estão contribuindo na formação dos estados intermediários em todas as amostras.

A intensidade dos espectros comprova a emissão fotoluminescente devido à presença da estrutura perovskita tetragonal associada à densidade de defeitos. As amostras com maior quantidade de carbonato, e conseqüentemente com menor quantidade da fase PBT, apresentam menor emissão FL.

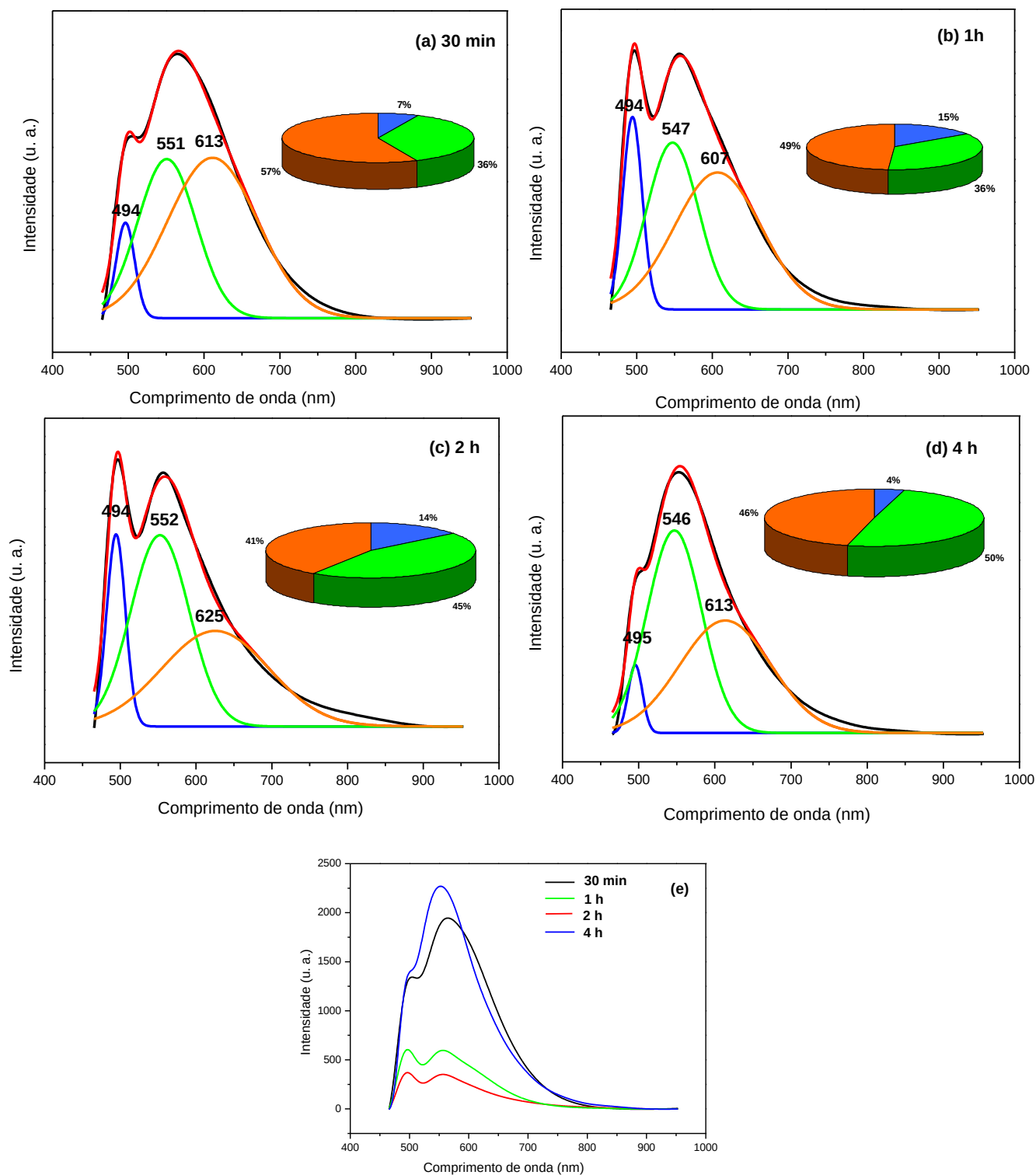


Figura 33 - Espectros de emissão fotoluminescente das amostras de $\text{Pb}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ sob excitação em 460 nm, obtidas em diferentes tempos de síntese: (a) 30 min; (b) 1 h; (c) 2 h e (d) 4 h; (e) comparação das emissões FL.

A Figura 34 ilustra os espectros de emissão FL das amostras de PBT sintetizadas com acetatos e processados pelo método MH, a 140 °C, 2 °C/min, NaOH 10 M, por 30 min, 1, 2 e 4 horas, excitadas em 355 nm.

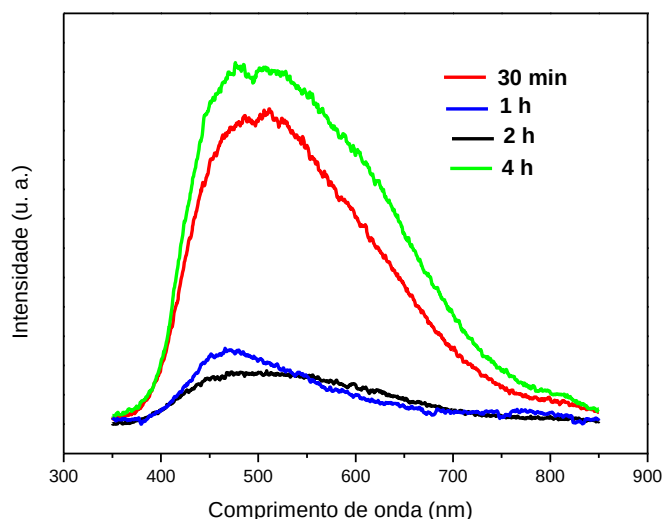


Figura 34- Espectros de emissão fotoluminescente das amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$ sob excitação em 355 nm, obtidas em diferentes tempos de síntese: (a) 30 min; (b) 1 h; (c) 2 h e (d) 4 h

Semelhante aos espectros anteriores, ilustrados na Figura 32, o máximo de emissão FL foi observado na amostra obtida em 4 h, quando excitada na linha de excitação de 355 nm. Todas as amostras apresentam um deslocamento dos centros de emissão para região do azul. Como essa linha de excitação atinge maiores estados de energia da BC, a emissão FL azul pode ser atribuída a defeitos rasos no gap do material e pode estar relacionada com uma estrutura mais ordenada, enquanto que as emissões na região do verde e laranja estão relacionadas a defeitos mais profundos dentro do gap bem como a uma maior desordem da rede.

Segundo Longo e col.⁴⁸ uma maior desordem na rede está associada à presença de vacâncias complexas associadas ao formador da rede, que no presente estudo seria $[\text{TiO}_5 \cdot \text{V}_\text{o}^{\bullet\bullet}]$ e $[\text{TiO}_5 \cdot \text{V}_\text{o}^\bullet]$ e esses defeitos complexos estão inseridos profundamente no band gap, levando à emissão FL laranja. Por outro lado, as vacâncias complexas associadas ao modificador da rede, $[\text{BaO}_{11} \cdot \text{V}_\text{o}^{\bullet\bullet}]$ e $[\text{BaO}_{11} \cdot \text{V}_\text{o}^\bullet]$ ou $[\text{PbO}_{11} \cdot \text{V}_\text{o}^{\bullet\bullet}]$ e $[\text{PbO}_{11} \cdot \text{V}_\text{o}^\bullet]$ estão relacionadas a defeitos rasos inseridos no band gap e levam a uma emissão FL violeta, azul ou verde. Os defeitos profundos associados ao formador da rede estão relacionados aos estados 2p dos oxigênios enquanto que os defeitos rasos estão relacionados aos orbitais 2p dos oxigênios planares na banda de valência. Com o aumento da ordem da rede, essas vacâncias complexas desaparecem e a emissão FL também.

Estes resultados indicam que a energia do band gap óptico, bem como a emissão fotoluminescente pode ser controlada pela presença de vacâncias de bário, pela formação do carbonato de bário, ou de oxigênio nos compostos de PBT. Estas vacâncias podem induzir a formação de novos níveis energéticos dentro do band gap. É possível também relacionar o mecanismo de formação de defeitos na construção dos materiais com o método de síntese.

Quando o PBT é sintetizado através do MH, as hidroxilas restantes na estrutura irão formar água molecular, enquanto isso liberam um oxigênio da rede e produzem uma vacância de oxigênio neutra (V_o^x). Dessa forma, a presença de defeitos inerentes influenciam fortemente na indução de emissão de luz ou na desordem estrutural e nas propriedades eletrônicas.

Além disso, a densidade de carga dos clusters $[\text{TiO}_6]$, $[\text{PbO}_{12}]$ and $[\text{BaO}_{12}]$ depende da posição relativa dos átomos na rede estrutural. A associação desses clusters

com vacâncias de oxigênio originam defeitos que podem causar mudanças e distorções a curto alcance, possibilitando a emissão de FL.

4.1.8 Influência da composição na síntese do $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$

Os difratogramas apresentados na Figura 35 referem-se às sínteses para o sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ com diferentes composições, em que $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ e 1 . As sínteses foram realizadas em 30 min, temperatura de $140\text{ }^\circ\text{C}$, com razão de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, para as amostras em que $x \leq 0,5$. As outras amostras foram sintetizadas na temperatura de $160\text{ }^\circ\text{C}$, com razão de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Os difratogramas de raios X apresentados diferem principalmente na formação da fase perovskita. Foi possível observar que quando se aumenta a quantidade de chumbo, em que $x \leq 0,5$, o sistema sofre maior desordem a longo alcance formando uma estrutura tetragonal. Isso ocorre provavelmente devido a formação de dois clusters diferentes $[\text{BaO}_{12}]$ e $[\text{PbO}_{12}]$, nos quais as ligações do bário são radiais e as do chumbo direcionais. Assim, quando o chumbo entra na rede substituindo o bário causa distorções devido à formação de ligações mais covalentes, logo ligação direcional e não radial, como formada no cluster de bário.

A fase encontrada para o PbTiO_3 correspondem à fase tetragonal com grupo espacial $P4mm$, correspondente a ficha JCPDS nº 49-863, de uma fase não estequiométrica $\text{PbTi}_{0,8}\text{O}_{2,6}$. A amostra $\text{Pb}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{TiO}_3$, possui estrutura cúbica, com picos de difração nas mesmas regiões de 2θ do BaTiO_3 puro, com elevada cristalinidade. Nas sínteses em que $x = 0,5$ e $0,75$ e 1 os picos principais característicos da estrutura tetragonal 001, 100 e 002 e 200 são evidentes, indicando que o grau de tetragonalidade aumenta com o aumento do teor de chumbo.

A separação entre os picos 002 e 200 diminui com o aumento de x , e os picos finalmente fundem com $x=0.75$ devido à transição da fase tetragonal (t) para a estrutura (c) cúbica. O pico de 200 presente em um difratograma característico da estrutura perovskita cúbica aparece em aproximadamente 45° , e se tornou-se mais intenso com o aumento de x , em contraste com o pico 200 da tetragonal que diminui a medida que x diminui.

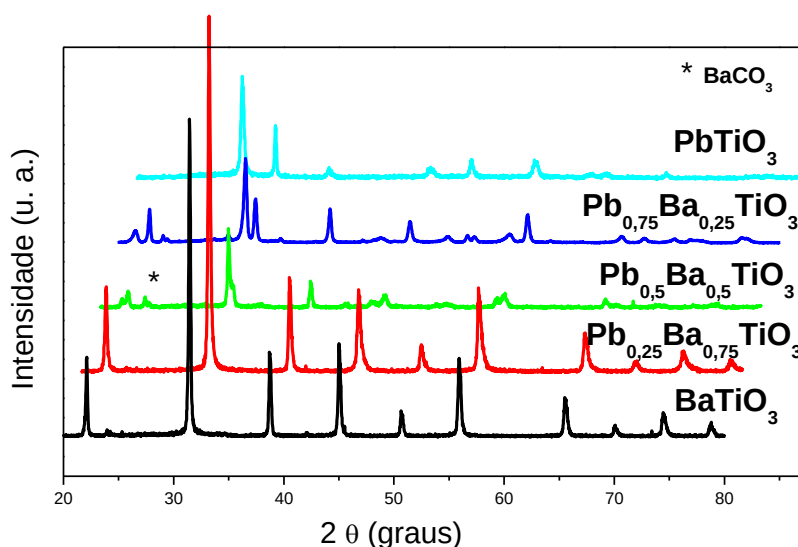


Figura 35 - Difratogramas de raios X para o sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ obtido com diferentes composições

Na Figura 36 são apresentados os espectros Raman das amostras preparadas em diferentes composições. As sínteses das amostras em que $x \leq 0,5$ foram realizadas em 30 min, a temperatura de 140°C enquanto as outras amostras foram sintetizadas a 160°C , com razão de aquecimento $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

Os chamados *soft modes* são os modos vibracionais de menor frequência, $E(\text{TO}_1)$ e $A_1(\text{TO}_1)$, e são de grande importância no estudo do composto PbTiO_3 . No modo $E(\text{TO}_1)$ ambos os íons Ti e O se movem na direção oposta ao movimento dos

cátions Pb na direção x ou y. No modo $A_1(TO_1)$ ocorre um movimento similar, porém no eixo z. Assim, o deslocamento ocorre na direção do parâmetro de rede a para o modo $E(TO_1)$ e na direção c para o modo $A_1(TO_1)$. Por este motivo, a análise destes modos pode fornecer informações com respeito à transição de fase de uma estrutura tetragonal para cúbica, a contração da célula unitária é acompanhada de um deslocamento do Ti^{4+} ao longo do eixo c, provocando uma diminuição de frequência do modo $E(TO_1)$.

Nos espectros Raman foi observado uma diminuição de frequência, bem como de intensidade no modo $E(TO_1)$, em que há perda de definição nas amostras com estrutura cúbica. Este amortecimento está relacionado com a redução do grau de tetragonalidade das amostras com o aumento de x, corroborando com os difratogramas apresentados anteriormente.

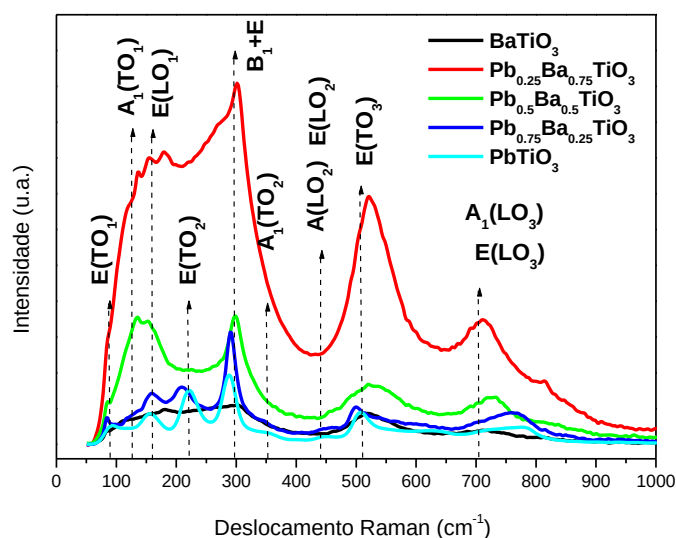


Figura 36 – Espectros Raman para o sistema $Pb_{1-x}Ba_xTiO_3$ obtido com diferentes composições

As Figuras 37a-37d ilustram as morfologias obtidas por FEG-MEV para as diferentes composições do sistema.

A variação da morfologia das partículas em função da composição está intimamente ligada a sua organização a longo alcance. O BT apresenta microesferas compostas por cubos nanométricos, com comprimento entre 60 e 150 nm, apresentados na Figura 37a. Quando o teor de chumbo na rede aumenta, a morfologia das partículas é modificada e cubos compostos por nanoplacas são formados. Na Figura 37b, a amostra apresenta uma morfologia intermediária, entre cubos característicos da estrutura BT e placas características do PT obtido no estudo. Como foi visto anteriormente aglomerados destas placas são formadas no sistema $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_3$. Ao aumentar ainda mais o teor de chumbo no sistema, a formação do carbonato de bário é favorecida, enquanto as partículas, misturadas em meio amorfo, continuam a formar nanoplacas de baixa espessura e diversos tamanhos, como podemos observar nas Figuras 37c e 37d. Quando apenas o chumbo está coordenado na rede, as nanoplacas passam a ser a morfologia predominante e pontos de cristalização e formação dessas placas são facilmente observáveis.

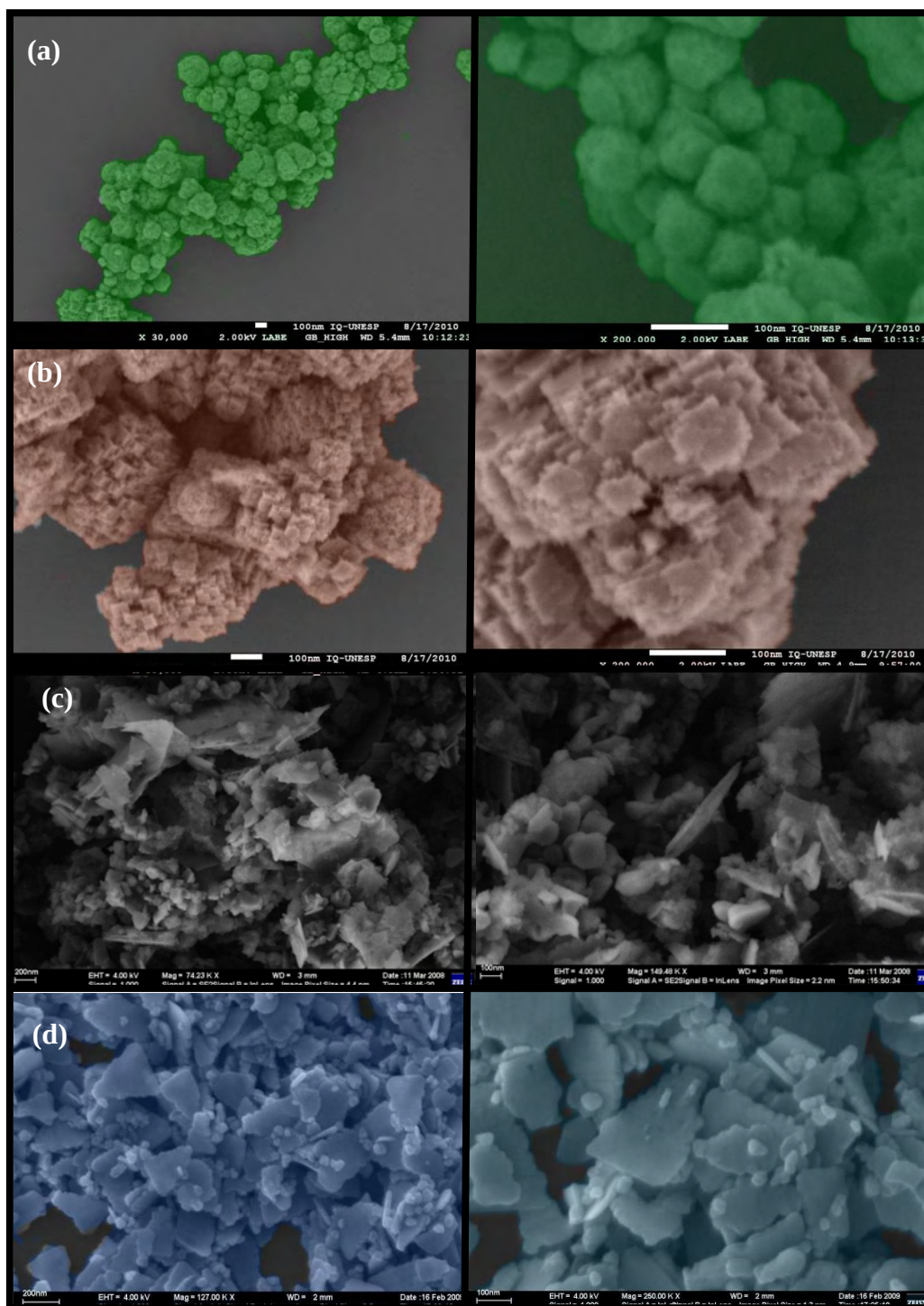


Figura 37 - Micrografias das amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes composições, em que $x =$ (a) 1, (b) 0,75, (c) 0,25 e (d) 0.

A Figura 38 apresenta os espectros de fotoluminescência (FL), obtidos a temperatura ambiente para o sistema $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ com diferentes composições, em que $x = 0, 0,25, 0,50$ e $0,75$.

A estrutura de bandas dos titanatos é composta por orbitais cheios dos oxigênios-2p e os orbitais vazios de titânio-3d, ou seja, a estrutura é determinada principalmente pelos octaedros TiO_6 . Assim, a FL é atribuída a recombinação elétron-buraco (e - h) de éxcitons localizados $\text{Ti}^{+3}\text{-O}^-$ em um octaedro regular TiO_6 quando a linha de excitação tem maior energia que o seu gap $\sim 3\text{-}3,4$ eV. Como reportado na literatura⁷⁰, no sistema PBT o aumento do teor de Pb distorce os octaedros TiO_6 levando a uma mudança no comprimento de ligação de $\text{Ti}^{+3}\text{-O}^-$ e, produzindo uma variação no band gap. Por outro lado, o menor tamanho de grão também pode causar um gap crescente, e um deslocamento para o azul da energia de emissão é observado.

Neste estudo, todas as amostras apresentam uma banda larga, porém nas amostras em que $x \geq 0,5$ foi observado que os centros de emissão FL apresentam-se deslocados para região do azul e verde, enquanto que a amostras com $x=0,75$ apresenta emissão de FL com componente em torno de 510 nm, na região do verde com uma grande contribuição na região do laranja. O comportamento também está relacionado ao aumento da tetragonalidade e do teor de Pb que distorce os octaedros TiO_6 . No entanto, não foi possível relacionar a FL com tamanho de partícula já que as placas possuem tamanhos heterogêneos.

