UNIVERSIDADE ESTADUAL "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

Estudo Teórico – Experimental do Titanato de Cálcio – $CaTiO_3$

Sérgio Ricardo de Lázaro

Dissertação submetida ao Instituto de Química da UNESP, como parte dos requisitos necessários apresentados à obtenção do grau de Mestre em Química.

Área de Concentração: Físico-Química

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Elson Longo (orientador) – Instituto de Química – UNESP / Araraquara

Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro – Instituto de Química – UNESP / Araraquara

Prof. Dr. Júlio Ricardo Sambrano – Instituto de Química – UNESP / Bauru

DADOS CURRICULARES
SÉRGIO RICARDO DE LÁZARO

1. DADOS PESSOAIS

1.1.Nascimento: 18 de Fevereiro de 1977
1.2.Nacionalidade: Brasileira
1.3.Naturalidade: Piracicaba
1.4.Estado civil: Solteiro
1.5.Filiação: Pai: Nelson de Lazaro
Mãe: Maria Cecília Scudeler de Lazaro
1.6.Profissão: Químico
1.7.Documento de Identidade: 28032815-1
1.8.Cadastro de Pessoa Física (CIC): 261289478-08
1.9.Endereço:
1.10. Endereço Profissional: Rua Francisco Degni, s/n
Bairro Quitandinha – Araraquara
Cep: 14800-900 Tel.: (0xx16) 201-6600

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 Licenciado em Química, Curso de licenciatura química, concluído em dezembro de 2000 na Universidade Federal de São Carlos.

3. TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

3.1 EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS

S. R. de Lazaro; et al. *The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in $CaTiO_3$.* **Materials Chemistry and Physics**, 9523 (2002). p. 1-7

3.2 EM CONGRESSOS NACIONAIS

LAZARO, S. R; ZAMPIERI, M.; LEITE, E. R.; FERREIRA, A. G.; LONGO, E. Caracterização Teórico – Experimental da complexação do Ácido Cítrico pelo íon Ti(IV). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14, 2000, São Pedro, SP. Resumo: O método Pechinni está sendo largamente usado para obtenção de compostos cerâmicos..., São Pedro: Departamento de Engenharia de Materiais, 2000. p. 17701

“Todos os homens morrem, mas,
não são todos os homens que vivem”.

RESUMO

A presente dissertação baseou-se tanto em abordagens experimentais quanto teóricas no estudo da síntese e caracterização do titanato de cálcio – $CaTiO_3$.

Utilizou-se uma variação do método dos Precursores Poliméricos, o qual é baseado na quelação de cátions formadores (Ti e Nb) e modificadores (Ca, Sr e Pb) de rede, para obtenção do titanatos em geral. A partir dessas soluções obteve-se seus respectivos espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13, os quais foram relacionados com cálculos mecânicos quânticos para proposição das geometrias moleculares, tendo por objetivo esclarecer as estruturas e interações dos complexos formados no processo. Com esse estudo observou-se a propriedade de memória química intrínseca ao método utilizado.

Com a calcinação das soluções precursoras estudaram-se as fases amorfa e cristalina do titanato de cálcio. Utilizaram-se as técnicas de difração de raios-X e espectroscopia de UV-visível por refletância, para investigação do "gap" do material. Com a descoberta da propriedade fotoluminescente da fase amorfa do material à temperatura ambiente, até então desconhecida, foram realizados cálculos mecânicos quânticos. Tais cálculos auxiliaram na explicação do fenômeno por meio da distribuição dos níveis energéticos do material.

Essa metodologia de relação entre os resultados experimentais e teóricos demonstrou-se muito rica, tanto pela diversificação quanto pela quantidade de informações.

Abstract

The present M.Sc. thesis was base don both experimental and theoretical approaches for study of the synthesis and characterization of calcium titanate – $CaTiO_3$.