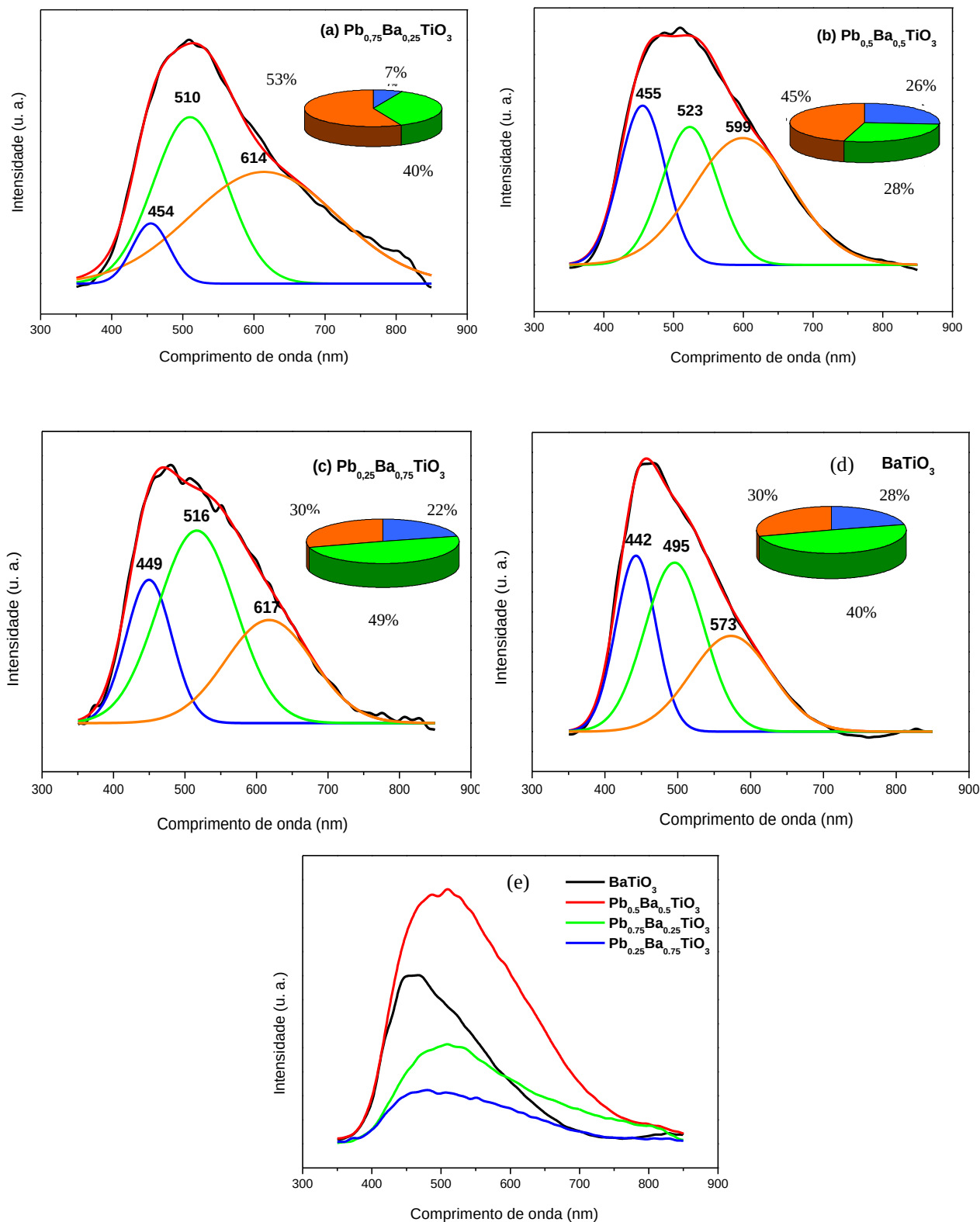


Figura 38 – Espectros de emissão FL para o sistema $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ obtidos com as composições em que x: (a) 0,25; (b) 0,5; (c) 0,75; (d) 1 e (e) comparação.

4.2. Caracterização dos pós sintetizados na composição $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$

As sínteses do $\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ foram realizadas em 10, 20, 30 e 60 min, para analisar a fase obtida e a ordem-desordem estrutural a longa distância em função do tempo de reação.

A Figura 39 ilustra os padrões de DRX dos pós a temperatura de 140 °C e razão de aquecimento 2 °C/min em diferentes tempos. Todas as amostras de PST apresentam apenas os picos referentes à estrutura perovskita do tipo cúbica, com grupo espacial $Pm-3m$. Picos referentes a fases secundárias, incluindo picos referentes aos precursores ou fases adicionais, não foram observados. Nesta composição as amostras apresentam difratograma com estrutura e picos semelhante ao SrTiO_3 e não do PbTiO_3 , por este motivo, os picos foram indexados com base na ficha cristalográfica PDF 80-873 que possui valor de $a = 0,3907 \text{ nm}$.

Os parâmetros de rede das amostras, mostrados na Figura 40, estão próximos do valor encontrado na ficha cristalográfica, contudo nota-se que os valores para as amostras em 20 e 60 minutos, são os que menos se aproximam. A intensidade dos picos é maior nas amostras de menor parâmetro de rede, mostrando alta cristalização nesses tempos de reação. A barra de erros foi calculada pela diferença dos valores esperados e os valores observados. As larguras a meia altura (FWHM) foram calculadas, para o pico principal (1 1 0). As amostras com maior tempo de reação possuem maiores FWHM mostrando que a rede apresenta menor periodicidade a longo alcance e um provável aumento na quantidade de defeitos. Esse resultado pode ser observado nos valores de tamanho de cristalitos, que ficam menores à medida que o tempo de síntese aumenta como pode ser observado na Figura 41.

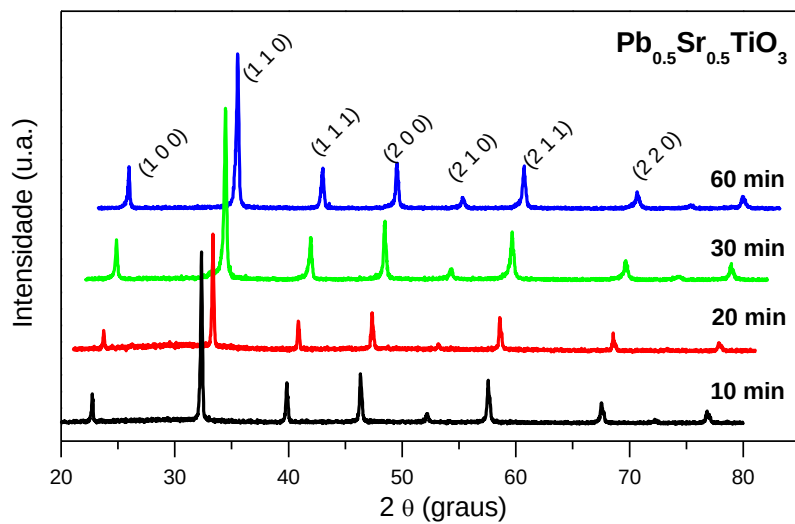


Figura 39- DRX das amostras de $\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ obtidas em função do tempo de síntese.

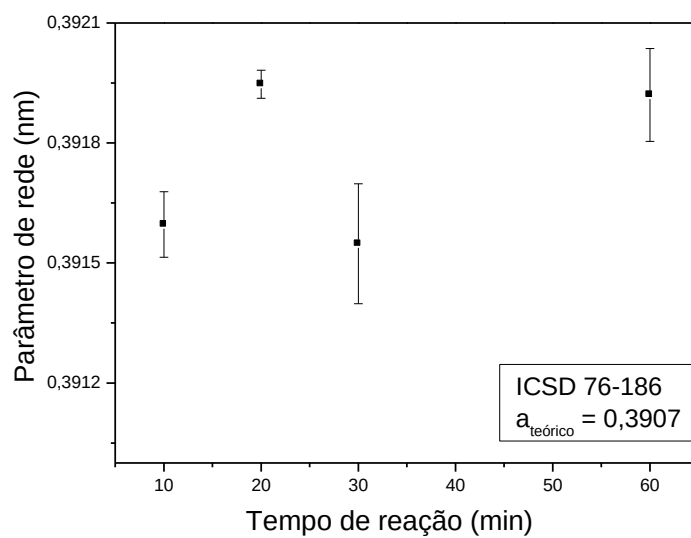


Figura 40- Parâmetros de rede das amostras de $\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes tempos de síntese.

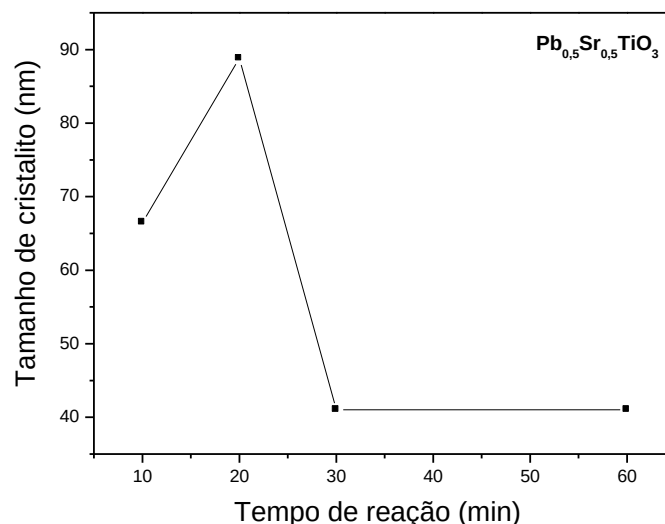


Figura 41- Tamanhos de cristalito das amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes tempos de síntese.

As sínteses do $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ com diferentes composições foram realizadas em 30 min e 120 min, a temperatura de 140 °C e razão de aquecimento 2 °C/min e podem ser observadas na Figura 42. As sínteses foram realizadas em dois tempos diferentes para melhor compreensão do aumento da tetragonalidade com o tempo e com a diminuição do valor de x, como veremos a seguir.

Na Figura 42a todos os picos estão bem definidos e apresentam estrutura correspondente a ficha PDF 76-186, sem a presença de fases secundárias, sugerindo a incorporação homogênea do átomo de Pb^{2+} na rede do SrTiO_3 . Dessa forma, as larguras a meia altura (FWHM) também foram calculadas, para o pico principal (1 1 0). Entretanto, quando as amostras com composições $x \leq 0,5$ foram sintetizadas em 120 minutos apresentaram picos 001, 100 e 002 e 200 característicos da estrutura tetragonal do PT, indicando que o grau de tetragonalidade aumenta com o aumento do teor de chumbo, bem como com o aumento do tempo de síntese.

Diversos trabalhos ^{107, 108} mostram uma transição de fase na estrutura do sistema $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ de tetragonal para cúbica, quando a estequiometria corresponde a composições onde $x > 0,5$, com tamanho de cristalito $\sim 30\text{-}40$ nm, devido a uma distorção causada pela grande quantidade de Pb na rede. Essa transição não é evidente no difratograma da amostra $\text{Pb}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{TiO}_3$, porém pode ser visualizada nos difratogramas das sínteses realizadas em 120 minutos, Figura 42b.

Os resultados dos parâmetros de rede, Figura 43, calculados para as amostras obtidas em 30 min corroboram com os resultados da literatura, mostrando que a presença de Pb no sistema distorce a rede, isso ocorre porque o chumbo cristaliza na fase tetragonal de perovskita distorcida ($P4mm$), PbTiO_3 . Pode ser observado que o valor encontrado para amostra pura SrTiO_3 é bem próximo do valor encontrado na literatura e que o parâmetro a aumenta linearmente a medida que a quantidade de Pb aumenta na amostra, seguindo a Lei de Vegard. A intensidade dos picos também aumenta à medida que o chumbo entra na rede, porém para a amostra com quantidade maior que 0,5 o pico diminui significativamente de intensidade.

A Figura 44 ilustra o tamanho de cristalito das amostras e novamente é possível observar a divergência no comportamento da amostra $\text{Pb}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{TiO}_3$ o que está relacionado ao aumento da tetragonalidade, que por sua vez promove mudança nas distâncias de ligação Ti-O, causando distorções na rede devido a grande quantidade de chumbo.

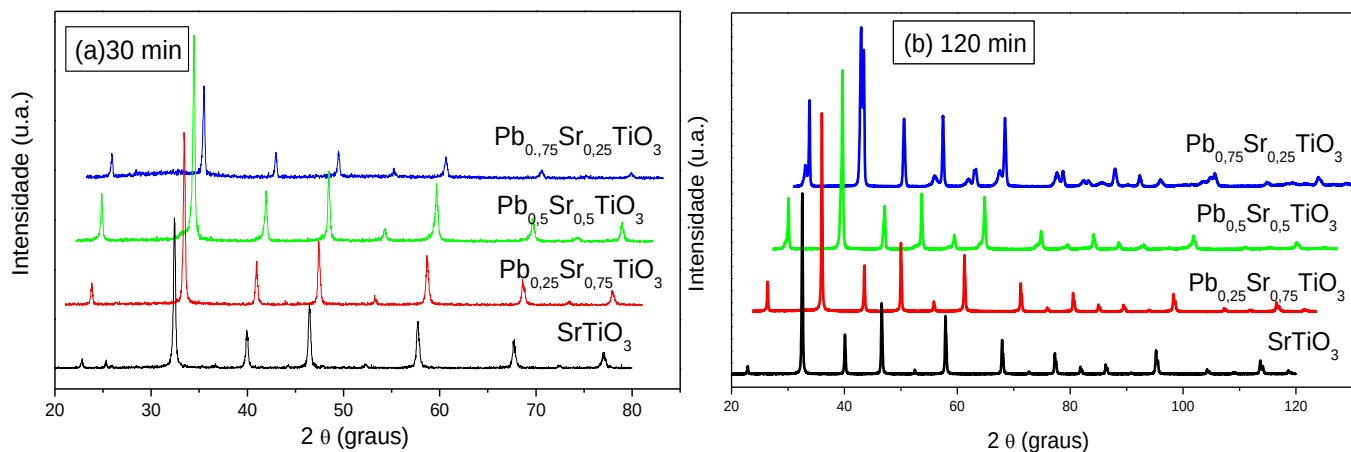


Figura 42- DRX das amostras de $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ com diferentes composições obtidas em (a) 30 e (b) 120 min de reação.

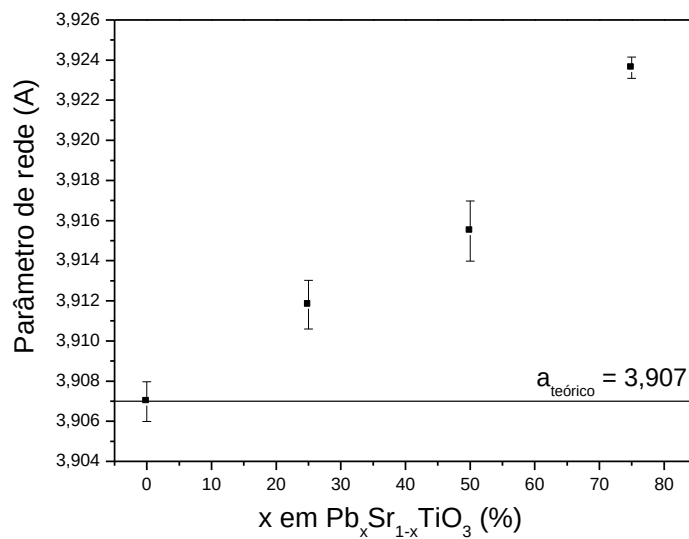


Figura 43- Parâmetros de rede das amostras de $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ com diferentes composições obtidas em 30 min de reação.

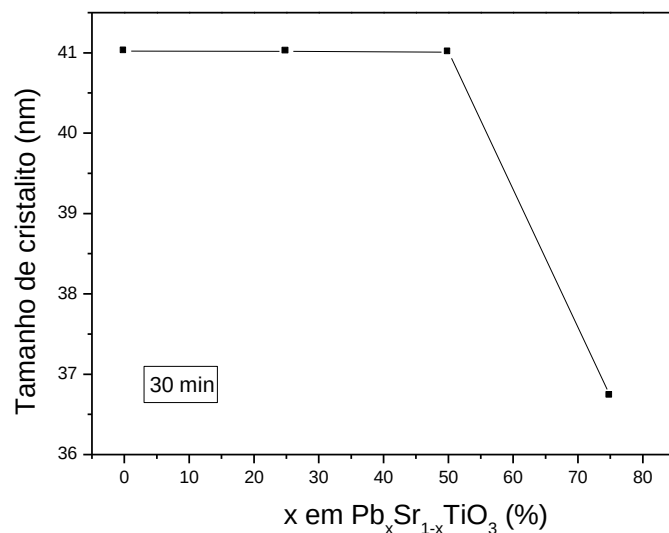


Figura 44- Tamanhos de cristalito das amostras de $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ com diferentes composições obtidas em 30 min de reação.

Porém, a técnica de DRX não nos fornece resultados em relação à organização do material à curta distância. Para analisar essas distorções mais detalhadamente e complementar os estudos das mudanças estruturais, adicionando informações, foi necessária a utilização da espectroscopia Raman.

Na Figura 45 estão ilustrados os espectros Raman do $\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidos em diferentes tempos de síntese.

A ausência de modos ativos no Raman nas amostras de 10 e 20 minutos indica que o material apresenta alta periodicidade à longa distância devido a sua cristalização em estrutura cúbica, o que concorda com os baixos valores de FWHM analisados anteriormente. Com a tendência a desordem nas sínteses de maiores tempos, os modos vibracionais de primeira-ordem aparecem como bandas alargadas e podem ser atribuídas à desordem nas células unitárias do material policristalino, indicando uma distorção na célula cúbica. A presença dos *soft modes* está associada com a transição de

fase ferroelétrica-paraelétrica. Esses modos gradualmente amortecem e alargam quando a fase cúbica é formada, chegando a desaparecer.

De acordo com o resultado encontrado neste trabalho é possível observar uma transição de fase estrutural nas amostras de maior tempo de síntese, relacionada a certas distorções na rede, como visto nos resultados de DRX. De fato, o valor de tetragonalidade c/a calculados a partir da ficha PDF 61-169 referente à estrutura tetragonal apresenta uma pequena diferença de valor, para as amostras com 60 e 120 min de tempo de síntese, possivelmente devido a distorções na célula cúbica, com a presença de defeitos localizados. Esse tipo de célula é chamada pseudocúbica. Além disso, é possível observar o início da formação da banda próximo a 440 cm^{-1} nas sínteses com 60 e 120 min de reação, caracterizando a transição da fase cúbica para tetragonal.

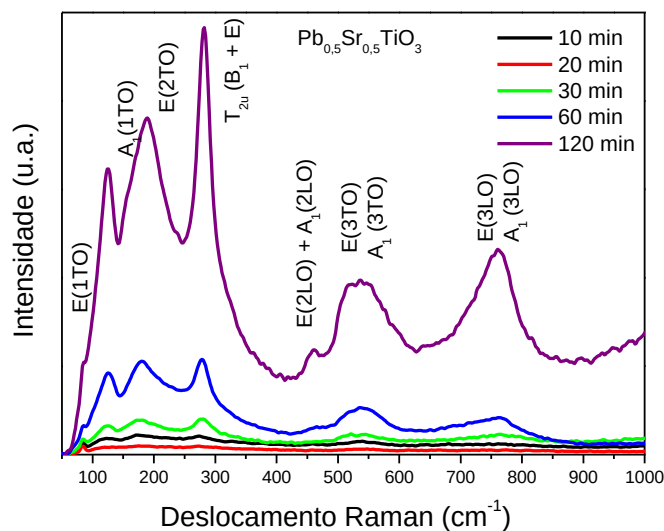


Figura 45- Espectro Raman das amostras de $\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes tempos de síntese.

Para verificar a influência da composição no comportamento estrutural do PST, as amostras com diferentes quantidades de Sr foram analisadas por espectroscopia Raman.

A Figura 46 ilustra as amostras com diferentes valores de x apresentando modos Raman ou ausência dos mesmos, em função da composição. Com maiores teores de Sr as amostras apresentam espectros alargados sem picos definidos devido a cristalização da estrutura cúbica.

A presença de um espectro com bandas referentes a modos está relacionada às distorções que pode ocorrer com a transição estrutural devido a uma mudança na força das ligações entre os átomos. Por sua vez, o tamanho de cristalito é reduzido quando a concentração de Sr é inferior a do Pb e assim a estrutura tende a cristalizar na estrutura tetragonal. Dessa forma, os modos vibracionais Raman estão intimamente relacionados com a presença da fase tetragonal.

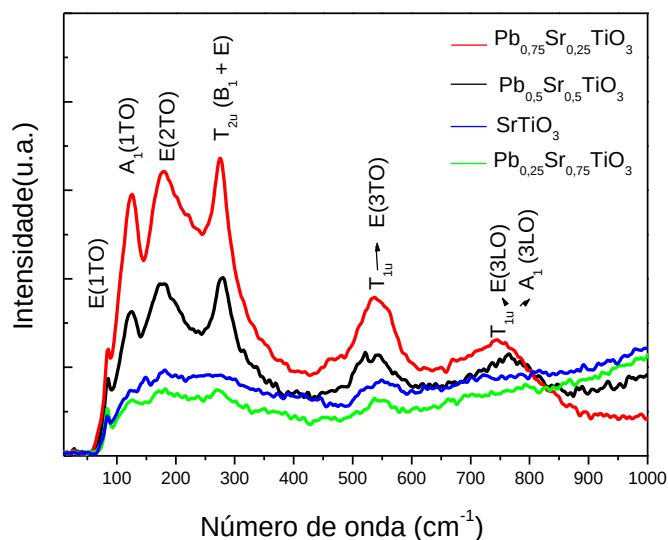


Figura 46- Espectro Raman das amostras de $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ com diferentes composições obtidas em 30 min de reação.

Para determinar o “gap” experimental dos materiais em estudo foram realizadas medidas de UV-visível. As Figuras de 47a a 47d ilustram os resultados dos espectros de UV-visível para as amostras $\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ com diferentes tempos de reação.

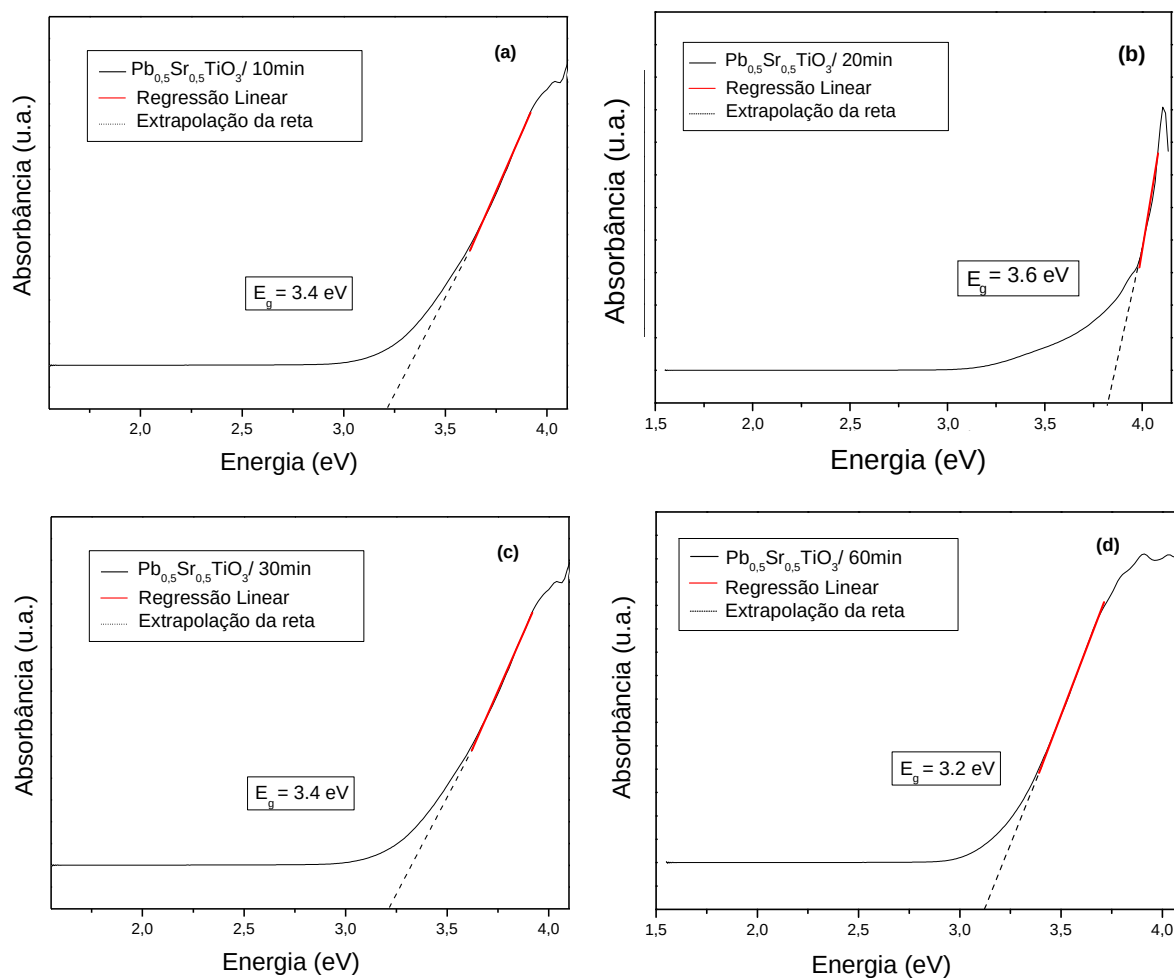


Figura 47- Espectro de UV-vis da amostra $\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidas em 60 min de reação.

Os valores de E_g dos pós foram avaliados extrapolando a porção linear da curva. Os resultados encontrados no nosso trabalho mostram valores de gap maiores nas amostras obtidas em menor tempo de reação. Essas amostras apresentaram

anteriormente maior ordem estrutural a longo e curto alcance. Os menores valores de gap das amostras com 30 e 60 min de reação estão relacionados com o maior grau de desordem estrutural na rede, corroborando com os espectros Raman analisados. Os valores de E_g dessas amostras devem estar associados com a formação de níveis intermediários de energia, devido a distorções nos tetraedros ou octaedros da célula unitária, durante o processamento no MH. Distorções deste tipo são decorrentes do processo de vibração sobre as partículas carregadas pela radiação de microondas, como comentado anteriormente.

As Figuras de 48a a 48d ilustram os resultados dos espectros de UV-visível para as amostras $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ para diferentes valores de x . Nestas amostras, os resultados encontrados também estão de acordo com os resultados observados anteriormente que mostram que à medida que o Pb entra na rede do SrTiO_3 , provoca desordem estrutural no sistema a curto alcance, apesar de manter a elevada periodicidade a longo alcance formando uma estrutura cúbica, nos sistemas obtidos em 60 min. Com o aumento do tempo de síntese dois fatores influenciam nessas distorções, tempo e composição, e dessa forma, a estrutura tetragonal é observada quando $x \leq 5$. Os menores valores de gap estão associados aos novos níveis intermediários gerados pelas distorções estruturais. Além disso, a amostra $\text{Pb}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{TiO}_3$ apresenta uma abrupta diminuição do gap de banda que demonstra mais uma vez sua baixa ordem estrutural a curto alcance, observada no espectro Raman.

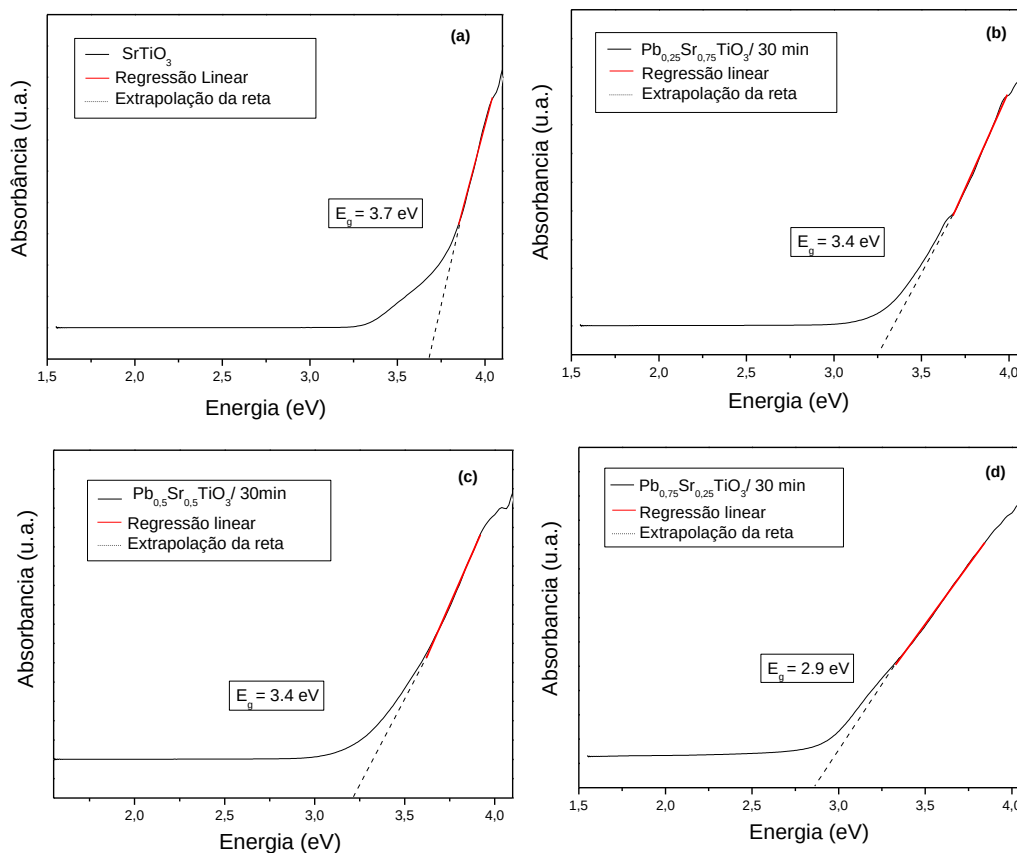


Figura 48- Espectro de UV-Vis das amostras $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes composições, em que x= (a) 1, (b) 0,75, (c) 0,5 e (d) 0,25.

As Figuras 49 e 50 apresentam os espectros de fotoluminescência (FL), obtidos a de temperatura ambiente, das amostras com diferentes tempos de síntese e diferentes composições, respectivamente.

As amostras obtidas em 30 e 60 minutos apresentam uma banda larga, característica de emissão luminescente multifotônica, com centro de emissão em torno de 550 nm, na região do verde. Em menores tempos de síntese a emissão FL possui duas componentes, sendo uma na região do azul, próximo a 470 nm e outra bem menos intensa na região do vermelho, próxima a 700 nm. As emissões FL estão relacionadas

ao menor grau de desordem estrutural a curto alcance, apresentado nas amostras com menor tempo de síntese. As amostras com diferentes composições, Figura 50, também apresentam emissão intensa de FL. O aumento do chumbo no sistema favorece um pequeno deslocamento da região de emissão. As amostras com menor quantidade, ou sem chumbo, possuem componente na região do azul próximo a 460 nm, enquanto que a amostra com 75 % de chumbo apresenta emissão no verde com componente principal em 509 nm.

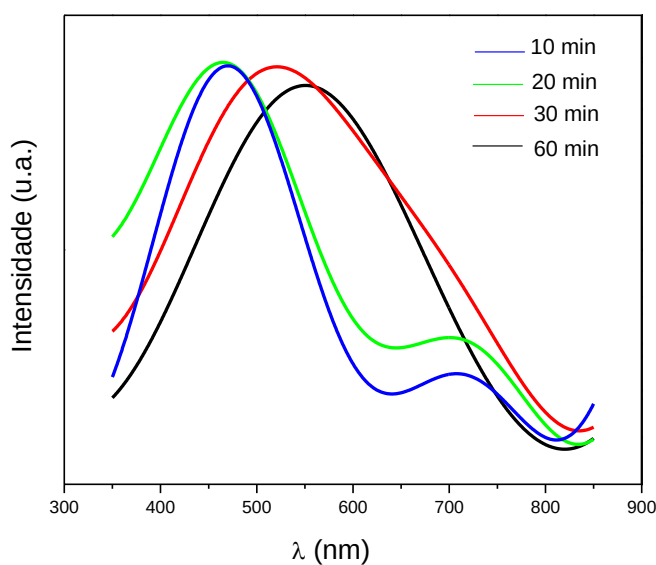


Figura 49- Espectros de FL das amostras $\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes tempos de reação.

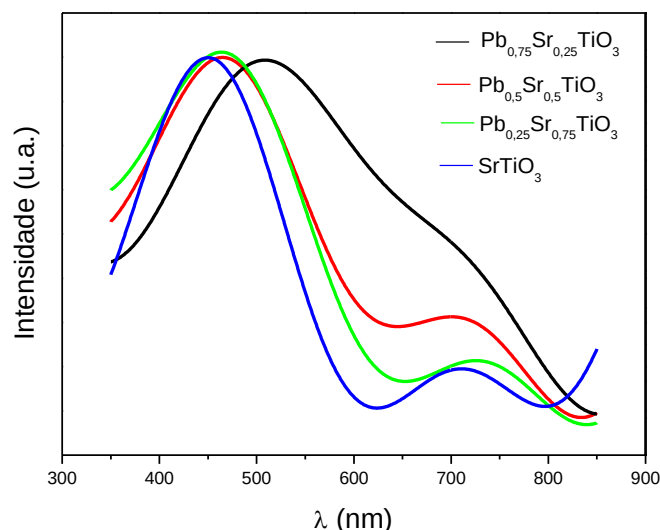
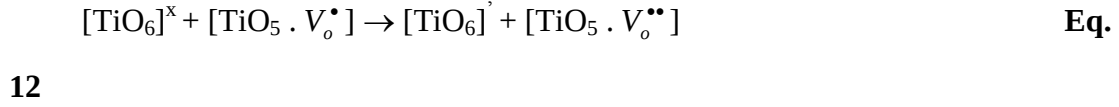
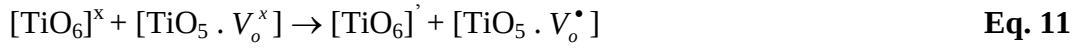


Figura 50- Espectros de FL das amostras $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes composições, em que $x= 1, 0,75, 0,5$ e $0,25$.

A FL nos materiais em estudo aparece provavelmente devido aos estados localizados vagos associados a defeitos como vacâncias de oxigênio no “gap” de banda acima da banda de valência e abaixo da banda de condução. Como foi discutida anteriormente, a coexistência dos dois tipos de ambientes para o titânio, que são os titânios hexa e pentacoordenados, causa grau de ordem-desordem estrutural, uma vez que dois ou mais átomos estão dispostos próximos uns dos outros em uma configuração estável, assim deve necessariamente ter algum grau de ordem por causa da existência de um mínimo de energia potencial.

Os pós de PST apresentam uma intensa emissão de FL devido à presença de uma estrutura com certo grau ordem e desordem a médio alcance relacionada aos defeitos criados após o tratamento térmico no MH. O aumento do tempo favorece a formação de clusters $[\text{TiO}_6]$ na estrutura principal para a redução de defeitos relacionados. O modelo que sugere que o aumento do reduz a desordem pela criação de elétrons capturados nas vacâncias de oxigênio, é escrito segundo as equações com notação de Kröger Vink:



Onde $[\text{TiO}_6]'$ é o doador, $[\text{TiO}_5 \cdot V_o^\bullet]$ é o doador-aceptor e $[\text{TiO}_5 \cdot V_o^{\bullet\bullet}]$ é o acceptor.

A presença das espécies $[\text{TiO}_6]'$ e $[\text{TiO}_5 \cdot V_o^\bullet]$ estabilizam os defeitos, via compensação de cargas.

As imagens de MET do $\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ sintetizado em 30 minutos são ilustradas na Figura 51 (a-c). A partícula mostrada na Figura 51a apresenta forma regular definida de cubo com largura média de ~ 120 nm. De acordo com o padrão de difração mostrado na Figura 51b é possível observar pontos de planos diferentes na mesma direção, indicando uma distorção nos planos do cristal, o que explica a propriedade fotoluminescente. Todos os pontos do padrão de difração podem ser indexados a uma estrutura perovskita. A HRTEM mostra que o espaço interplanar corresponde aos planos $\{110\}$ com distância de $3,5 \text{ \AA}$ correspondente ao parâmetro de rede $a \approx 3,90 \text{ \AA}$, de acordo com os dados de DRX.

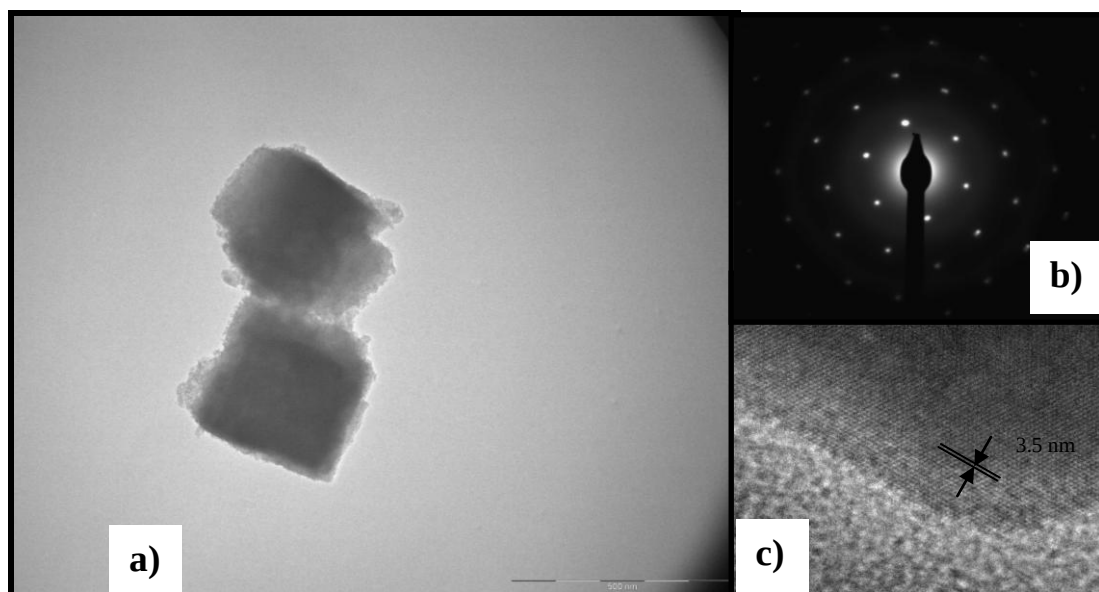


Figura 51- Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de (a) nanocubos, (b) padrão de difração e (c) HRTEM da amostra $\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ sintetizada em 30 min.

As Figuras 52a a 52d ilustram as imagens obtidas por FEG-MEV para as diferentes composições do sistema.

No sistema com $x=0,75$, Figura 52d, em que o difratograma mostrou a presença de um pequeno pico de carbonato de estrôncio, as partículas perdem significativamente a definição apresentando-se na forma de cubos micrométricos misturados com material desordenado. Os cubos formados nestes sistemas PST diminuem significativamente e ficam melhor definidos ao diminuir a quantidade de chumbo na rede. Para o sistema com $x= 0,5$ esses cubos possuem de até 100 nm aproximadamente, enquanto que para $x= 0,25$ e $x= 0$ o tamanho dos cubos diminui para $\sim 60\text{nm}$ e 40 nm , respectivamente.

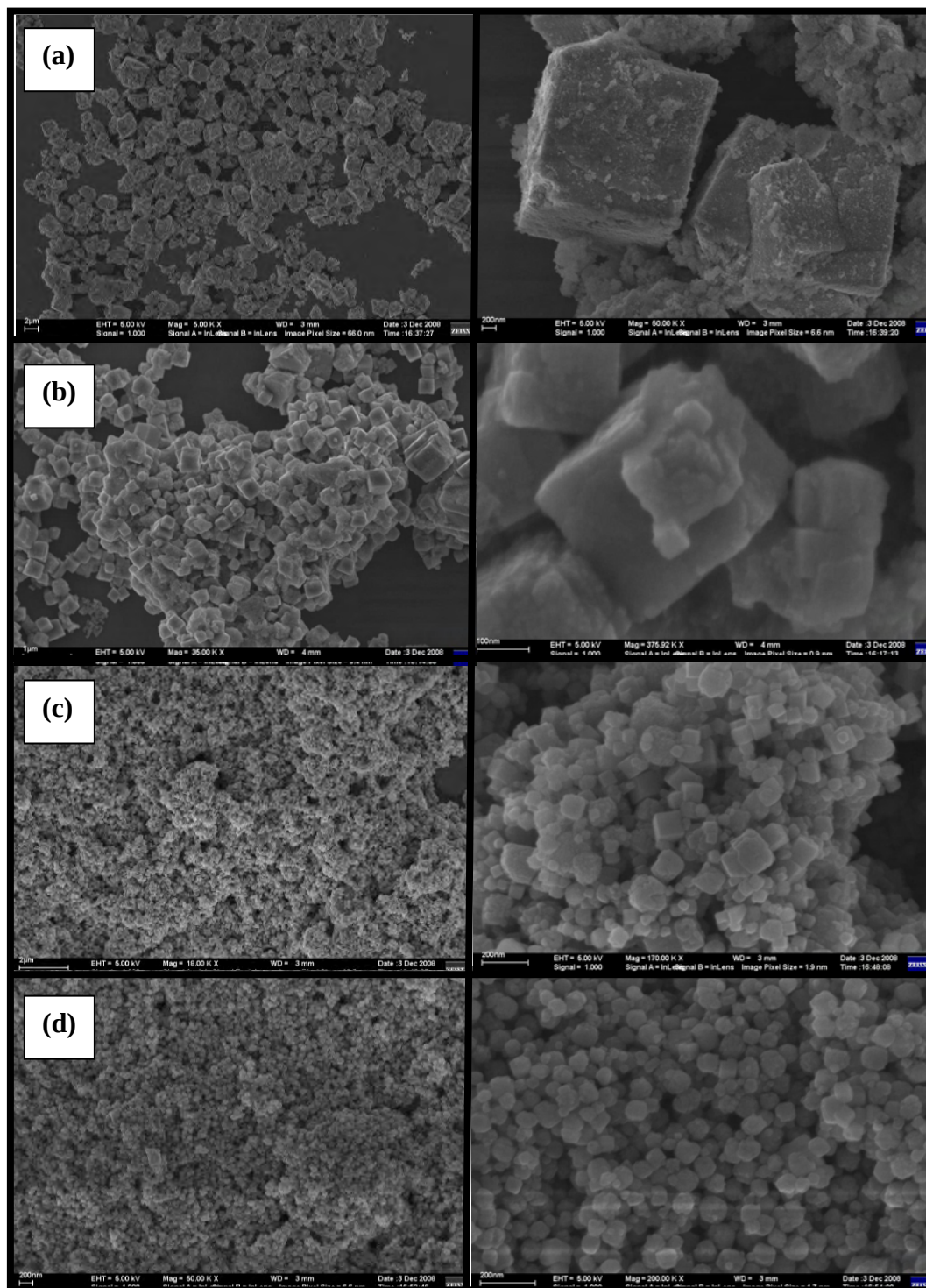


Figura 52 – Micrografias das amostras $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ obtidas em 30 min de reação e em diferentes composições, em que $x =$ (a) 1, (b) 0,75, (c) 0,5 e (d) 0,25.

4.3 Caracterização dos pós sintetizados na composição $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$

A Figura 53 ilustra os padrões de difração de raios X dos pós a temperatura de 140 °C e razão de aquecimento 2 °C/min em diferentes tempos. As sínteses do $\text{Pb}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{TiO}_3$ foram realizadas em 30, 60, 120 e 240 min, para analisar o tempo de obtenção da fase obtida.