It was used a variation of the Polymeric Precursor Method, that is based on the chelation of both network former (Ti, Nb) and network modifier cations, in order to obtain titanates in general. The solutions therefore prepared had their Carbon 13 NMR spectra obtained. These spectra, together with quantum mechanic calculations supported the proposition of the molecular geometries, with the goal of making clear the structures and interactions of the complexes formed in the process. In this study it was noticed that the chemical memory is intrinsic to this method.

The amorphous and crystalline phases of calcium titanate, formed upon the heat treatment of the precursor citrates were studied. The technique of X-ray diffraction was used to phase determination and UV-visible reflectance spectroscopy was employed, in order to investigate the band gap of the material. The recent discovery of room temperature photoluminescence in the amorphous phase of this material encouraged the accomplishment of quantum mechanic calculations. These calculations helped to explain the phenomenon by means of the distribution of the energy levels of the material.

Our methodology of interconnection between the experimental and theoretical results was shown to be very fruitful, in terms of both diversification and amount of information.

Agradecimentos

Meus primeiros agradecimentos à minha família e a minha namorada Aline que me apoiaram em todas as fases desta caminhada e pelo interesse no trabalho.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Élson Longo pela paciência e discussões que trouxeram luz e entendimento nas horas mais difíceis.

Ao grupo de teoria, Fabrício, Davidson e Emerson (chuck), pela troca de idéias, informações e grandes momentos de alegria.

A todos do laboratório de cerâmica do Liec, Mário (lemão), Cristiano, Cris Vila (fashion), Presley, Adeilton, Marcelo Orlandi, Marcelo Zampieri e Humberto, que cooperaram para que este trabalho chegasse ao seu final. Pelas horas de descontração e até mesmo de discussão.

Aos integrantes da república tnT, Fernanda (fepa), Gustavo (dino), Ricardo (Jundiaí) e B3 (Luis) ao apoio e inúmeras discussões e cervejas.

Aos amigos que me acompanharam durante uma das melhores partes da minha vida e que hoje estão longe, porém, não foram esquecidos, Tolotti, Evandro (japa), Gerisbelo (Carlos), Ademar (capivara), Maycon, Virgulino. As amigas que sempre me ajudaram Tânia, Renata, Cristina, Miriam, Simone e as que estão longe. Ao Jocemar pela amizade e ajuda sempre que necessária.

Aos que não foram citados explicitamente, mas, não esquecidos. Aos companheiros do futebol (Jardel, Luizão, Função, etc), vôlei (Mário - véio, Rafa), reuniões na lanchonete do Jocemar e nas festas.

E a Capes ao apoio financeiro concedido.

ÍNDICE

Resumo	iv
Abstract	v
Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xi
Capítulo 1: Introdução	1
Capítulo 2: Metodologia	10
Capítulo 3: Discussão e resultados	17
Capítulo 4: Conclusões	44
Perspectivas futuras	45
Referências Bibliográficas	46

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Estrutura tipo perovskita do titanato de bário 1

Figura 1.2: Estrutura atômica para sólidos cristalino e amorfo 5

Figura 1.3: Esquema de absorção e emissão de fóton pelo elétron 7

Figura 2.1: Representação esquemática das reações envolvidas no método Pechinni 11

Figura 2.2: Representação esquemática do difratômetro Siemmens D5000 12

Figura 2.3: Moléculas precursoras 13

Figura 2.4: Clusters do titanato de cálcio 13

Figura 2.5: Clusters das moléculas citrato de Ti e Sr e citrato de Ti e Pb 14

Figura 2.6: Estruturas do citrato de Nb 15

Figura 2.7: Cluster do citrato de Nb e Mg 15

Figura 2.8: Cluster do citrato de Nb e Pb 15

Figura 2.9: Cluster precursor do PMN 16

Figura 3.1: Curva dilatométrica do $CaTiO_3$ na fase cristalina 17

Figura 3.2: Curva corrente (I) x potencial (E) 18

Figura 3.3: Metodologia de análise do UV-visível por reflexão 19

Figura 3.4: Difratograma de raios-X para o $CaTiO_3$ cristalino a 600°C 20

Figura 3.5: Espectros de $RMN^{13}C$ 21

Figura 3.6: Estruturas para comparação e identificação de carbonos via RMN 23

Figura 3.7: Estrutura otimizada para o citrato de Ti 25

Figura 3.8: Estrutura otimizada para o citrato de Ti e Ca 27

Figura 3.9: Estruturas e modificações propostas para o estudo da memória química 28