Foi possível observar que a formação da fase inicia-se em 30 minutos, mas só ocorre completa cristalização da mesma após 240 minutos de reação. Por esse motivo, os parâmetros de rede e o tamanho de cristalito não foram calculados para essas amostras. A amostra de PCT com 240 min apresentam os picos sobrepostos, devido ao alargamento dos picos, referentes à estrutura perovskita do tipo ortorrômbica, com grupo espacial *Pbnm*, e picos referentes à estrutura tetragonal do PT. Entretanto, o pico de maior intensidade foi da estrutura ortorrômbica e, por este motivo, indexamos os picos com base na ficha cristalográfica PDF 37-263 que possui valores de parâmetros de rede iguais a $a = 0,538290$, $b = 0,764530$ e $c = 0,544580$ nm.

A Figura 54 mostra os difratogramas para as diferentes composições do sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$. O pico mais intenso nessas amostras refere-se ao pico (121) da perovskita ortorrômbica CT, porém com menores porcentagens de Ca na rede, ocorre o aparecimento e aumento de intensidade do pico (100) da estrutura da perovskita tetragonal PT. Provavelmente um dos cátions não está entrando na rede de forma homogênea, já que os difratogramas mostram alargamento e deslocamentos desses picos mediante a presença do chumbo. Um inset na Figura 54 mostra a região 2θ variando de 30 a 35 °, para melhor visualização. Os parâmetros de rede foram calculados a partir das fichas referentes tanto a estrutura do CaTiO_3 quanto do PbTiO_3 , porém apresentaram erros menores no primeiro caso e por isso são mostrados aqui apenas os parâmetros

calculados utilizando os picos (101), (121), (130), (202) e (123), do CT, ilustrados na Figura 55. As amostras não possuem valores tão próximos do valor teórico e à medida que o chumbo entra na rede, esses valores ficam ainda mais distantes. As FWHM, Figura 56, dos dois picos principais (100) e (121) foram calculadas para melhor compreensão da baixa periodicidade a longo alcance apresentada pelas amostras. É possível observar que apesar de ocorrer o aumento na intensidade do pico (100), o aumento do teor de chumbo na rede provoca alargamento dos dois picos, indicando que o aumento da tetragonalidade provoca diminuição na periodicidade, ou seja, desordem a longo alcance nas diferentes composições.

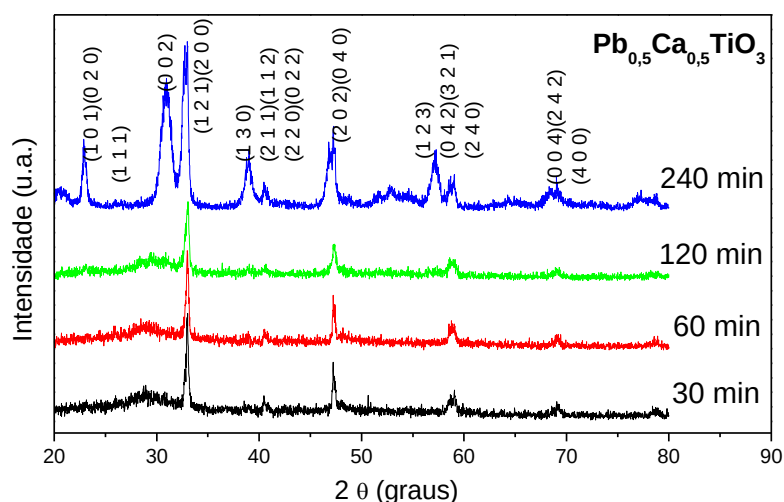


Figura 53- DRX das amostras de $\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes tempos de síntese.

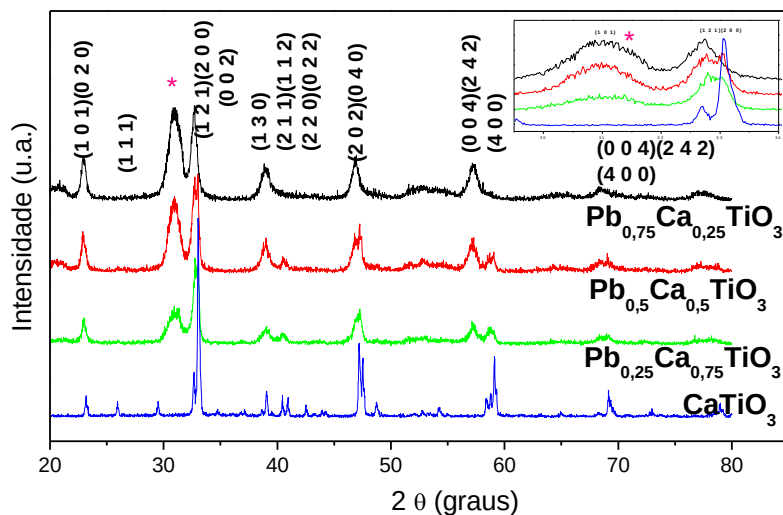


Figura 54- DRX das amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com diferentes composições obtidas em 240 min de reação.

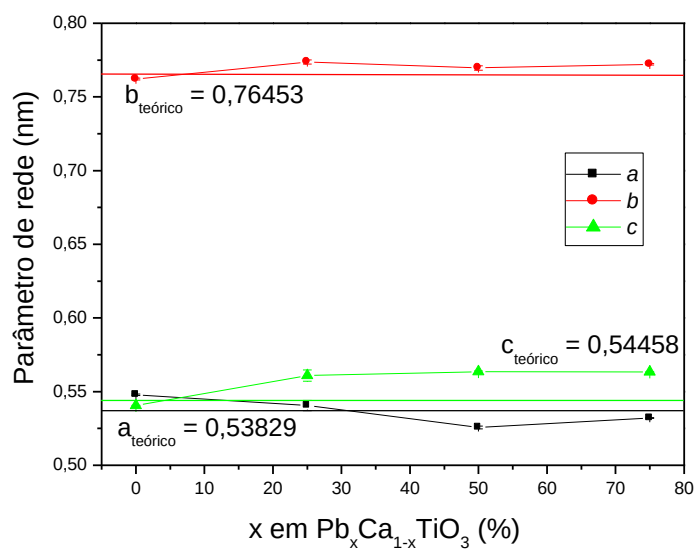


Figura 55- Parâmetros de rede das amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com diferentes composições obtidas em 240 min de reação.

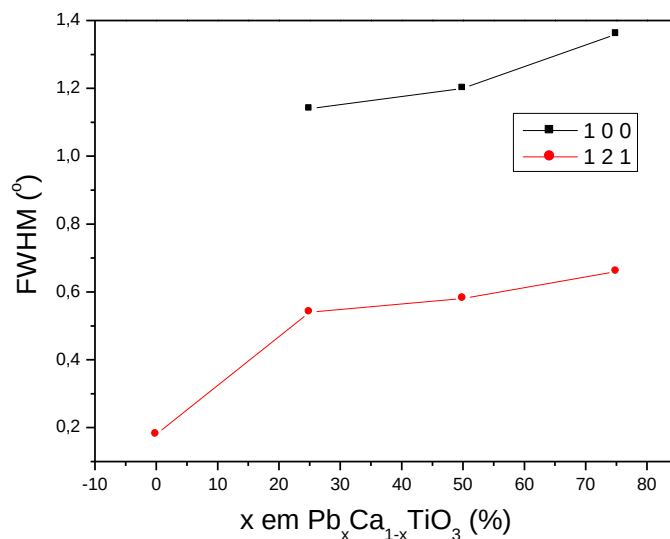


Figura 56- FWHM das amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com diferentes composições obtidas em 240 min de reação.

Na Figura 57 e 58 estão ilustrados os espectros Raman do $\text{Pb}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidos em diferentes tempos de síntese e diferentes composições, respectivamente, para investigação do comportamento das alterações de simetria nos compostos.

Para a simetria ortorrômbica D_{16}^{2h} do CT com grupo espacial $Pbnm$, 117 modos de vibração com quatro unidades de fórmula por célula primitiva ($Z^B = 4$) são esperados, mas a maioria destes modos não pode ser detectada devido à sua baixa polarizabilidade. Assim, apenas nove modos ativos Raman são comumente observados: 134 cm^{-1} devido a vibração do Ca ligado a um grupo TiO_3 (Ca-TiO_3); 181, 224, 244, 287 e 339 cm^{-1} estão associados com o desdobramento do O-Ti-O; 464 e 495 cm^{-1} correspondem a torções do Ti-O_6 (desdobramento ou vibração interna do conjunto de oxigênios) e, finalmente, o modo em 669 cm^{-1} associado com o estiramento simétrico do Ti-O^{4, 84}.

Segundo Moreira et al.⁴ o modo próximo a 134 cm^{-1} é um modo suave raramente encontrado como modo ativo, para espalhamento Raman primeira ordem, em

perovskitas com estrutura ortorrômbica. Este modo aparece no espectro devido a uma perturbação na simetria do cristal perfeito nos contornos de grão ou processos de segunda ordem. Este modo pode também estar relacionado a distorções periódicas na estrutura ortorrômbica com o aumento nos parâmetros de rede, b e c, o que concorda com nossos resultados anteriores observados na Figura 55.

A banda próxima a 181 cm^{-1} pode ser principalmente associada com a banda A_g que desaparece quando ocorrem transições de fase. O desaparecimento desta banda pode ser observado quando ocorre diminuição do chumbo no sistema PCT, nos espectros com diferentes composições. Nos espectros com diferentes tempos de reação não ocorrem mudanças significativas nas amostras de 120 e 240 minutos, enquanto que as amostras de menor tempo não mostram nenhuma ordem a curto alcance. É possível observar também que o pico em 530 cm^{-1} aparece como a sobreposição dos modos ativos B_{1g} , B_{2g} e B_{3g} , posicionados em 518, 530 e 546 cm^{-1} , respectivamente⁴.

Para as amostras com diferentes composições os espectros mudam abruptamente com menores quantidades de cálcio no sistema, indicando que a entrada do átomo na rede provoca uma tendência à transição para a fase ortorrômbica quando $x \geq 0,5$, visto que na amostra com 75% de Pb aparecem modos que são encontrados em espectros referentes ao PT tetragonal. Pode-se encontrar os picos referentes ao espectro Raman do PbTiO_3 tetragonal em 124, 154, 215, 287 cm^{-1} . Alguns desses picos podem ser encontrados no espectro ilustrado neste trabalho, para o sistema $\text{Pb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{TiO}_3$. A presença dos picos referentes aos modos E(1LO), E(2TO), E(2LO) + A(2LO), E (3TO) podem ser atribuídos a uma desordem local a curto alcance.

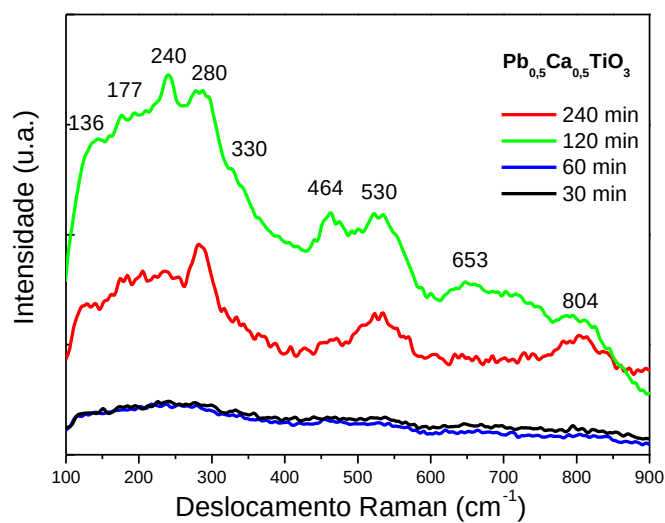


Figura 57- Espectro Raman das amostras de $\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes tempos de síntese.

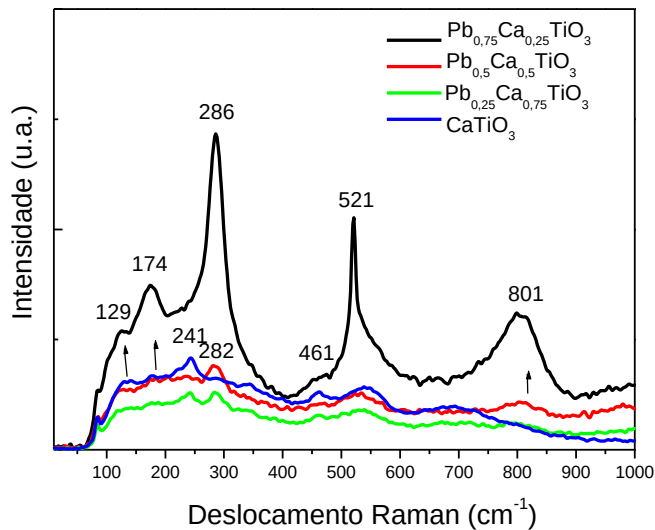


Figura 58- Espectro Raman das amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com diferentes composições obtidas em 240 min de reação.

As Figuras 59a a 59d ilustram as imagens obtidas por FEG-MEV para as diferentes composições do sistema. As Figuras 59e e 59f ilustram as imagens e o EDX obtidos por MET, para amostra PCT com $x=0,5$, respectivamente.

No sistema com $x=0,25$, Figura 59a, a amostra apresentou tanto a morfologia de placas e bastões. Nas sínteses em que há maior porcentagem de cálcio, as placas diminuem de quantidade, bem como de tamanho e ocorre formação de cubos micrométricos. Niederberger e Helmut¹¹⁰ explicam esse tipo de cristalização como um tipo de crescimento não-clássico onde partículas nanométricas formam mesocristais. A imagem obtida por MET, Figura 59e, ilustra placas nanométricas orientadas com ~ 10 nm. Um estudo detalhado de crescimento desses cristais será realizado futuramente. Inicialmente o difratograma mostrou a presença do pico referente à fase perovskita tetragonal menos intenso as amostras apresentam morfologia com cubos de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$.

Moreira e colaboradores¹⁹ reportaram morfologia semelhante para amostras de CT puro. Os autores descrevem que materiais com estrutura cúbica de face centrada podem ser formados pela agregação de vários cubos pequenos através de planos cristalográficos comuns e, em seguida microstrains podem aparecer em cubos de CT.

A análise de EDX, Figura 52f, foi realizada para verificação da composição das nanoplaças. Devido a presença de duas fases estruturais, inicialmente as duas morfologias encontradas poderiam estar surgindo devido à segregação de duas fases de composições diferentes. Entretanto, a análise sugere que temos uma solução sólida, com fases estruturais diferentes, mas em qualquer local da partícula encontramos a fase composta pelos dois elementos, Pb e Ca.

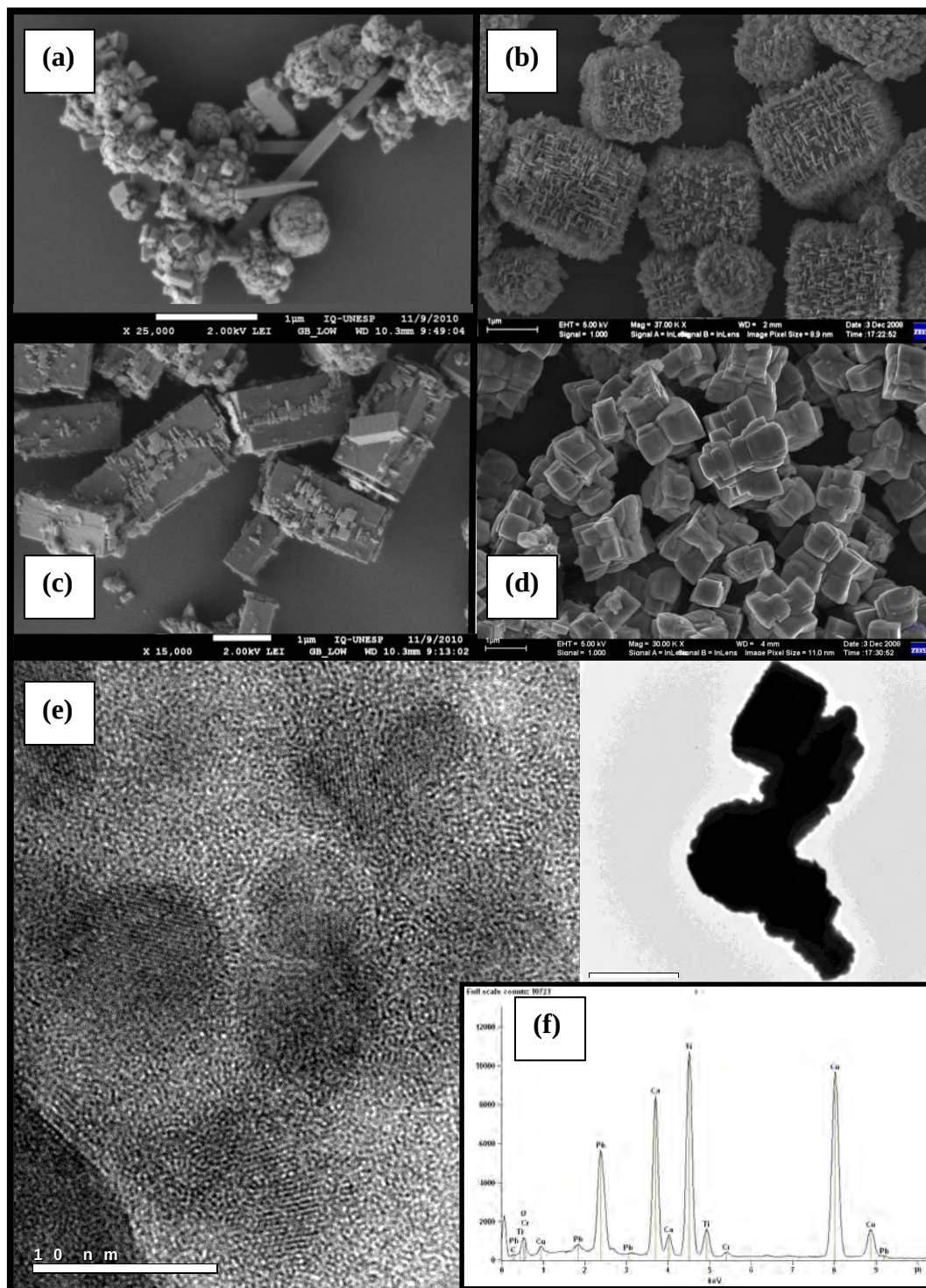


Figura 59 – Micrografias das amostras $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ obtidas em 30 min de reação e em diferentes composições, em que $x=$ (a) 1, (b) 0,75, (c) 0,5 e (d) 0,25.

As Figuras de 60 a 61 ilustram os resultados dos espectros de UV-visível para as amostras com diferentes composições sintetizadas com 240 minutos de reação. Os valores encontrados para as amostras sintetizadas com menos de 240 minutos não foram considerados devido a não formação da fase.

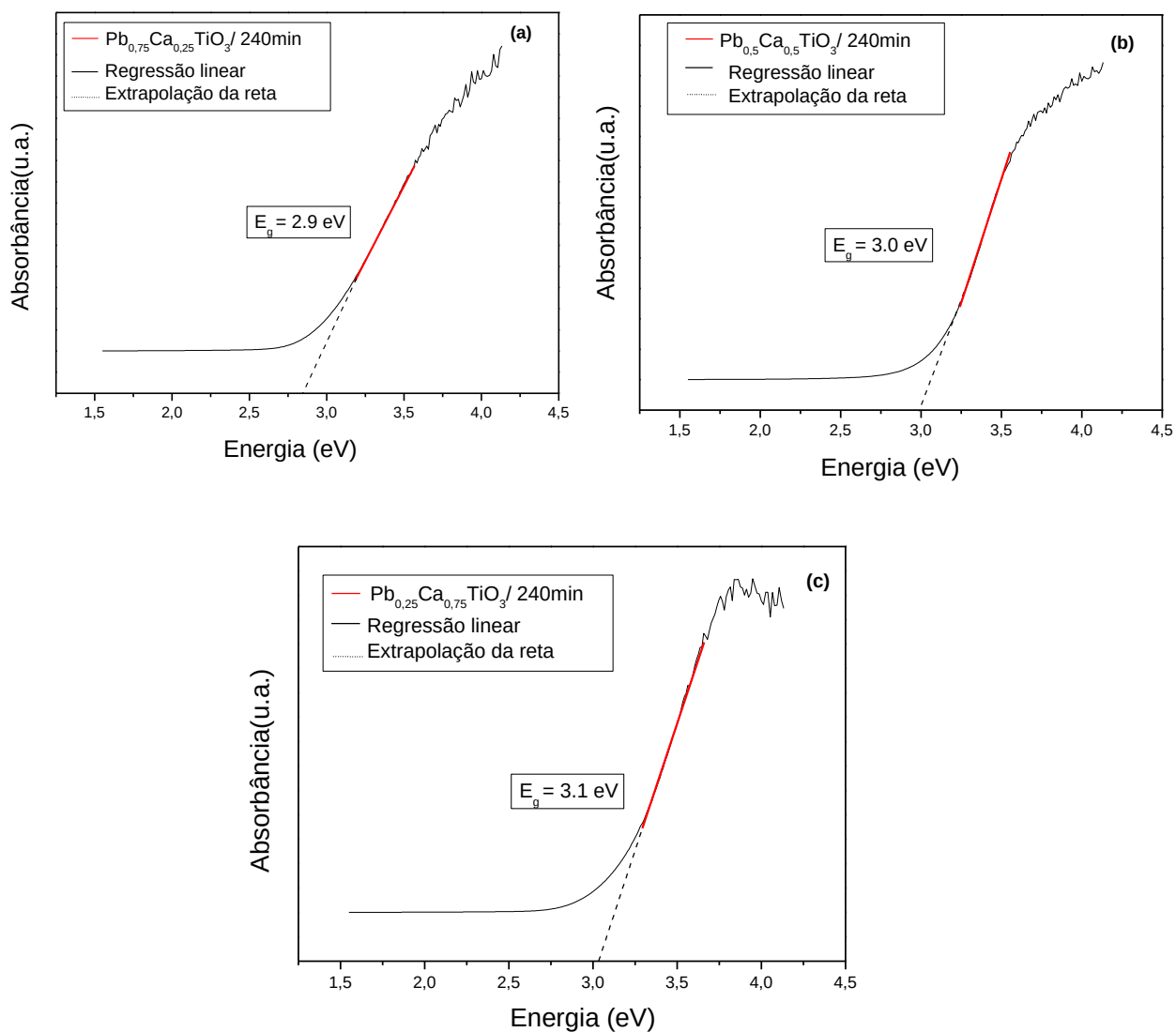


Figura 60- Espectro de UV-vis da amostra $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ obtida em 240 min de reação com x: (a) 0,25; (b) 0,5 e (c) 0,75.

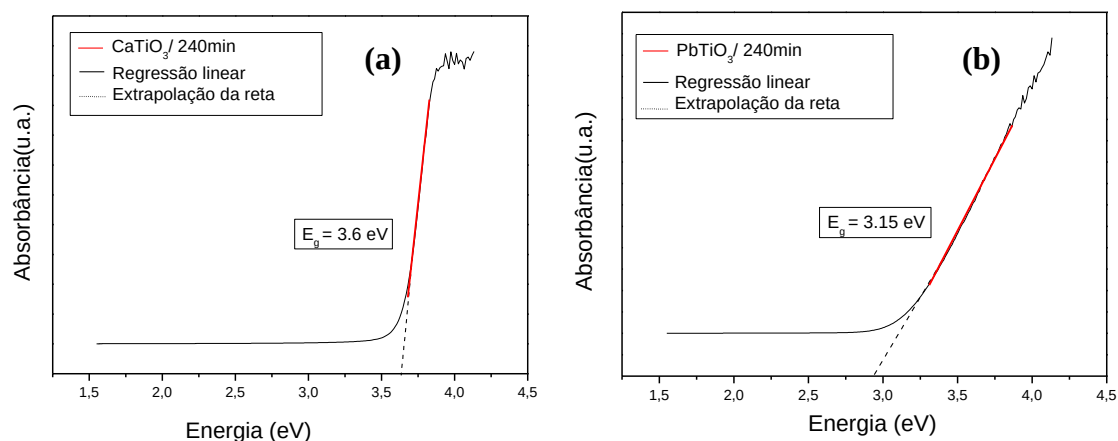


Figura 61- Espectro de UV-vis das amostras puras (a) CaTiO_3 e (b) PbTiO_3 obtidas em 240 min de reação.

Como foi observado anteriormente, a presença do chumbo na rede, juntamente com o cálcio, favorece a desorganização a curto e longo alcance, devido à formação de mais de uma fase estrutural. A tendência à tetragonalidade nas amostras com Pb provavelmente leva à criação de níveis intermediários de energia e conseqüentemente diminui o valor de E_g . A Figura 61a mostra o espectro de UV-Vis da amostra CaTiO_3 pura obtida em 240 min de reação onde pode-se observar que o band gap da amostra sem chumbo.

A Figura 62 ilustra os resultados dos espectros de Infravermelho para as amostras com diferentes composições.

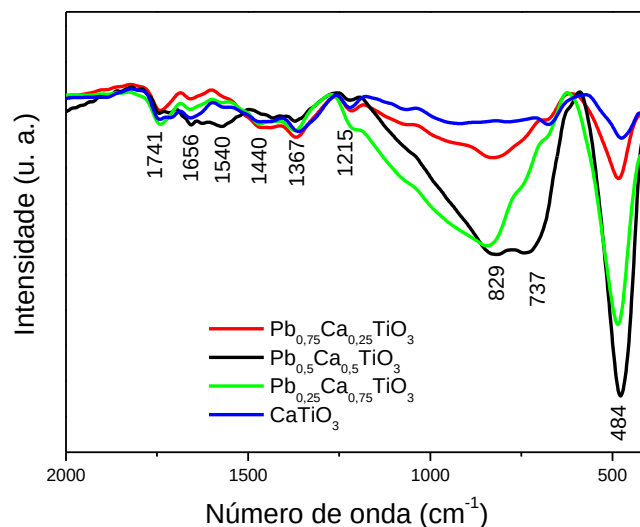


Figura 62- Espectro de Infravermelho da amostra $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ obtida em 240 min de reação.

Os espectros apresentam bandas comumente encontradas em amostra preparadas por MH. A presença da água é representada pelas bandas observadas próximo a 3400 cm^{-1} , que corresponde a vibrações do estiramento $\nu(\text{O-H})$ e próximo a 1622 cm^{-1} , que corresponde ao desdobramento do $\delta(\text{O-H-O})$. O modo $\nu(\text{O-H})$ em 3400 cm^{-1} pode estar relacionada também a presença de álcool quando se apresenta acompanhada de outras bandas em 2975 , 2926 e 945 cm^{-1} , que se referem a vibrações do $\nu(\text{C-H})$ e $\nu(\text{C-O(H)})$ porém não foram observadas no espectro apresentado aqui. Por esse motivo, a região foi restringida a faixa de 400 a 2000 cm^{-1} .

A banda em 1710 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento $\nu(\text{C=O})$ de grupos carboxílicos, provavelmente devido ao ácido acético. A banda próximo a esta região é característica da formação de ester (R-COO-R), além disso, outras bandas podem mostrar a presença de resíduos orgânicos de precursores utilizados na síntese, e aparecem combinadas como $\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{C-O}) + \nu(\text{C-C})$ e o modo $\delta(-\text{CH}_3) + \nu(\text{C-C})$, próximas a 1580 , 1535 e 1425 cm^{-1} , respectivamente.

As bandas em 1440 e 1365 cm^{-1} correspondem a ligação O–H e ao estiramento C–O, respectivamente. As bandas presentes na região de 1656 e 1367 cm^{-1} , porém, podem ser devido ao estiramento do grupo COO^- complexado com cátions metálicos.

Um pequeno pico em torno de 1215 cm^{-1} refere-se ao dublet do estiramento C–O. A banda correspondente a vibração da ligação O–H em torno de 950 cm^{-1} pode estar sobreposta à banda de 829 cm^{-1} .

A banda próxima a 737 refere-se a vibração da ligação Ti–O em coordenação octaedral. Na região próxima a 500 cm^{-1} provavelmente acontece uma sobreposição das bandas referentes às ligações Ca–O, Pb–O e Ti–O.

As Figuras 63 e 64 apresentam os espectros de fotoluminescência (FL), obtidos a de temperatura ambiente, das amostras com diferentes tempos de síntese e diferentes composições, respectivamente. A presença de ordem estrutural a longo alcance não é observada em pós com menor tempo de reação que 240 minutos, porém essas amostras apresentam emissão de FL na temperatura ambiente, a medida que o tempo de síntese aumenta, que acontece provavelmente devido ao início da cristalização da fase ortorrômbica, observada nos difratogramas.

Como descrito anteriormente à emissão de FL é associada com o grau de ordem-desordem estrutural a médio alcance devido a distorções e defeitos existentes na estrutura do material. Neste caso, a emissão FL da amostra PCT sintetizada em 240 min, pode ser atribuída a desordem estrutural devido distorções dentro da rede, ocasionadas pela formação de duas fases estruturais que se organizam de forma diferentes, juntamente com a formação de clusters complexos encontrados em titanatos sintetizados por MH, $[\text{TiO}_5 \cdot V_o^x]$, $[\text{TiO}_5 \cdot V_o^\bullet]$, $[\text{TiO}_5 \cdot V_o^{\bullet\bullet}]$.

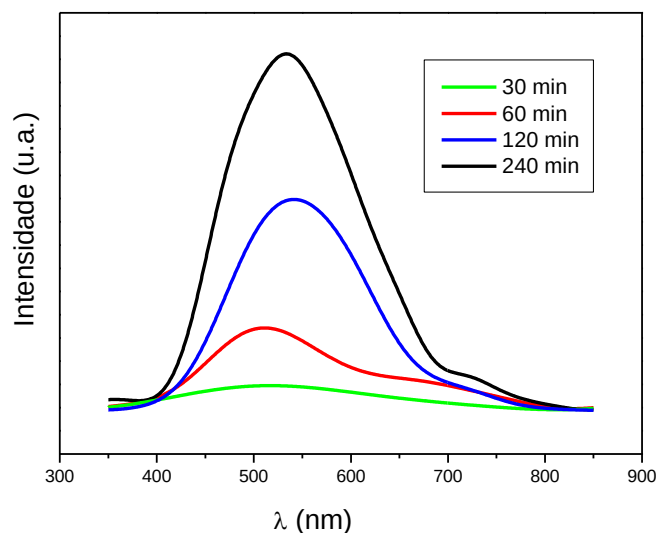


Figura 63- Espectros de FL das amostras $\text{Pb}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{TiO}_3$ obtidas em diferentes tempos de reação.

As amostras com diferentes composições também apresentam emissão FL que variam de acordo com a porcentagem de cálcio no sistema, como pode ser observado na Figura 64.

A amostra $\text{Pb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{TiO}_3$ possui baixa emissão FL, com centro na região do azul. O aumento do teor de cálcio no sistema favorece a emissão FL, deslocamento o centro de emissão para a região do azul (453 nm). A amostra com 50% de chumbo emite alta FL, com centro na região do verde, o que indica que há uma tendência a desordem estrutural relacionada a presença de cluster do formador da rede.

Em um estudo experimental, Marques e colaboradores¹⁹ demonstraram que a emissão FL em titanatos de cálcio submetidos ao aquecimento via microondas é sensível a ordem/desordem desses sistemas. Por sua vez, essa ordem/desordem a médio alcance está associada à distorções dos clusters $[\text{TiO}_6]$. A presença de clusters $[\text{TiO}_6]'$ e clusters $[\text{TiO}_5 \cdot V_o^x]$, $[\text{TiO}_5 \cdot V_o^\bullet]$, $[\text{TiO}_5 \cdot V_o^{\bullet\bullet}]$ podem levar a estabilidade dos defeitos

via compensação de carga, sendo a FL atribuída a clusters $[\text{TiO}_5 \cdot V_o^\bullet]$, associados a vacâncias de oxigênio $[V_o^\bullet]$ e clusters $[\text{CaO}_{11} \cdot V_o^x]$, $[\text{CaO}_{11} \cdot V_o^\bullet]$, $[\text{CaO}_{11} \cdot V_o^{\bullet\bullet}]$.

O comportamento FL observado nas amostras com diferentes composições pode ser explicado de acordo com o mecanismo descrito por esses autores. Para as amostras em que $x = 0,75$ e 1 o aumento da emissão FL está relacionado a presença dos clusters $[\text{CaO}_{11} \cdot V_o^x]$, $[\text{CaO}_{11} \cdot V_o^\bullet]$, $[\text{CaO}_{11} \cdot V_o^{\bullet\bullet}]$, que aumentam devido ao aumento do cálcio no sistema.

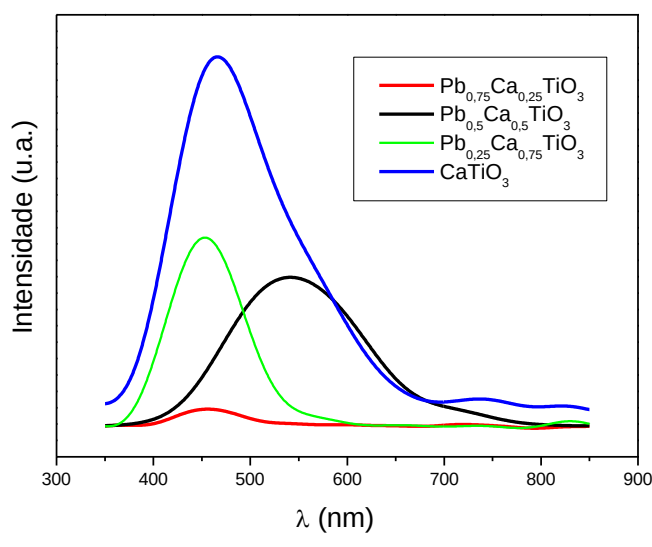


Figura 64- Espectros de FL das amostras $\text{Pb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$ com diferentes composições.

4.4 Obtenção de corpos cerâmicos e monitoramento da sinterização em forno convencional.

As amostras sinetizadas por intermédio do método MH foram prensadas, como descritas no procedimento experimental. As pastilhas obtidas forma sinterizadas em dois patamares: a 450 °C por 2 horas, com baixa taxa de aquecimento (2 °C/min), para retirada da matéria orgânica resultante do PVA e 1100 °C durante 4 e 12 horas, com

taxa de aquecimento (10 °C/min). A atmosfera pó utilizada foi 5% [(Pb,M)TiO₃ + PbO]. A densidade após sinterização varia para os dois tempos de acordo com a composição estudada. Os valores da densidade a verde e das densidades relativas após sinterização estão apresentados na Tabela IV, a seguir.

Como está se tratando de soluções sólidas, as densidades teóricas foram calculadas usando o modelo atômico de esferas rígidas para a célula unitária da estrutura cristalina, determinado por difração de raios-X. Para estrutura com simetria tetragonal o volume pode ser calculado por $V_C = a^2 \cdot c$, enquanto que a massa é dada pela massa em g/mol encontrada na tabela periódica, multiplicada pela contribuição atômica de cada cátion mais oxigênios e dividida pelo Número de Avogrado. E com isso a densidade teórica seria simplesmente a razão da massa da cela unitária pelo volume desta cela.

As amostras sinterizadas por 4 horas tiveram menor perda de massa em relação às amostras sinterizadas a mesma temperatura por maior tempo (12 h), porém menor densidade, devido a uma contração dos corpos. Para todas as amostras o máximo valor de perda de massa foi de 3,5 %, enquanto a densificação resultou em amostras de baixa densidade, menores que 90%, porém com valores menores para as amostras com sistema PST. A perda de massa pode estar relacionada ao longo tempo de sinterização, levando a volatilização do chumbo em maior quantidade.

Tabela IV – Densidades das amostras a verde e após sinterização a 1100 °C

AMOSTRA	ρ_{verde}	ρ 4 h	ρ 12h
100 PT	58	88	89
25PBT	54	84	85
50PBT	54	84	85
75PBT	57	85	87
100 BT	56	85	86
25PST	57	83	87
50PST	56	84	86
75PST	56	85	84
100 ST	52	83	87
25PCT	58	86	88
50PCT	56	87	89
75PCT	58	87	89
100 CT	54	82	85

As pastilhas com maior densidade, para cada composição, foram analisadas por difratometria de raios X, ilustrados nas Figuras 65 a 68, com o intuito de observar-se a ausência ou presença de fases secundárias presentes nas mesmas. Os resultados indicaram a presença de uma única fase principal com bom ordenamento à longa distância para a maioria das amostras, exceto para os titanatos 50 PBT e 75 PBT que formam PbO como fase secundária. A alta reatividade das amostras sintetizadas pelo método MH possivelmente deve estar levando a boa cristalização sem formação de fase pirocloro.

As pastilhas do sistema PBT foram analisadas por difratometria de raios X com o intuito de observar-se e identificar as fases presentes nas mesmas. Assim, os difratogramas de raios X, ilustrados na Fig. 65, indicam nas composições 50 PBT e 75 PBT não são monofásicas e apresentam a formação do PbO. Os picos de difração, que foram observados no difratograma obtido das soluções sólidas com as concentrações de 25, 50 e 75 % de Pb, foram todos indexados através das linhas tracejadas, com o padrão de difração da fase PBT tetragonal com estrutura perovskita (JCPDS nº 74-2497). No entanto, no difratograma da amostra BT é possível observar a fase cúbica, já observada no pó antes da sinterização (JCPDS nº 74-2497). A fase carbonato de bário não esteve presente nos difratogramas, podendo estar contribuindo também na baixa densificação devido a formação de gases entre as partículas.

Este comportamento de transição da fase cúbica para tetragonal nas amostras com maior quantidade de chumbo, também foi observados nos difratogramas do sistema PST, ilustrados na Figura 66. As amostras com 100% de Sr e 25% de Pb apresentam fase cúbica com estrutura perovskita (JCPDS nº74-2497), enquanto que as amostras com 50% e 75% de Pb apresentam fase tetragonal com estrutura perovskita (JCPDS nº74-2497), sem formação de fase pirocloro.

Os difratogramas apresentados na Figura 67 ilustram as amostras do sistema PCT, onde apenas a amostra com 75% de Pb apresenta uma mistura das fases tetragonal e ortorrômica (JCPDS nº74-2497 e 89-8033), enquanto que as amostras com menor quantidade de chumbo adquirem estrutura semelhante a fase ortorrômica do titanato de cálcio puro (JCPDS nº 74-2497).

Finalmente, a Figura 68 ilustra o difratograma da amostra PT pura com estrutura da perovskita tetragonal (JCPDS nº74-2497). Em todas as amostras a concentração do chumbo é relevante na formação estrutural da fase, além disso, a utilização de

concentrações conhecidas pode levar a corpos cerâmicos estáveis, onde mesmo após serem submetidos a altas temperaturas não mudam de fase.

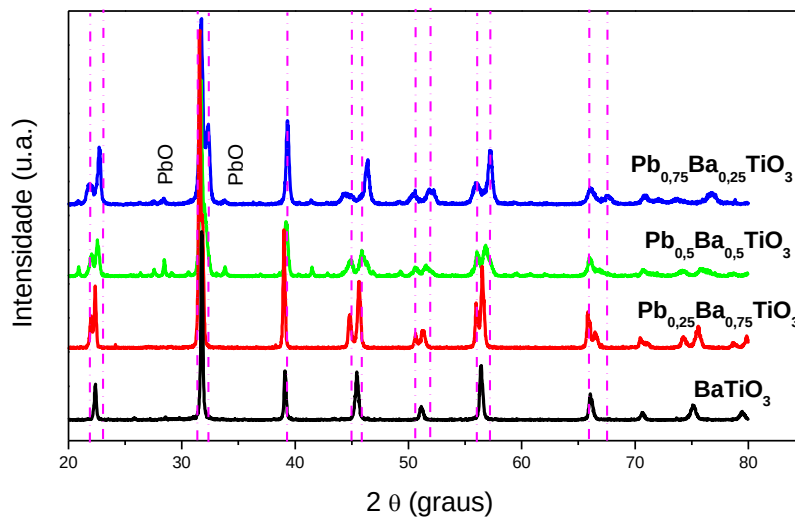


Figura 65- Difratomogramas de raios X para o sistema PBT após sinterização a 1100 °C por 12 h.

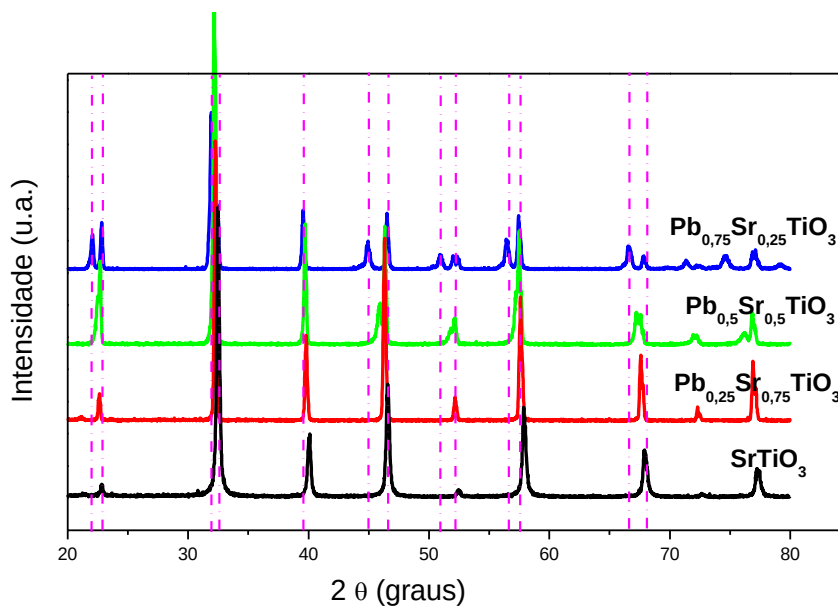


Figura 66- Difratomogramas de raios X para o sistema PST após sinterização a 1100 °C por 12 h.

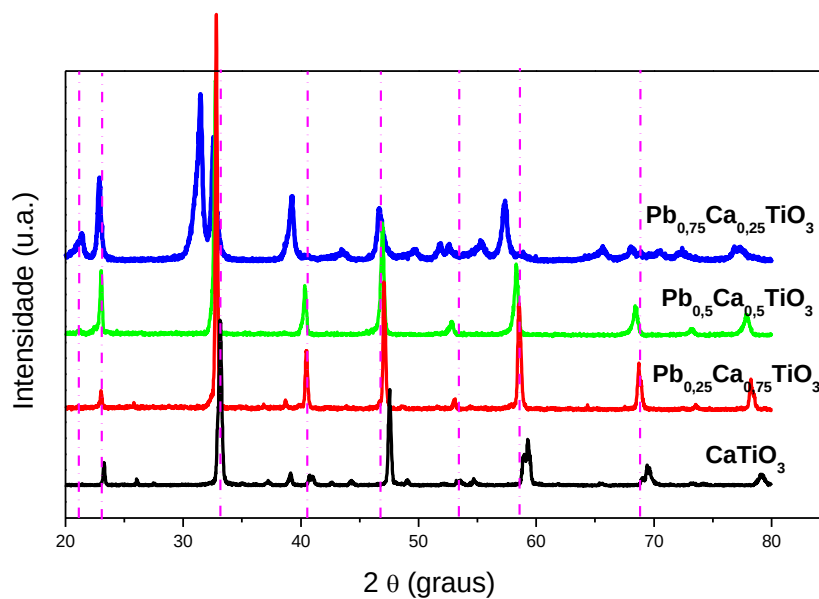


Figura 67 - Difrátogramas de raios X para o sistema PCT após sinterização a 1100 °C por 12 h.