Figura 3.10: Estruturas e modificações propostas para o estudo da memória química 29

Figura 3.11: Evolução das energias das estruturas propostas para estudo da memória química 30

Figura 3.12: Cluster do citrato de Ti e Pb 32

Figura 3.13: Cluster citrato de Ti e Sr 32

Figura 3.14: Simetria e distribuição das energias dos orbitais d do Ti no cluster citrato de Ti e Pb 34

Figura 3.15: Simetria e distribuição de energia dos orbitais d do Ti no cluster citrato de Ti e Sr 35

Figura 3.16: Fotoluminescência 36

Figura 3.17: Estrutura e análise para o titanato de cálcio 37

Figura 3.18: Densidade de estado (DOS) para o $CaTiO_3$ cristalino e amorfo 38

Figura 3.19: Simetria e distribuição de níveis energéticos dos orbitais d do átomo de Ti 39

Figura 3.20: Orbitais s e d do sítio de Nb 40

Figura 3.21: Cluster citrato de Nb e Pb destacam-se as carboxilas disponíveis para reagir com o íon magnésio 41

Figura 3.22: Cluster citrato de Nb e Pb destacam-se as carboxilas disponíveis para reagir com o íon magnésio 42

Figura 3.23: Cluster precursor de PMN 43

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Valores de *gap* para $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ e $PbTiO_3$ experimental e teórico na fase cristalina 19

Tabela 3.2: Valores de carga atômica para os carbonos referentes ao ácido cítrico 23

Tabela 3.3: Valores de carga atômica para os carbonos referentes ao citrato de Ti 24

Tabela 3.4: Valores de carga atômica para os carbonos referentes ao citrato Ti e Ca 24

Tabela 3.5: Energias dos orbitais d do Ti no citrato de Ti 25

Tabela 3.6: Distâncias do Ti aos O's na molécula de citrato de Ti 26

Tabela 3.7: Valores de ligação do metal aos oxigênios no citrato de Ti e Ca 27

Tabela 3.8: Valores de carga do citrato de Ti e citrato de Ti e Ca 28

Tabela 3.9: Variações energéticas das estruturas propostas para o estudo da memória química. 29

Tabela 3.10: Distâncias e diedro para o citrato de Ti e Pb 31

Tabela 3.11: Distâncias e diedro para o citrato de Ti e Sr 31

Tabela 3.12: Cargas nbo para todos os átomos da molécula citrato de Ti e Pb 33

Tabela 3.13: Cargas nbo para todos os átomos da molécula citrato de Ti e Sr 33

Tabela 3.14: Valores da distância de ligação no $CaTiO_3$ cristalino 38

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

As cerâmicas ferroelétricas são materiais possuem propriedade de polarização permanente e espontânea, isto é, polarização sem aplicação de campo elétrico externo. Tal comportamento estabelece uma relação não linear com o campo elétrico aplicado, dando origem a uma curva típica, conhecida como histerese ferroelétrica.

A ferroeletricidade possui temperatura de transição, modificação de estrutura, na qual há perda da propriedade de dipolo permanente. Essa temperatura é conhecida como temperatura de Curie.

A origem do dipolo permanente pode ser entendida analisando a estrutura mais freqüente do material, como por exemplo, o $BaTiO_3$ (Fig. 1.1).