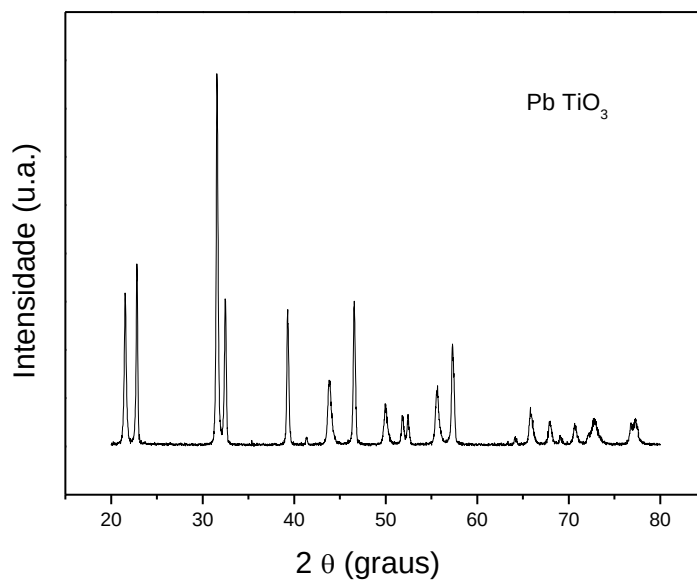


Figura 68- Difrátogramas de raios X para PT após sinterização a 1100 °C por 12 h.

Após sinterização dos compactos cerâmicos em forno convencional investigou-se a microestrutura das amostras para determinação da forma e compactação dos grãos.

As amostras sofreram desgaste de suas superfícies através da utilização de polimento, com diferentes lixas, um tratamento térmico e, em seguida, foi feito o depósito de ouro na superfície para análise no microscópio eletrônico de varredura. O desgaste, porém, não foi suficiente para revelar grãos da maioria das amostras, impossibilitando a análise de distribuição de grãos e acarretando na necessidade de fratura de algumas amostras para observação da mesma.

As imagens obtidas por MEV-FEG neste trabalho estão ilustradas nas Fig. 69 e 70 para as amostras do sistema PBT, PST e PCT, respectivamente e na Figura 71 para a amostra pura PT.

Verifica-se que para os sistemas PBT e PCT as amostras apresentaram grãos esféricos, com distribuição pouco homogênea e sem uma sinterização adequada, tendo em vista que é possível observar poros na superfície das pastilhas. As amostras do sistema PST apresentam morfologia cúbica. Esse tipo de morfologia dificulta a sinterização, já que ocorre pouca acomodação dos grãos ocasionando o aparecimento de espaços vazios. Em todas as composições é possível observar que a presença de poros aumenta nas amostras com maior quantidade de chumbo, devido à volatilização desse elemento, o que suprime a formação de grãos maiores durante o processo de sinterização. A adição do estrôncio na estrutura do material diminui significativamente o tamanho das partículas, bem como a homogeneidade na morfologia dessas partículas. A elevada porosidade e ausência de contornos de grãos confirmam as baixas densificações. A presença de fraturas intergranulares, onde os grãos são separados inteiros uns dos outros, também comprova a ineficiência da sinterização para todos os compostos. Na amostra 100 PT, o mecanismo de densificação parece ter sido o de

solução-reprecipitação, onde o estágio de sinterização ocorre via fase líquida, no qual os grãos grandes alongados crescem à custa dos grãos pequenos. Os resultados de densidade relativa discutidos previamente para todas as composições são concordantes com os resultados aqui observados, os quais estão relacionados à dificuldade de sinterização de amostras a base de chumbo, em forno convencional.

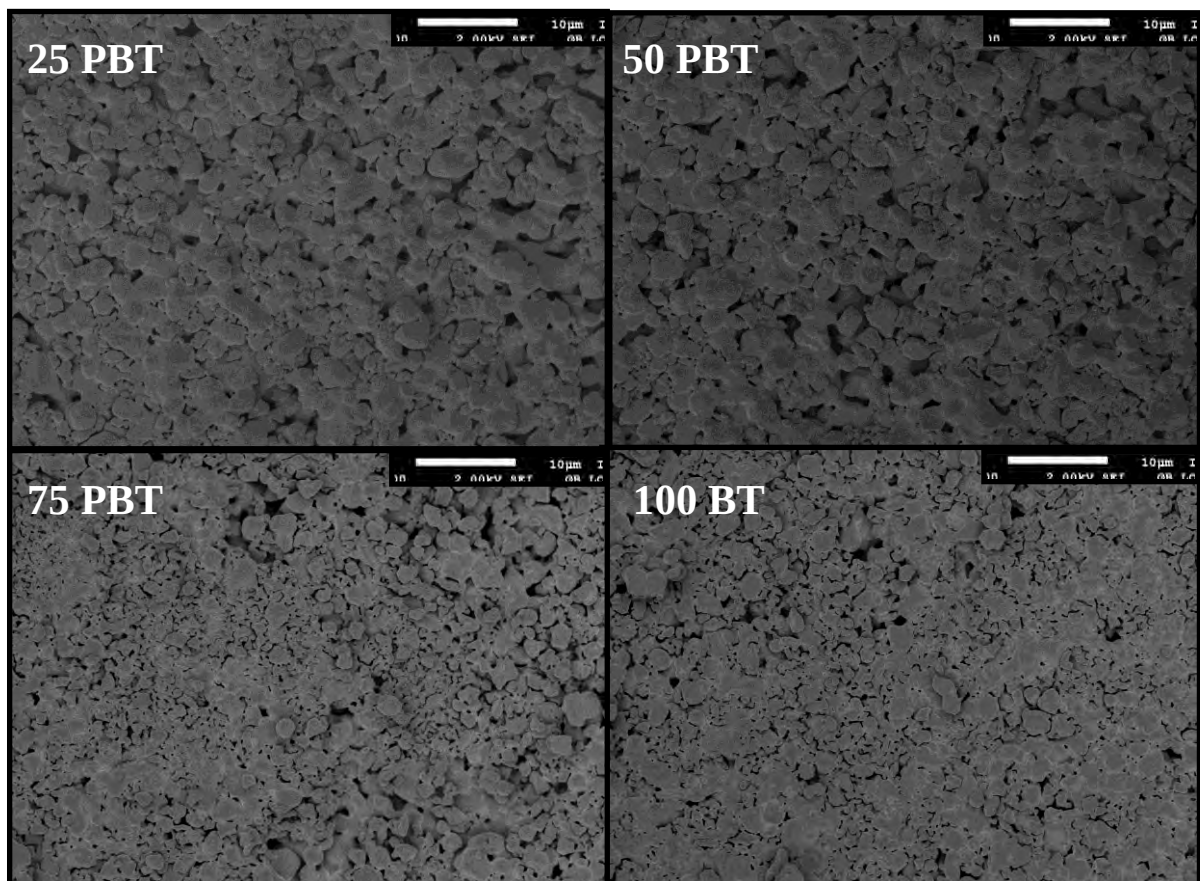


Figura 69- Imagens FEG dos corpos cerâmicos sinterizados a 1100 °C/ 12 h para amostras do sistema PBT.

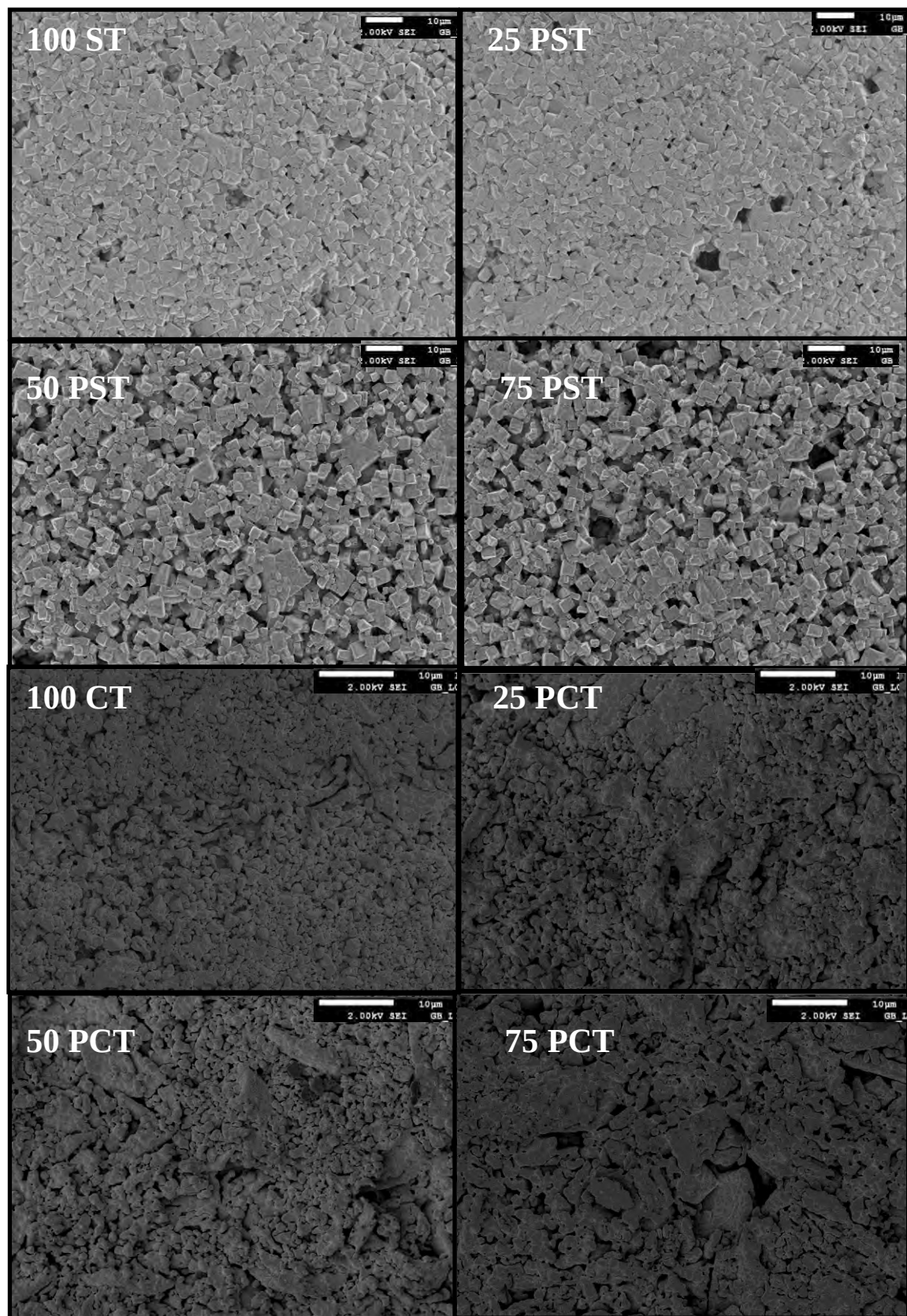


Figura 70- Imagens FEG dos corpos cerâmicos sinterizados a 1100 °C/ 12 h para amostras dos sistemas PST e PCT.

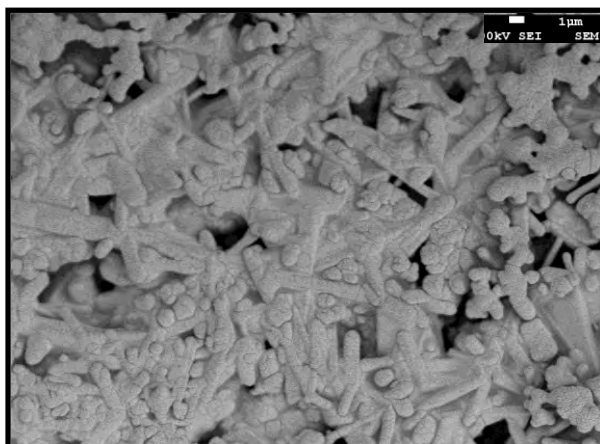


Figura 71- Imagem FEV do corpo cerâmico sinterizado a 1100 °C/ 12 h para o sistema PT.

4.5 Caracterização das cerâmicas por medidas de condutividade elétrica

O comportamento elétrico não linear da densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado das amostras de PBT, PST e PCT, sinterizadas em forno convencional a 1100 °C por 12h está representado nas Figuras 72 (a), (b) e (c), respectivamente.

As amostras contendo os dois cátions modificadores (Pb e Ba ou Ca ou Sr), nos três sistemas, possuem comportamentos semelhantes em todas as composições, sendo mais resistivas que a amostra pura PT.

Os valores de resistividade dependem do tamanho de grãos nas amostras sinterizadas. O tamanho do grão determina a magnitude da área do contorno de grão e influencia o valor da densidade de corrente de fuga. A diferença de densidade relativa e a tetragonalidade das amostras pode também influenciar no comportamento da condutividade elétrica.

O aumento no tempo de sinterização é caracterizado pelo aumento no tamanho médio dos grãos. Porém, esse aumento no tamanho dos grãos pode não ser suficiente para produzir variações significativas na resposta elétrica de uma cerâmica. A variação da resistividade elétrica com o tamanho de grãos, neste caso, é pouco significativa.

Nas nossas amostras não houve boa densificação e as diferenças de densidade relativa das amostras pode também influenciar no comportamento da condutividade elétrica.

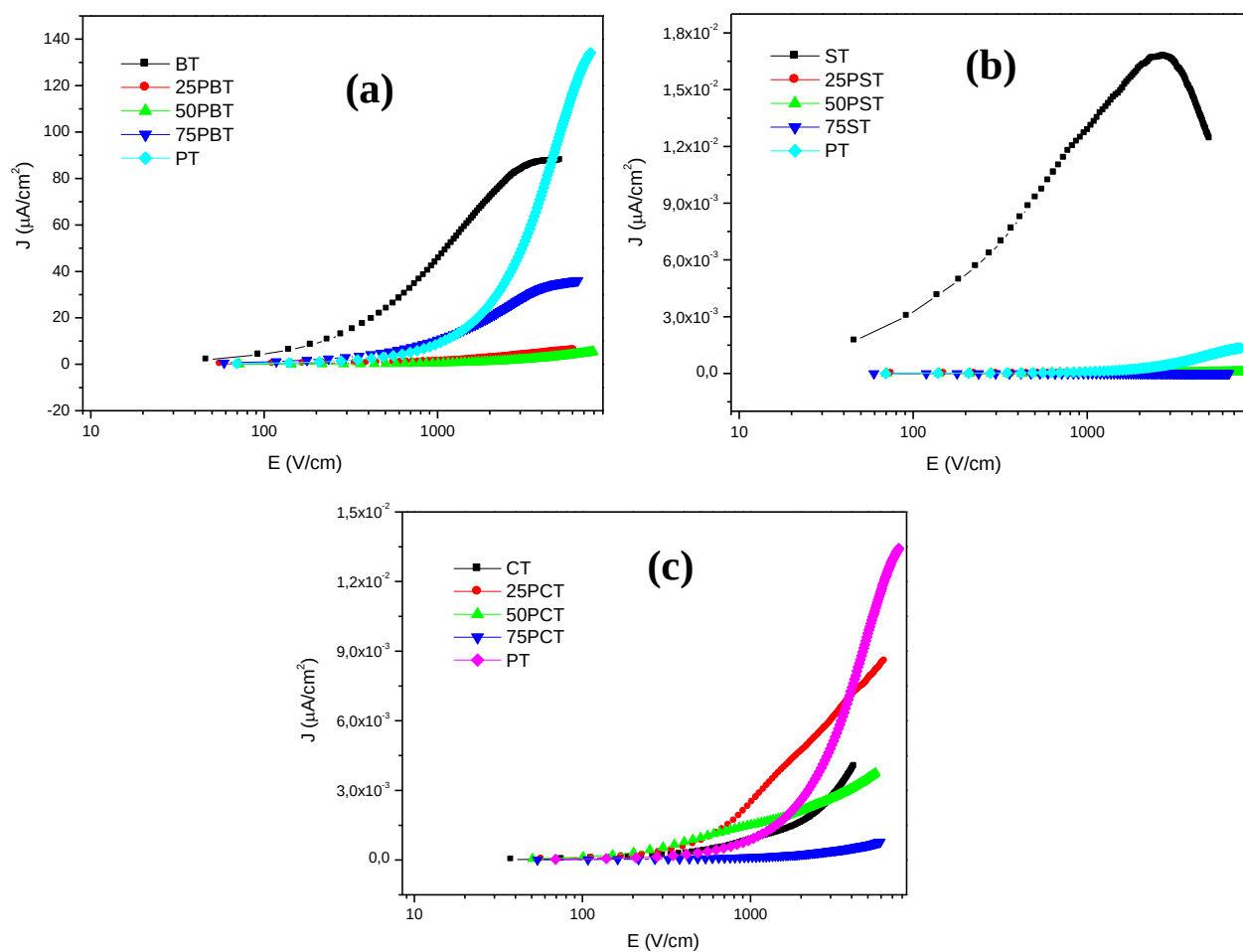


Figura 72- Medidas J-E para os sistemas (a) PBT (b) PST e (c) PCT sinterizadas a $1100^\circ\text{C}/12\text{ h}$.

4.6 Caracterização das cerâmicas por medidas de histerese ferroelétrica

O fenômeno de histerese é uma indicação para o estado ferroelétrico, que se deve ao fato de que seus átomos ou íons apresentam uma polarização espontânea que pode ser revertida com a aplicação de um campo elétrico externo. Nas Figuras 73 a 85 estão representadas as curvas de histerese ferroelétrica (comportamento das curvas P_r - E), obtidas na temperatura ambiente para as cerâmicas com sistema PBT, PCT, PST e PT, respectivamente, sinterizadas em forno convencional a 1100 °C por 12 h.

Cerâmicas policristalinas de titanato de bário possuem valores encontrados na literatura de P_r e campo coercitivo de 8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e 3 kV cm^{-1} , respectivamente¹⁰⁹. Por sua vez, para o sistema PST, a literatura¹¹¹ reporta P_r e campo coercitivo de 18,0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e 6.0 kV/cm , enquanto que para o sistema PCT apenas dados de filmes são reportados, variando entre 15,0 e 22,0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Na Tabela V estão os valores de polarização remanescente e campo coercitivo das amostras em estudo.

Como pode ser observada nas figuras seguintes, grande parte das curvas de histerese apresentaram polarização remanescente (P_r), muito abaixo de valores obtidos na literatura. As amostras do sistema PCT apresentaram os maiores valores de P_r . Estes resultados já eram esperados, uma vez que, pelas micrografias, observou-se um tamanho de grão muito pequeno, nas amostras de PBT e PST, impedindo o aprisionamento dos domínios ferroelétricos. Este fator provavelmente tenha dificultado a orientação dos domínios.

Algumas curvas não são simétricas possivelmente devido ao alto campo elétrico interno das amostras. O campo elétrico interno pode ser atribuído à distribuição assimétrica das vacâncias de oxigênio carregadas. Os defeitos dipolares alinhados e a distribuição assimétrica das vacâncias de oxigênio carregadas, também responsáveis

pela propriedade de PL, vista na secção anterior. Investigações experimentais previas e cálculos teóricos tem indicado que defeitos tais como vacâncias de oxigênio atuam como cargas espaciais e exercem grande influencia nas propriedades dos materiais ferroelétricos. Vacâncias de oxigênio com mobilidade suficiente podem se juntar na estrutura estendida na vizinhança das paredes de domínio, impedindo então a nucleação de novos domínios e causando “domain pinning” o que ocasiona decréscimo da polarização.

A superfície tem um papel importante visto que o seu volume aumenta com a diminuição da fração de volume global: o gradiente de polarização é uma consequência direta de uma superfície modificada. Diversas evidências experimentais relatam que a superfície comporta-se diferentemente do volume. Por sua vez, deve ficar claro que ferroelectricidade não envolve apenas uma condição estrutural (eixo polar), mas a necessidade de reversibilidade, que vai muito além da estrutura. Portanto, a mera existência de uma fase não centrosimétrica com um eixo polar é necessária, mas não é suficiente para identificar ferroelectricidade.