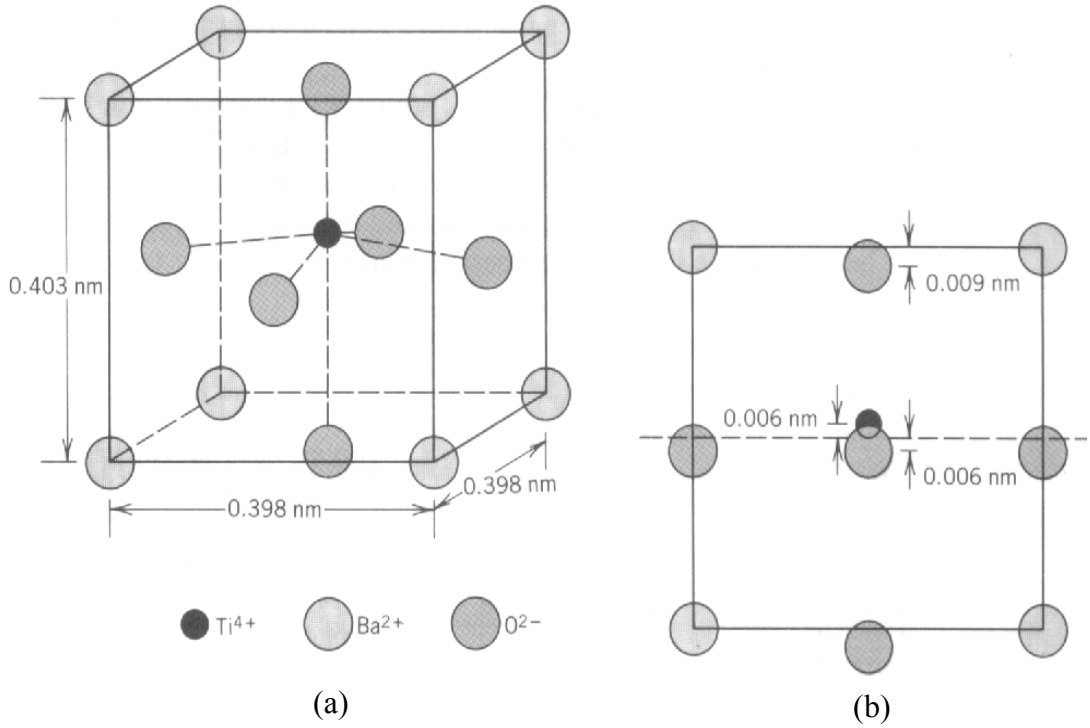


Figura 1.1: Estrutura tipo perovskita do titanato de bário. (a) visão tridimensional; (b) visão bidimensional. [1]

A polarização espontânea é conseqüência da posição dos íons no retículo cristalino [1]. Os íons Ba^{2+} estão localizados nos vértices da cela unitária, que apresenta simetria tetragonal (Figura 1.1.a). O momento dipolar resulta do deslocamento relativo dos íons O^{2-} e Ti^{4+} de suas posições simétricas, como indicado na Figura 1.1b. Observa-se nesta figura que os íons O^{2-} são localizados próximos, mas ligeiramente abaixo, dos

centros de cada uma das seis faces, enquanto que os íons Ti^{4+} estão ligeiramente deslocados para cima do centro da célula unitária, arranjo este que dá origem a um momento dipolar permanente. Todavia, quando o titanato de bário é aquecido acima de sua temperatura de Curie ferroelétrica (120^{o}C), a célula unitária torna-se cúbica e todos os íons assumem posições simétricas. O material tem agora estrutura de perovskita e o comportamento ferroelétrico desaparece.

A polarização dos materiais ferroelétricos é sensível a, ou influenciada pelos fatores abaixo:

- temperatura (*efeito piroelétrico*, que consiste na variação da polarização do material quando a temperatura do cristal é alterada: cargas elétricas podem ser observadas nas faces do cristal que são perpendiculares aos eixos polares);

- tensão mecânica (*efeito piezoelétrico*, que consiste na variação da polarização elétrica do material quando submetido a forças externa. A piezoeletricidade é uma propriedade presente em estruturas cristalinas complicadas e com baixo grau de simetria);

- luz (*efeito eletroóptico*, que consiste na variação da polarização elétrica do material quando submetido à radiação luminosa).