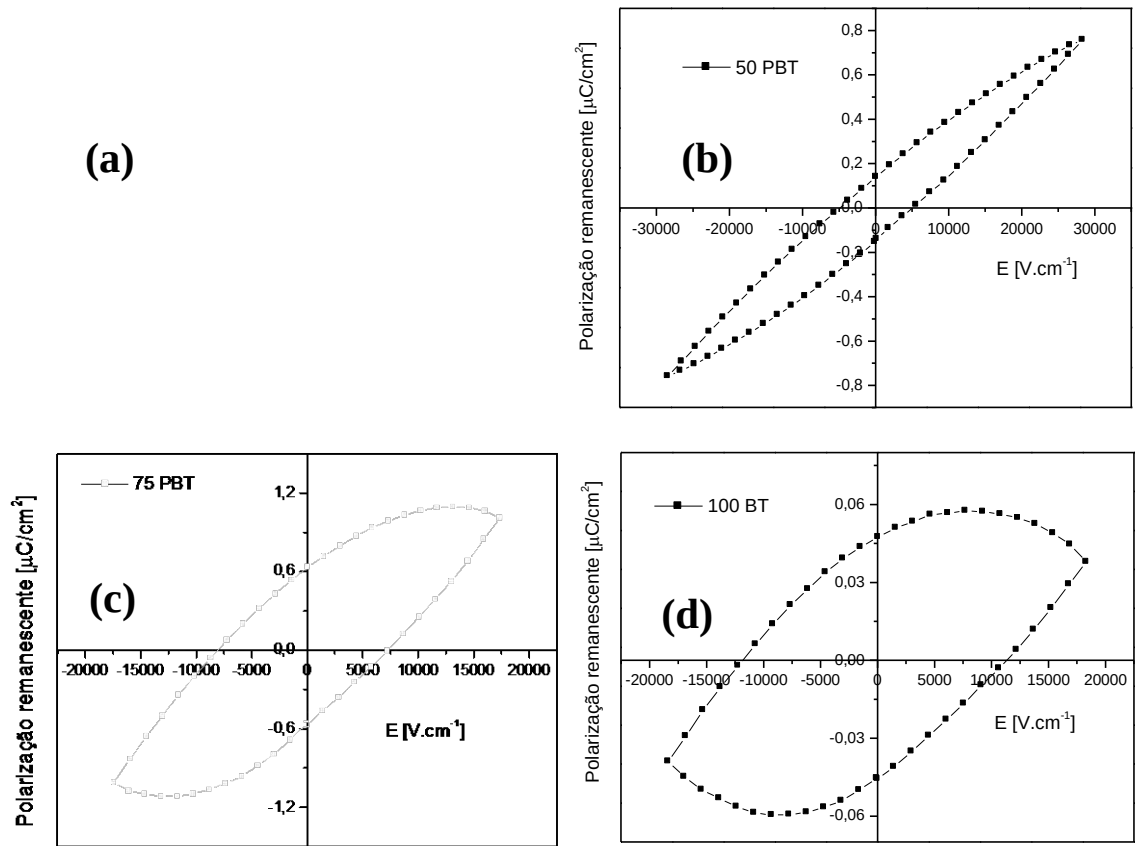


Figura 73- Curvas de histerese ferroelétrica das amostras (a) 25 PBT; (b) 50 PBT; (c) 75 PBT e (d) 100 BT sinterizados a 1100 °C/ 12 h

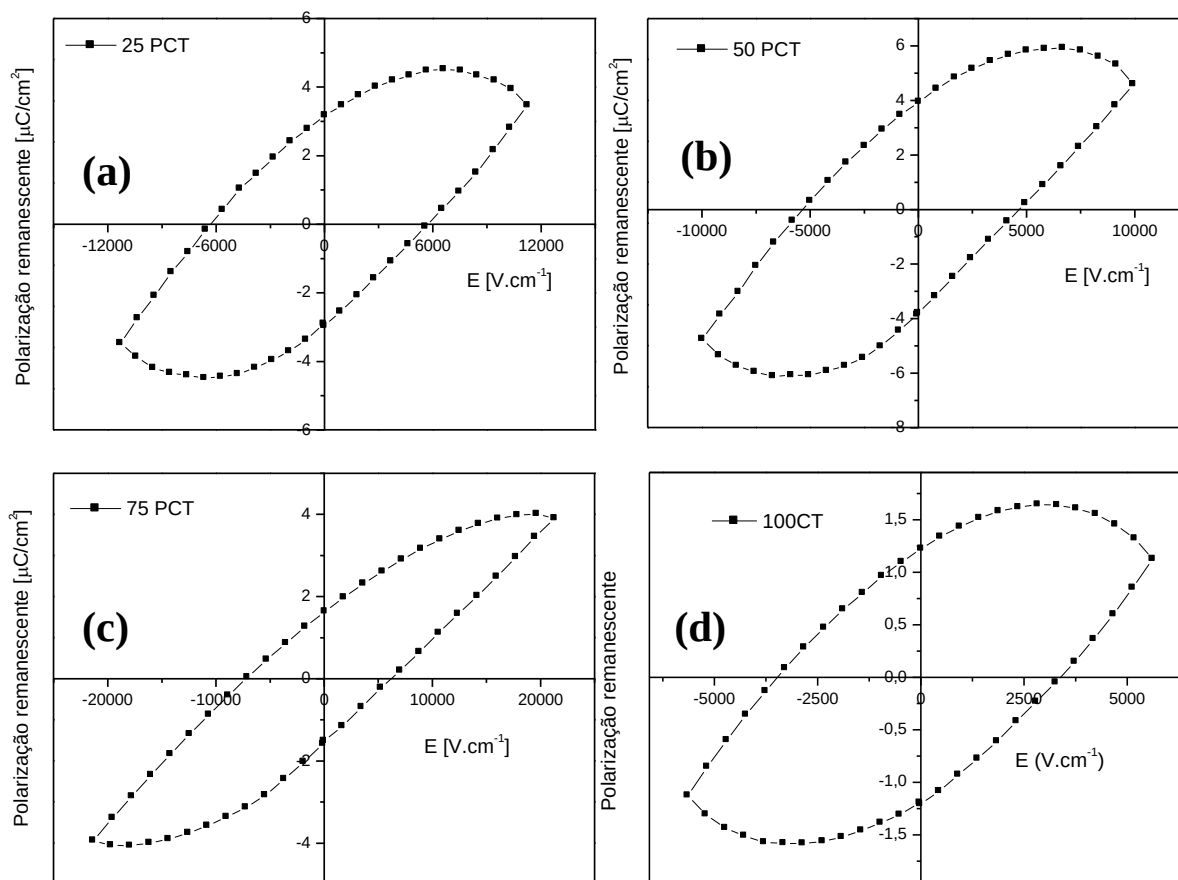


Figura 74- Curvas de histerese ferroelétrica das amostras (a) 25 PCT; (b) 50 PCT; (c) 75 PCT e (d) 100 BT sinterizados a 1100 °C/ 12 h

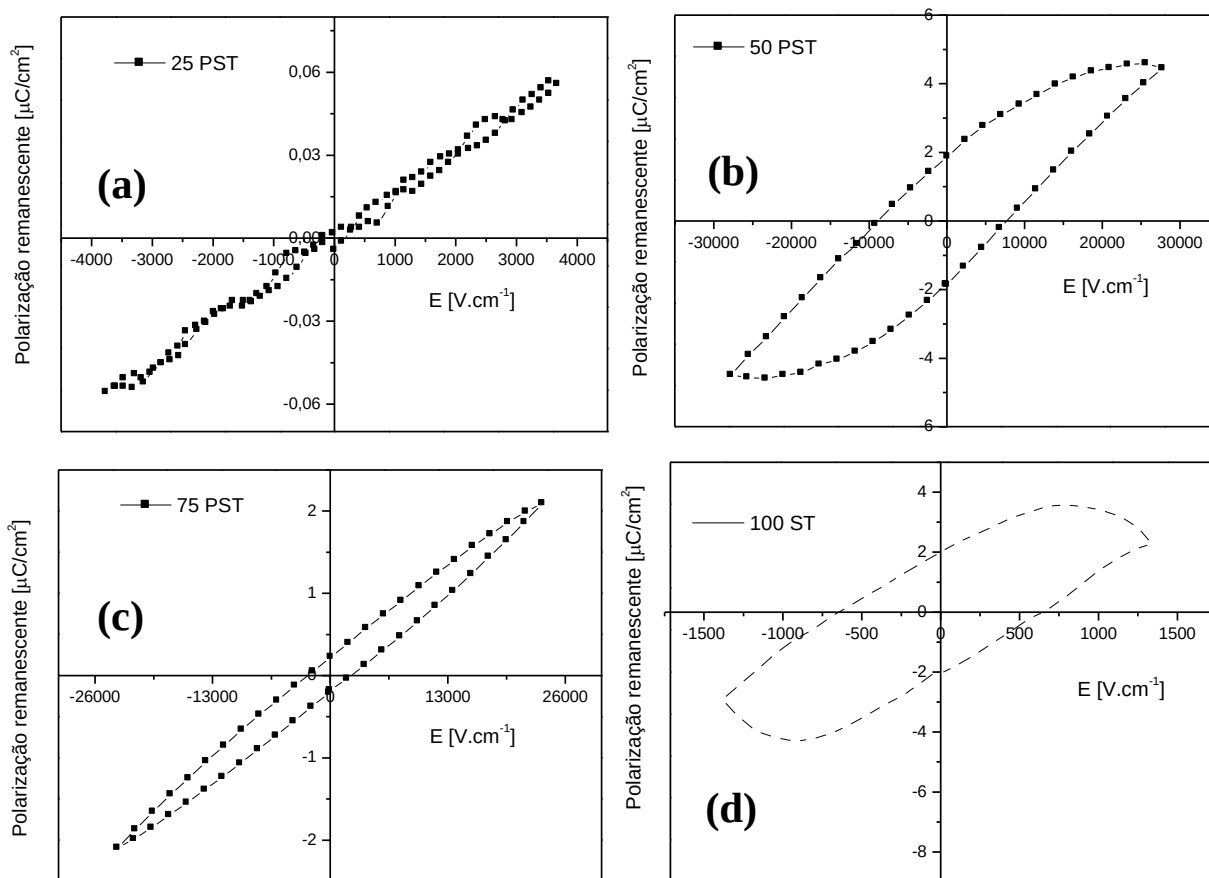


Figura 75- Curvas de histerese ferroelétrica das amostras (a) 25 PST; (b) 50 PST; (c) 75 PST e (d) 100 ST sinterizados a 1100 °C/ 12 h

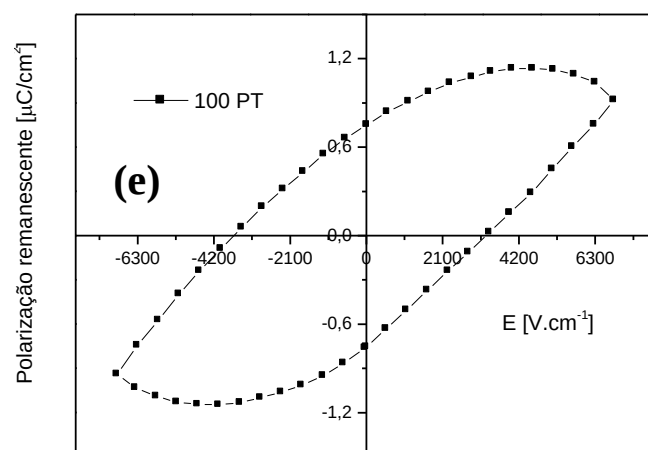


Figura 76- Curva de histerese ferroelétrica da amostra 100 PT a 1100 °C/12 h

Tabela V – Valores de P_r e E_c das amostras sinterizadas a 1100 °C/ 12h.

AMOSTRA	$P_r (\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	$E_c (\text{KV}.\text{cm}^{-1})$
100 PT	0,75	3,4
25PBT	0,4	3,3
50PBT	0,13	4,4
75PBT	0,6	7,1
100 BT	0,04	11,5
25PST	0,02	0,126
50PST	1,07	6,6
75PST	0,22	1,7
100 ST	3,02	0,5
25PCT	3,18	5,6
50PCT	3,98	4,5
75PCT	1,65	5,2
100 CT	1,22	3,4

4.7 Caracterização das cerâmicas por medidas de constante e perda dielétrica

As figuras 77 a 79 indicam o comportamento da perda dielétrica e da permissividade relativa em função da frequência para amostras sinterizadas a 1100 °C por 12 h.

As medidas de capacitância das diferentes composições foram obtidas em função da frequência e, sua posterior conversão em valores de constante dielétrica foi realizada. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

Na tabela VI encontram-se os valores de permissividade relativa (ϵ_r) e perda dielétrica ($\tan \delta$), medidas a frequências de 1 KHz – 13 MHz a temperatura ambiente.

A literatura relata que nos sistemas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ com variação de x , os valores das constantes variam entre 60 – 80, em frequências de 500 kHz, enquanto que a perda dielétrica é de 0,005. De acordo com o autor, esses valores diminuem drasticamente com a substituição do Bário pelo chumbo. Para o BT puro, a constante chega a 430 na frequência de 100 kHz, sendo que para os materiais substituídos com chumbo, esse valor cai para 30 – 80¹¹². Esse comportamento também é observado neste trabalho, onde o material puro, 100 BT, possui constante dielétrica bem maior que os 50 PBT e 75 PBT. Com o aumento de chumbo no sistema, a perda dielétrica também aumenta, porém ela é ainda maior no material puro.

No sistema PST, dados encontrados na literatura reportam constante dielétrica de 813 e perda de 0,01¹¹¹. Não há comentários de aumento ou diminuição desses valores com a variação composicional. Na tabela VI é possível observar que com o aumento do chumbo a perda dielétrica aumenta e a constante diminui, porém para o material puro possui um aumento drástico da perda dielétrica. Esse comportamento corrobora com as outras medidas, já que essas amostras são pouco densas e apresentam P_f muito baixa.

Nas amostras com cálcio, o comportamento não concorda com os dados encontrados na literatura³⁵ onde as composições com maior quantidade de cálcio apresentam menores perdas dielétricas. No nosso estudo, há uma variação de valores não linear, onde a 25 PCT possui alta perda dielétrica enquanto que esse valor diminui na 50 PCT e depois aumenta na amostra 75 PCT. Os valores de constante dielétrica seguem o comportamento inverso da perda. Os autores reportam valores entre 80-320 para uma frequência de 1 kHz. Neste estudo apenas a amostra 100 CT não se inclui nesta faixa. A amostra 100 PT por sua vez, possui valor próximo ao encontrado na literatura (180).

De uma forma geral, a adição de chumbo reduz a perda dielétrica. O comportamento da permissividade e perda dielétrica foi afetado pela sinterização inadequada, tendo em vista que as perdas encontradas aqui são bem maiores que as da literatura.

A baixa perda dielétrica medida na temperatura ambiente, assim como bons valores de constante dielétrica, indicam maior capacidade de armazenamento de dados visando aplicações em dispositivos que se baseiam em memórias FeRAMs, o que indica que deve-se melhorar o método de sinterização.

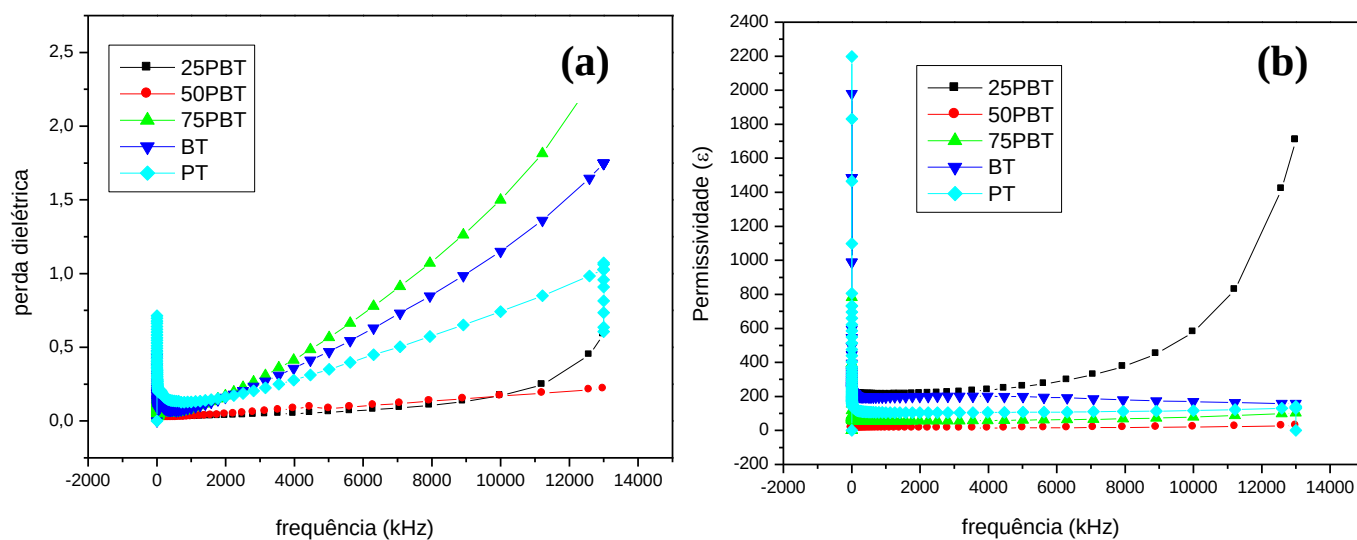


Figura 77- Medidas de (a) perda e (b) constante dielétrica para os sistemas PBT, sinterizados a 1100 °C por 12h.

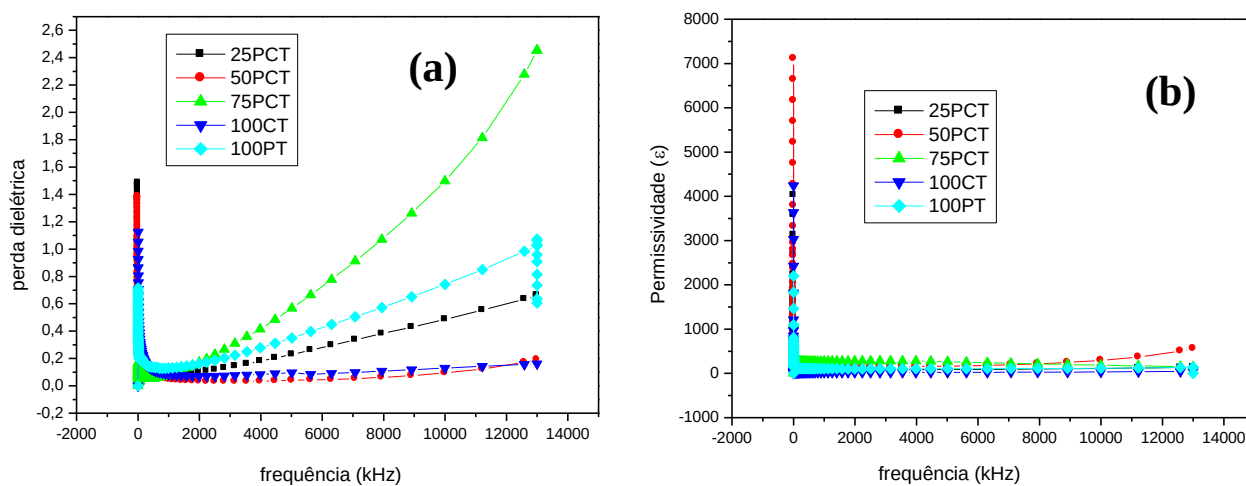


Figura 78- Medidas de (a) perda e (b) constante dielétrica para os sistemas PCT, sinterizados a 1100 °C por 12h.

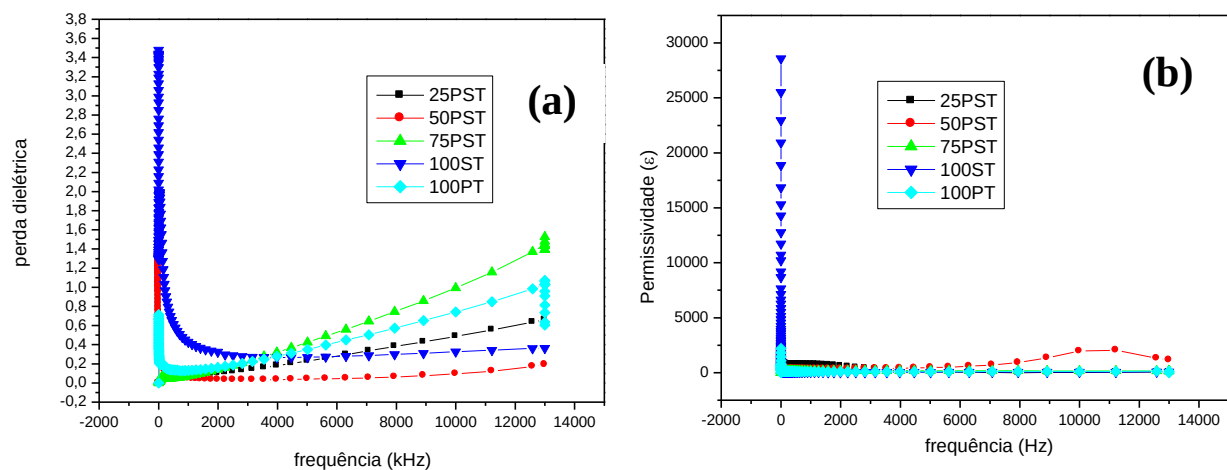


Figura 79- Medidas de (a) perda e (b) constante dielétrica para os sistemas PST, sinterizados a 1100 °C por 12h.

Tabela VI – Valores de perda e constantes dielétricas das amostras sinterizadas a 1100 °C/ 12h.

AMOSTRA	Frequência (kHz)	Perda dielétrica (tan δ)	Constante dielétrica (ϵ)
100 PT	1	0,01358	105
25PBT	500	0,0208	213
50PBT	500	0,0232	14
75PBT	500	0,0541	55
100 BT	500	0,07	197
25PST	100	0,2279	1071
50PST	100	0,2085	338
75PST	100	0,0538	185
100 ST	100	1,5531	75
25PCT	1	0,092	82
50PCT	1	0,0479	138
75PCT	1	0,0821	271
100 CT	1	0,0846	22

6. CONCLUSÕES

Como conclusão dos resultados obtidos durante todo o período de doutorado pode-se fazer as seguintes observações:

A síntese de pós de titanato de chumbo e bário, estrôncio e cálcio utilizando o método hidrotermal assistido por microondas, resulta em materiais nano e micrométricos, os quais podem ser obtidos na forma cristalina em temperaturas baixas (140 °) bem como curtos tempos de síntese.

A análise inicial por Difração de raios X revela a presença da fase secundária BaCO_3 , nos sistemas de PBT, que varia a proporção de acordo com o tempo de síntese, apresentando menor quantidade com 30 min de reação. Por sua vez, as amostras com sistema PST apresentam estrutura monofásica do tipo perovskita cúbica distorcida, enquanto que as amostras do sistema PCT apresentam duas fases estruturais, ortorrômbica e tetragonal de mesma composição. Dessa forma, o método de MH pode ser considerado um eficiente método de síntese de pós do tipo “perovskita”, nos quais, os grupos OH^- desempenham um papel fundamental na formação dos hidróxidos de bário, chumbo, cálcio, estrôncio e titânio. Sob a ação da radiação eletromagnética na região das microondas, estes hidróxidos são levados ao estado ativado da reação, fornecendo as condições necessárias à instantânea desidratação dos hidróxidos e resultando na rápida formação das fases. Este fato está principalmente relacionado à ação da radiação eletromagnética na região das microondas (2,45 GHz) sobre as moléculas polares do solvente (água) e as moléculas de água ora formadas na superfície dos hidróxidos via pontes de hidrogênio com os grupos OH^- em solução. Os efeitos relacionados à ação de microondas geram respostas estruturais, como transições de fase

a baixas temperaturas e presença de FL em um sistema cúbico, às quais não poderiam ocorrer através de um processo térmico convencional.

Além disso, diferentes morfologias nano e micrométricas, placas e cubos, foram identificadas para cada composto sintetizado, caracterizando que não somente a fase cristalina é alterada pela porcentagem do cátion alcalino terroso, mas também a forma do cristal é determinada por ele. As micrografias do sistema PBT indicam mecanismo de cristalização-dissolução-recristalização, enquanto que as amostras do sistema PCT indicam a existência de um processo de auto-organização de sub-partículas, originando uma nova partícula maior, chamada de mesocristal.

Todos os materiais sintetizados apresentam propriedades fotoluminescentes, apresentando emissões na região de diferentes comprimentos de onda, sugerindo que as amostras possuem propriedades estruturais que dependem do cátion adicionado. Dessa forma, a emissão pode ser atribuída à existência de vacâncias e oxigênio e/ ou distorções nos clusters $[\text{TiO}_6]$, bem como aos clusters complexos de $[\text{TiO}_5]$, $[\text{BaO}_{11}]$, $[\text{CaO}_{11}]$ e $[\text{SrO}_{11}]$, associados a vacâncias de oxigênio.