Além disto, estes materiais apresentam, em geral, alta constante dielétrica, podendo armazenar uma grande quantidade de carga elétrica em volumes relativamente pequenos.

Estas propriedades permitem uma série de aplicações dos materiais ferroelétricos, tais como sensores, atuadores, transdutores, capacitadores, dispositivos eletroópticos e em memórias de acesso aleatório (RAM), tanto na forma de monocristais quanto policristalina. Com relação a estes últimos, atenção especial tem sido dada para a aplicação de materiais ferroelétricos na forma de filmes finos, em particular quando se deseja miniaturização e baixo custo de dispositivos [1].

Os óxidos com estrutura tipo perovskita, possuem propriedades ferroelétricas, sendo óxidos de natureza iônica que apresentam fórmula geral ABO_3. Em que A é cátion modificador da rede geralmente mono, di ou trivalente e B cátion tri, tetra e pentavalente, formador de rede. Essas perovskitas possuem uma classe de compostos em especial denominada titanatos, $ATiO_3$. Essa classe na fase cristalina tem características de semicondutores com banda *"gap"* entre 3,0 – 4,5eV e são eletro-

ópticos não lineares[2, 3], não sendo normalmente observadas propriedades fotoluminescentes [4].

Titanatos tais como Pb(Zr,Ti)O3 e BaTiO3 na fase amorfa, apresentam propriedades eletroópticas e ferroelétricas interessantes. Destaca-se também a propriedade de luminescência à temperatura ambiente, sendo esta recente, obtidas por meio de método de Precursores Poliméricos ou Pechinni [4]. Esse efeito luminescente tem origens na distribuição energética dos orbitais, nos estados vibracionais [5] e em defeitos estruturais [6, 7].

O titanato de cálcio ($CaTiO_3$ ou CT), é bem conhecido por ser um dos mais importantes materiais para cerâmicas ferroelétricas. Esse composto também é usado como um resistor com sensibilidade térmica e como um material refratário com alta resistência à corrosão por soluções cáusticas[8]. O CT é um material utilizado como memória não volátil para aparelhos eletro-eletrônicos, a custo mais acessível. Há relato de utilização como catalisador para metano, tanto puro como dopado com Li e Mg [9], e estudo de suas funções termodinâmicas [10].

Este material pode ser obtido nas formas de pós e filmes finos. Filmes finos cerâmicos são camadas de material cerâmico com espessura abaixo de 1μm, suportadas por um substrato. O LIEC (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica) tem desenvolvido estudos nesta área com o intuito de substituir materiais utilizados na indústria por outros que possuam melhores características.

Para que o desenvolvimento de filmes finos, usando as técnicas de deposição, sejam bem sucedidas deve-se cumprir alguns pré-requisitos:

- Alta taxa de deposição;
- Recobrimento de grandes áreas (substrato) com composição e espessura uniformes;
- Filmes livres da presença de macro-partículas;
- Produzir filmes estequiométricos.

Para cumprir os requisitos acima é importante o controle da temperatura. Assim sendo, as condições de aquecimento desempenham um importante papel na produção do titanato de cálcio em forma de pó ou filme fino. Muitas técnicas são utilizadas para a obtenção do CT, como por exemplo, o método dos Precursores Poliméricos [11, 12].

Métodos como o método Pechini ou de Precursores Poliméricos, está sendo extensivamente usada na obtenção de titanato de cálcio tanto na forma de pó como filmes finos. O princípio da rota Pechini (metodologia) é a obtenção de uma solução

precursora de sais de citratos, formada pelos cátions de interesse, distribuída num polímero com cadeias ramificadas, nas quais os cátions estão uniformemente distribuídos.