A caracterização dos materiais por intermédio das técnicas de difração de raios X, espectroscopias Raman, UV-vis e IV, microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo e fotoluminescência fornece informações importantes quanto a ordem/desordem dos sistemas a curto, médio e longo alcance, sendo esta a origem da propriedade FL.

Testes de aplicação dos três sistemas, como materiais ferroelétricos foram realizados, porém as amostras sofrem baixa densificação devido à volatilização do chumbo, no aquecimento em forno convencional, e não foram satisfatórios.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar mais detalhadamente a origem da fotoluminescência apresentada pelos titanatos de chumbo e estrôncio, cálcio e bário cristalinos, na forma de pós de tamanhos nanométricos, através de técnicas como EXAFS e EXANES e Microscopia eletrônica de Transmissão;

Realizar investigações baseadas em ambos cálculos teóricos e resultados experimentais para uma melhor entendimento da distribuição dos níveis intermediários de energia bem como fornecer informações das origens do band gap dentro da rede;

Realizar sinterização dos pós em um forno de microondas, com razões de aquecimento maiores, no sentido de evitar a voltatização do chumbo.

REFERÊNCIAS

- 1 ADAMIAN, R.; MEDINA, H. V.; WEISZ, J. **Novos materiais, tecnologia e aspectos econômicos**. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2008.
- 2 MEDINA, H. V.; NAVEIRO, R. Materiais avançados: novos produtos e novos processos na indústria automobilística. **Produção**, v. 8, n. 1, p. 29-44, 1998.
- 3 IFRAH, S. et al. Conventional hydrothermal process versus microwave-assisted hydrothermal synthesis of $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($x=0, 0.2$) perovskites used in ethane combustion. **Comptes Rendus Chimie**, v. 10, n. 12, p. 1216-1226, 2007.
- 4 KIM, H. S. et al. Proximity to a ferroelectric instability in $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ZrO}_3$. **Journal of Applied Physics**, v.108, n. 5, p. 54105/1-54105/5, 2010.
- 5 HWANG, U-Y.; PARK, H-S.; KOO, K-K. Behavior of barium acetate and titanium isopropoxide during the formation of crystalline barium titanate. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 43, p. 728-734, 2004.
- 6 NYUTU, E. K. et al. Effect of microwave frequency on hydrothermal synthesis of nanocrystalline tetragonal barium titanate. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 26, p. 9659-9667, 2008.
- 7 LI, X.; LUO, H. The growth and properties of relaxor-based ferroelectric single crystals. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 10, p. 2915-2928, 2010.
- 8 MATSUTANI, A. et al. Visualization of highly graded oxygen vacancy profiles in lead-zirconate-titanate by spectrally resolved cathodoluminescence spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 20, p. 202903/1-202903/3, 2009.
- 9 MOREIRA, M. L. et al. Structural and optical properties of CaTiO_3 perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: an experimental and theoretical insight. **Acta Materialia**, v. 57, n. 17, p. 5174-5185, 2009.
- 10 KOMARNENI, S. et al. Microwave-hydrothermal processing for synthesis of electroceramic powders. **Journal Materials Research**, v. 8, n. 12, p. 3176-3183, 1993.
- 11 KWOK, H. L. **Electronic materials**. [S. l.]: PWS Publishing, 2007.

- 12 MELO, D. S. **Pigmentos pretos a base de Cobaltitas de Lantânio**. 2007. 98 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.
- 13 SANTOS, L. F. **Perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, suportadas em alumina e zircônia, aplicadas à combustão do metano**. 2007. 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
- 14 SCZANCOSKI, J. C. et al. Structure and optical properties of $[\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_{2x/3}](\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ powders. **Solid State Sciences**, v. 12, p. 1160-1167, 2010.
- 15 WALZ, F.; BRABERS, J. H. V. J.; KRONMÜLLER, H. Magneto-electronic interactions in $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ perovskite. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 11, n. 45, p. 8901-8912, 1999.
- 16 PILANIA, G.; RAMPRASAD, R. Adsorption of atomic oxygen on cubic PbTiO_3 and LaMnO_3 (001) surfaces: a density functional theory study. **Surface Science**, v. 604, n. 21-22, p. 1889-1893, 2010.
- 17 MOREIRA, M. L. et al. Photoluminescence of barium titanate and barium zirconate in multilayer disordered thin films at room temperature. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 38, p. 8938-8942, 2008.
- 18 CAVALCANTE, L. S. et al. Intense visible photoluminescence in $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ thin films. **Applied Physics Letters**, v. 90, p. 011901/1-011901/2, 2007.
- 19 MARQUES, V. S. et al. Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of CaTiO_3 powders. **Solid State Sciences**, v. 10, p. 1056-1061, 2008.
- 20 GURGEL, M. F. C. et al. Photoluminescence of crystalline and disordered BTO:Mn powder: experimental and theoretical modeling. **Journal of Luminescence**, v. 126, p. 771-778, 2007.
- 21 ZHU, X. et al. Perovskite nanoparticles and nanowires: microwave–hydrothermal synthesis and structural characterization by high-resolution transmission electron microscopy. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 8, p. 2683-2689, 2008.

22 SILVA, P. R. N. Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 35-41, 2004.

23 KALINICHEV, A. G. et al. Elastic properties of tetragonal PbTiO_3 single crystals by Brillouin scattering. **Journal of Materials Research**, v. 12, n. 10, p. 2623-2627, 1997.

24 SELBACH, S. M. et al. Decomposition and crystallization of a sol-gel derived PbTiO_3 precursor. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 8, p. 2649-2652, 2007.

25 LEMOS, F. C. D. et al. Thermal behavior of rare earth modified PbTiO_3 . **Cerâmica**, v. 51, n. 319, p. 252-258, 2005.

26 CHU, S-Y.; CHEN, C-H. Doping effects on the piezoelectric properties of low temperature sintered PbTiO_3 -based ceramics for piezoelectric transformer applications. **Journal of Materials Science Letters**, v. 20, n. 7, p. 615-617, 2001.

27 DENG, Y.; CUI, Y. C-W.; YE, H-H. Hydrothermal synthesis and dielectric properties of lead titanate ceramic. **International Journal of Modern Physics B**, v. 20, n. 25-27, p. 4673-4678, 2006.

28 LIU, Y-F. et al. Synthesis and growth mechanism of donut-like lead titanate particles by hydrothermal method. **Powder Technology**, v. 198, n. 1, p. 1-5, 2010.

29 VELCHURI, R. et al. Solid state metathesis synthesis of BaTiO_3 , PbTiO_3 , $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ and $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. **Ceramics International**, v. 36, n. 4, p. 1485-1489, 2010.

30 CHENG, H. et al. Hydrothermal synthesis of acicular lead titanate fine powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 5, p. 1123-1128, 1992.

31 HU, Y. et al. Preparation of PbTiO_3 nanoceramics based on hydrothermal nanopowders and characterization of their electrical properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 121, p. 10-13, 2010.

32 RØRVIK, P. M.; GRANDE, T.; EINARSRUD, M-A. Hierarchical PbTiO_3 nanostructures grown on SrTiO_3 substrates. **Crystal Growth & Design**, v. 9, n. 4, p. 1979-1984, 2009.

33 ZHU, X. et al. Microwave-hydrothermal synthesis and structural characterization of PX-phase single-crystalline PbTiO_3 nanowires by electron microscopy. **Materials Letters**, v. 64, n. 3, p. 479-482, 2010.

34 MOON, J. et al. Low temperature synthesis of lead titanate by a hydrothermal method. **Journal of Materials Research**, v. 12, n. 1, p. 189-197, 1997.

35 KUMAR, S. N.; KUMAR, P. Study of structural, dielectric and pyroelectric properties of modified PT system. **Physica B**, v. 405, p. 2869-2873, 2010.

36 VANETSEV, A. S.; TRETYAKOV, Y. D. Microwave-assisted synthesis of individual and multicomponent oxides. **Russian Chemical Reviews**, v. 76, n. 5, p. 397-413, 2007.

37 BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. **Nanoscale**, v. 2, p. 1358-1374, 2010.

38 STRAUSS, C. R.; TRAINOR, R. W. Invited review - developments in microwave-assisted organic-chemistry. **Australian Journal of Chemistry**, v. 48, n. 10, p. 1665-1692, 1995.

39 CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 9, p. 93893-3946, 2004.

40 THOGTEM, T. P.; THOGTEM, S. Sonochemical synthesis of MMoO_4 (M = Ca, Sr and Ba) nanocrystals. **Journal of Ceramics Processing Research**, v. 9, n. 2, p. 189-191, 2008.

41 BENEDUCI, A. Which is the effective time scale of the fast Debye relaxation process in water? **Journal of Molecular Liquids**, v. 138, n. 1-3, p. 55-60, 2008.

42 KOMARNENI, S.; BRUNO, M.; MARIANI, E. Synthesis of ZnO with and without microwaves. **Materials Research Bulletin**, v. 35, n. 11, p. 1843-1847, 2000.

43 KHOLLAN, Y. B. et al. Microwave hydrothermal preparation of submicron-sized spherical magnetite (Fe_3O_4) powders. **Materials Letters**, v. 56, n. 4, p. 571-577, 2002.

44 LUCENA, P. R. et al. Photoluminescence in disordered materials. **Cerâmica**, v. 50, n. 314, p. 138-144, 2004.

45 BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. New York: Springer-Verlag, 1994.

46 SILVA, I. F. **Espectroscopia de fotoluminescência. IE 607 A – medidas de caracterização e análise de materiais**. Disponível em: <<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/Pl.PDF>>. Acesso em: 20 ago. 2007.

47 CAVALCANTE, L. S. et al. Intense blue and green photoluminescence emissions at room temperature in barium zirconate powders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 471, p. 253-258, 2009.

48 LONGO, V. et al. Strong violet-blue light photoluminescence emission at room temperature in SrZrO_3 : joint experimental and theoretical study. **Acta Materialia**, v. 56, n. 10, p. 2191-2202, 2008.

49 MOREIRA, M. L. et al. Hydrothermal microwave: a new route to obtain photoluminescent crystalline BaTiO_3 nanoparticles. **Chemistry Materials**, v. 20, n. 16, p. 5381-5387, 2008.

50 FIGUEIREDO, A. T. **Influência da ordem-desordem estrutural na fotoluminescência do $\text{CaTiO}_3\text{:Sm}$** . 2007. 101 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

51 PIZANI, P. S. et al. Photoluminescence of disordered ABO_3 perovskites. **Applied Physics Letters**, v. 77, p. 824-826, 2000.

52 ZHANG, W. F. et al. Roles of defects and grain sizes in photoluminescence of nanocrystalline SrTiO_3 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 11, n. 29, p. 5655-5660, 1999.

53 FIGUEIREDO, A. T. et al. Correlation among order-disorder, electronic levels, and photoluminescence in amorphous CT:Sm . **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 12, p. 2904-2911, 2006.

54 CHAVES, A. C. et al. Photoluminescence in disordered Zn_2TiO_4 . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, n. 4, p. 985-992, 2006.

- 55 LEITE, E. R. et al. An investigation of metal oxides which are photoluminescent at room temperature. **Journal of Molecular Structure: Theochem**, v. 668, n. 2-3, p. 87-91, 2004.
- 56 SAFARI, A.; PANDA, R. K.; JANAS, V. F. **Ferroelectric ceramics**: processing, properties & applications. Disponível em: <www.rci.rutgers.edu/~ecerg/projects/ferroelectric.html>. Acesso em: 20 ago. 2007.
- 57 KINGERY, D. W. et al. **Physical Ceramics**: principles for ceramic science and engineering. New York: John Wiley & Sons, 1997.
- 58 CHENG, J. et al. Dielectric and magnetic enhancements in BiFeO₃-PbTiO₃ solid solutions with La doping. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 12, p. 122911/1-122911/3, 2006.
- 59 LÁZARO, S. R. et al. Structural and electronic properties of PbTiO₃: density functional theory applied to periodic models. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 10-18, 2005.
- 60 LEITE, E. R. et al. Direct amorphous-to-cubic perovskite phase transformation for lead titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 6, p. 1539-1541, 2000.
- 61 PONTES, F. M. et al. Very large dielectric constant of highly oriented Pb_{1-x}Ba_xTiO₃ thin films prepared by chemical deposition. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 2, p. 248-250, 2004.
- 62 PONTES, F. M. et al. Study of phase transition in (Pb,Ba)TiO₃ thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 1, p. 014107/1-014107/6, 2008.
- 63 BOLAND, S. W. et al. Low-temperature crystallization of sol-gel processed Pb_{0.5}Ba_{0.5}TiO₃: powders and oriented thin films. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 7, p. 1388-1391, 2004.
- 64 YANG, W-D.; HAILE, S. M. Influences of water content on synthesis of (Pb_{0.5},Ba_{0.5})TiO₃ materials using acetylacetone as chelating agent in a sol-gel process. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 15, p. 3203-3210, 2006.

- 65 NAOYAMA, T. et al. Preparation of (Pb,Ba)TiO₃ and BaTiO₃ ferroelectric thin films at low temperatures less than 210 degree by sol-gel-hydrothermal treatment. **Ferroelectrics**, v. 335, p. 169-179, 2006.
- 66 GIRIDHARAN, N. V.; JAYAVEL, R. Fabrication of ferroelectric (Pb,Ba)TiO₃ thin films by sol-gel technique and their characterization. **Materials Letters**, v. 52, n. 1-2, p. 57-61, 2002.
- 67 SCHAFER, P.; WASER, R. MOCVD of perovskite thin films using an aerosol-assisted liquid delivery system. **Advanced Materials for Optics and Electronics**, v. 10, n. 3-5, p. 169-175, 2000.
- 68 WU, M. M.; LI, L.; XU, R. R. Hydrothermal synthesis of (Pb,Ba)TiO₃. **Acta Chimica Sinica**, v. 54, n. 12, p. 1181-1185, 1996.
- 69 LEE, C. T.; ZHANG, M. S.; YIN, Z. Doping effects of structural transformation and soft mode in Ba_xPb_{1-x}TiO₃ nanoparticles. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 8, p. 2675-2679, 2008.
- 70 KATIYAR, R. S.; MENG, J. F.; RAI, B. K. Effect of grain size and Pb dopant on luminescence in BaTiO₃. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 15, n. 6, p. 2945-2948, 1997.
- 71 MENG, J. F.; KATIYAR, R. S.; ZOU, G. T. Grain size effect on ferroelectric phase transition in Pb_{1-x}Ba_xTiO₃ ceramics. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 59, n. 6-7, p. 1161-1167, 1998.
- 72 LEAL, S. H. et al. Structural and morphological characteristics of (Pb_{1-x}Sr_x)TiO₃ powders obtained by polymeric precursor method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 53, n. 1, p. 21-29, 2010.
- 73 LEAL, S. H. et al. Structural transition on Pb_{1-x}Sr_xTiO₃ produced by chemical method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 475, n. 1-2, p. 940-945, 2009.
- 74 MENG, J. F. et al. Temperature-induced phase-transition and morphotropic phase boundary in the nanocrystalline Pb_{1-x}Sr_xTiO₃ System. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 6, n. 32, p. 6549-6556, 1994.
- 75 XING, X. et al. Solid solution Pb_{1-x}Sr_xTiO₃ and its thermal expansion. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 360, n. 1-2, p. 286-289, 2003.

- 76 HOU, C. S.; CHOU, C. C. Fatigue properties and microstructural evolution of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ceramics. **Ferroelectrics**, v. 231, n. 1-4, p. 613-618, 1999.
- 77 SUMANG, R.; BONGKARN, T. Effect of sintering temperature on the crystal structure, microstructure and phase transition of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ ceramics. **Functional Materials Letters**, v. 2, n. 4, p. 193-197, 2009.
- 78 KANO, J. et al. Pure lead nanoparticles with stable metallic surfaces, on perovskite lead strontium titanate particles. **Nanotechnology**, v. 20, n. 29, p. 295704/1-295704/4, 2009.
- 79 JIANG, Y. P. et al. Dielectric and pyroelectric properties of $(\text{Pb}_{0.50}\text{Sr}_{0.50})\text{TiO}_3$ ceramics. **Chinese Physics Letters**, v. 25, n. 8, p. 3044-3047, 2008.
- 80 KUO, S-Y.; LI, C-T.; HSIEH, W-F. Lattice dynamics of perovskite $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$. **Physical Review B**, v. 69, p. 184104/1-184104/6, 2004.
- 81 CHANDRA, A.; PANDEY, D. Evolution of crystallographic phases in the system $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$: a Rietveld study. **Journal of Materials Research**, v. 18, n. 2, p. 407-414, 2003.
- 82 CHANDRA, A. et al. Phase transition in disordered ferroelectric ceramic $\text{Pb}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{TiO}_3$ under pressure. **Applied Physics Letters**, v. 90, p. 142903/1-142903/3, 2007.
- 83 RANJAN, R. et al. Room temperature, crystal structure and relaxor ferroelectric behaviour of $\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{TiO}_3$. **Applied Physics Letters**, v. 70, n. 24, p. 3221-3223, 1997.
- 84 LÁZARO, S. R. et al. $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ solid solution ($x=0.0, 0.25, 0.50$ and 0.75): a theoretical and experimental approach. **Physical Review B**, v. 75, p. 144111/1-144111/9, 2007.
- 85 GANESH, R.; GOO, E. Dielectric and ordering behavior in $\text{Pb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 3, p. 653-662, 1997.
- 86 CHOU, C-C. et. al. Microstructural characteristics of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ materials. **Materials Chemistry and Physics**, v. 79, p. 191-194, 2003.

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

88 AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 84-88, 2004.

89 PARRA, R. et al. Reaction pathway to the synthesis of anatase via the chemical modification of titanium isopropoxide with acetic acid. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 1, p. 143-150, 2008.

90 CHENG, H.; MA, J.; ZHAO, Z. Hydrothermal synthesis of PbO-TiO₂ solid solution. **Chemistry of Materials**, v. 6, n. 7, p. 1033-1040, 1994.

91 LENCKA, M. M.; RIMAN, R. E. Thermodynamic modeling of hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Chemistry of Materials**, v. 5, n. 1, p. 61-70, 1993.

92 SUN, W. A. et al. Microwave-hydrothermal synthesis of tetragonal BaTiO₃ under various conditions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 97, n. 2-3, p. 481-487, 2006.

93 LEE, S. K. et al. Effects of KOH/BaTi and Ba/Ti ratios on synthesis of BaTiO₃ powder by coprecipitation/hydrothermal reaction. **Materials Chemistry and Physics**, v. 82, n. 3, p. 742-749, 2003.

94 MATSUI, K. et al. Rapid synthesis of BaTiO₃ nanoparticles in supercritical water by continuous hydrothermal flow reaction system. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, n. 10, p. 2584-2589, 2008.

95 MAXIM, F. et al. Hydrothermal synthesis and crystal growth studies of BaTiO₃ using Ti nanotube precursors. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 9, p. 3309-3315, 2008.

96 ISOMAA, B.; REUTER, J.; DJUPSUND, B. M. The subacute and chronic toxicity of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), a cationic surfactant, in the rat. **Archives of Toxicology**, v. 35, p. 91-96, 1976.

97 MARIANI, L. et al. The use of a test battery in marine ecotoxicology: the acute toxicity of sodium dodecyl sulfate. **Environmental Toxicology**, v. 21, n. 4, p. 373-379, 2006.

98 SOUSA, A. D. **Materiais mesoporosos ordenados aplicados como sistemas para liberação controlada de drogas**. 2006. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Comissão Nacional de Energia Nuclear, Belo Horizonte, 2006.

99 SANTOS, D. M. P. de O. **Cristais líquidos termotrópicos calamíticos contendo o heterociclo [1,2,3]-triazol 1,4-dissubstituído**. 2006. 90 f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

100 PATIL, S. K. et al. Fourier transform infrared analysis of hydroxyl content of hydrothermally processed heteroepitaxial barium titanate films. **Journal of Materials Research**, v. 20, n. 12, p. 3312-3319, 2005.

101 LUO, Z. et al. Synthesis of BaMoO nestlike nanostructures under a new growth mechanism. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 7, p. 2275-2281, 2008.

102 CHEN, X. L.; FAN, H. Q.; LIU, L. J. Synthesis and crystallization behavior of lead titanate from oxide precursors by a hydrothermal route. **Journal of Crystal Growth**, v. 284, n. 3-4, p. 434-439, 2005.

103 SHIRATORI, Y. et al. Raman scattering studies on nanocrystalline BaTiO₃. Part I- isolated particles and aggregates. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, p. 1288-1299, 2007.

104 BRITO, S. L. M. **Síntese, caracterização e modificação superficial de nano partículas de titanato de bário produzidas pelo método Pechini**. 2009. 158 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Metalúrgica e Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

105 GU, H. et al. Characterization of single-crystalline PbTiO₃ nanowire growth via surfactant-free hydrothermal method. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 024319/1-024319/7, 2007.

106 MOREIRA, M. L. **Titanatos de alcalinos terrosos: a ordem associada à desordem**. 2010. 113 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

107 CALOS, N. et al. Structural and raman analyses of the $(A_{1-x}Pb_x)TiO_3$ ($A = Ca, Sr, Ba$) perovskites. **Journal of Materials Science**, v. 30, p. 4930-4935, 1995.

108 MENG, J. et al. Temperature-induced phase transition and morphotropic phase boundary in the nanocrystalline $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ system. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 6, p. 6549-6556, 1994.

109 HUANG, L. et al. Barium titanate nanocrystals and nanocrystal thin films: Synthesis, ferroelectricity, and dielectric properties. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 034316, p. 034316/1- 034316/10, 2006.

110 NIEDERBERGER M.; COLFEN, H. Oriented attachment and mesocrystals: Non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, p. 3271–3287, 2006.

111 YAN-PING, J. et al. Dielectric and pyroelectric properties of $(Pb_{0.50}Sr_{0.50})TiO_3$ ceramics. **Chinese Physics Letters**, v. 25, n. 8, p. 3044-3047, 2008.

112 YANG, L. et al. Low-temperature synthesis and characterization of quantum dots. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 463, p. 92-95, 2008.