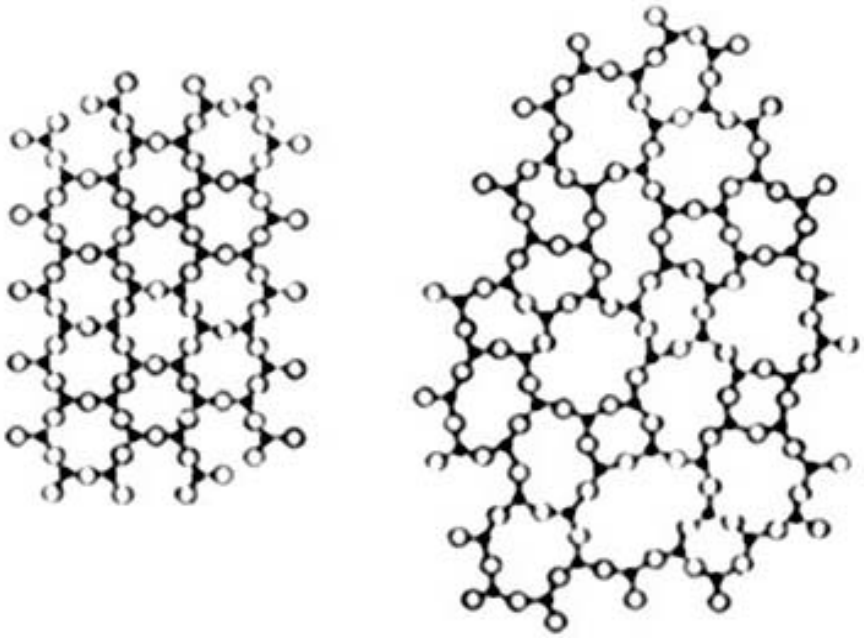
A resina do processo de Precursores Poliméricos pode ser depositada por dois métodos, os quais são utilizados pelo LIEC, o método "spin-coating" e o método "dip-coating". O método "spin-coating", em resumo, é a deposição da resina sobre o substrato com a velocidade de rotação e tempo controlados para obtenção de uma camada de resina homogênea. O método "dip-coating" se resume em recobrir o substrato, inserindo-o e retirando-o da resina a uma velocidade constante para homogeneidade de cada camada de resina.

A estrutura de sólidos policristalinos dos filmes finos é dependente do método de preparação, inclusive a temperatura de deposição e a textura do substrato. Assim sendo, melhores estruturas são formadas quando há tempo suficiente para o desenvolvimento de nucleações. Por outro lado, a nucleação é também facilitada pela interação com substratos de alta temperatura. Outros parâmetros que devem ser levados em conta nos filmes finos são à atmosfera e a contaminação na superfície, incluindo a adsorção de gases, tal como O_2, N_2 e misturas.Estes fatores influenciam o crescimento ou diminuição do tamanho do grão exercendo um papel importantíssimo nas propriedades eletrônicas de sólidos policristalinos, essa situação é especialmente importante quando os filmes finos são usados para metalização (linhas interconexão).

Porém, nem todos os sólidos têm estruturas cristalinas bem definidas. Em sólidos amorfos, os átomos ou íons estão distribuídos aleatoriamente. Exceto para as vizinhanças próximas, a localização dos átomos ou seus íons é totalmente irregular. Como resultado, esses desarranjos são denominados DANGLING BONDS (ligações de energia incompleta devido à ausência de átomos ou íons vizinhos) e VOIDS (buracos - espaços vazios num sólido em que grupos de átomos estão ausentes). Um modelo microscópico simples de um sólido amorfo é ilustrado na Figura 1.2, isso é uma pequena ordem de longo alcance, mesmo que, na média, os átomos ou íons ainda mantenham aproximadamente o mesmo número de vizinhos próximos. Sólidos amorfos e filmes finos são, em geral, estáveis somente em certas temperaturas; além disso, eles irão cristalizar. Algumas vezes, sob condições mais favoráveis, como no caso de aquecimento intenso localizado causado por raio laser, um filme fino amorfo depositado sobre um substrato conveniente pode se organizar para um cristal simples. Genericamente falando, sólidos amorfos tem as mesmas propriedades físicas, tal como

solubilidade e ponto de fusão; na forma de cristais individuais, propriedades ligadas a suas estruturas, como, por exemplo, condutividade e expansão térmicas, são completamente diferentes.

Como mencionado anteriormente, sólidos amorfos são fáceis de se preparar; seu maior defeito tem sido que suas propriedades podem variar consideravelmente de amostra para amostra. Filmes finos amorfos, tais como SiO_2 e Si_3N_4, são materiais isolantes bem conhecidos e têm sido usados como materiais isolantes elétricos e de passivação de superfície (como camada protetora) em dispositivos e circuitos.[13]



cristalino amorfo

Figura 1.2: Estrutura atômica para sólidos cristalino e amorfo. [14]

Certos cátions são classificados de acordo com seus comportamentos na estrutura dos óxidos vítreos como FORMADORES DE REDE, tais como: Si, B, P, Ge e As, tem números de coordenação de oxigênios de 3 ou 4 e tendem a formar estruturas poliméricas vítreas básicas [14]. Os MODIFICADORES DE REDE, tais como Na, K, Ca e Ba, tem números de coordenação a partir de seis e geralmente tendem a reduzir a polimerização e viscosidade do vidro. Óxidos intermediários com cátions, tais como Al, Zn, Mg, Pb e Be tem número de coordenação intermediário entre quatro e seis e qualquer um deles podem agir como cátions modificadores ou dopantes de rede, dependendo da composição do vidro[15].

Embora vidros tenham sido referenciados freqüentemente como solvente, certos óxidos têm solubilidade limitada e podem aumentar sua imiscibilidade em vidros, particularmente em baixas temperaturas. Tais óxidos são usualmente baseados em íons de grande poder de polarização. Esses íons coordenam tetraedricamente com oxigênios a altas temperaturas (próximo ao ponto de fusão do vidro) e, portanto, entram na estrutura da sílica, porém, são maiores que a sílica e preferem coordenação octaédrica ou cúbica a temperaturas baixas (próximas ao ponto de têmpera do vidro). São eles os íons Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, Mo^{6+}, W^{6+} e para alguns casos de Cr^{3+}. Tais cátions podem, por conseqüência, precipitar num grande número de vidros. [III]

Os vidros têm estrutura aleatória que dispersa a luz, comportando-se de modo diferente aos sólidos cristalinos. Outra característica diferente dos sólidos amorfos em relação aos cristalinos é em relação à absorção de radiação de UV-visível. A maior absorção dessa radiação pelo sólido amorfo está numa faixa do espectro maior do que a dos sólidos cristalinos. Sabe-se que pelo princípio da dualidade, a luz pode se comportar algumas vezes como onda e outras como partícula. Quando consideramo-la como partícula chamamos a luz de *fótons*. A energia de determinado comprimento de onda de uma radiação está associada a um fóton em particular é dada por intermédio da seguinte expressão:

$$E_{fóton} = h\nu$$

em que: h = constante de Planck e

ν = freqüência da onda eletromagnética, Hz.

Como ν pode ser expresso como o inverso do comprimento de onda (λ), tem-se:

$$E_{fóton} = hc/\lambda$$

em que: c = velocidade da luz, m/s e

λ = comprimento de onda, m.

Relacionando-se diretamente o comprimento de onda com a energia do fóton dessa radiação.

A absorção de radiação excita elétrons que estão em níveis energéticos fundamentais no sólido. A Figura 1.3 representa a absorção de um fóton pelo elétron, o qual é excitado de um nível de energia menor para um nível de energia maior, seguindo-

se a emissão de um fóton energeticamente diferente ao retornar para o estado fundamental. Nesse fenômeno de absorção e emissão de radiação, os fótons que passam pelo sólido também polarizam os elétrons de valência e os íons na rede iônica. Tal interação induz dipolos, os quais mudam a constante dielétrica e o índice de refração do material.

As absorções de radiação em sólidos semicondutoras e isolantes são idênticas porque ambos contém um gap de energia. Num material puro, não há absorção quando a energia luminosa é menor que o gap de energia (região transparente). Ao aumentarmos a energia luminosa, a absorção banda-a-banda ocorrerá, e elétrons e "buracos" serão criados (região de absorção). Esse processo pode resultar num aumento significativo de condutividade, o qual chamamos de *fotocondutividade*. A absorção de luz pode ser vista como aumento significativo de ligações covalentes no sólido para formação de elétrons e "buracos" nos níveis energéticos.

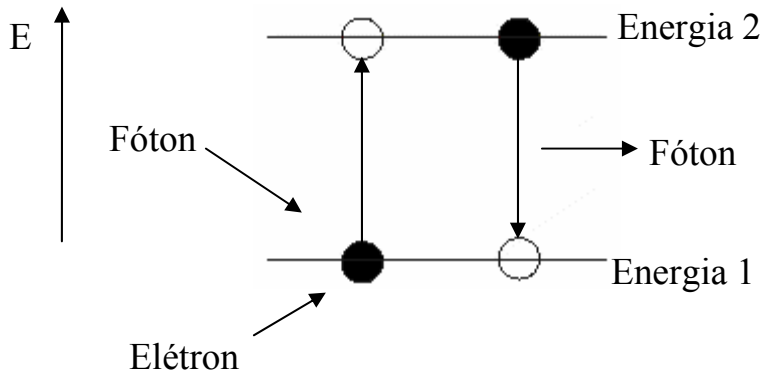


Figura 1.3: Esquema de absorção e emissão de fóton pelo elétron.

A emissão de luz ocorre naturalmente em alguns sólidos, esse processo é chamado de *luminescência*. Existem muitas formas diferentes de luminescência. A *fotoluminescência* é a emissão de luz após a incidência de alguma radiação luminosa. Outras formas de luminescência incluem *fluorescênci*a, a qual ocorre simultaneamente com o processo de absorção; a *fosforescência* ocorre quando a emissão de luz persiste por um longo tempo depois de que a excitação luminosa terminou; a *bioluminescência* existe somente em organismos vivos [13].

Utilizou-se da mecânica quântica para estudar todo o processo de obtenção e propriedades do CT, via método Pechinni.

A mecânica quântica é centrada na resolução da equação de Schrödinger (I). Ao encontrarmos tal função de onda temos condições de sabermos várias propriedades eletrônicas do sistema em questão, no caso da química: moléculas.

$$\mathbf{H\Psi = E\Psi} \qquad \mathbf{(I)}$$

em que: Ψ – função de onda total do sistema;

H – operador Hamiltoniano;

E – energia total do sistema.

Porém, não há solução trivial para a equação de Schrödinger. Para resolver a equação e obter a função de onda a matemática envolvida é complexa e trabalhosa [14]. Somente para o átomo e molécula de hidrogênio é resolvida de modo exato. Com esse conhecimento nasce à metodologia Hartree-Fock baseada em equações diferenciais que permite uma solução aproximada para a equação de Schrödinger. Por essa complexidade desenvolveram-se teorias como a de combinação linear de orbitais atômicos (CLOA) ou Teoria dos Orbitais Moleculares que usam combinações lineares de orbitais atômicos a partir de funções matemáticas denominadas conjunto de base para obtenção da função de onda.

A partir da década de 60 com o avanço dos computadores e os algoritimos, a mecânica quântica começa a ganhar seu espaço.

CAPÍTULO 2: METODOLOGIA

2.1 Método Experimental

O $CaTiO_3$ amorfo foi sintetizado baseado no método de precursores poliméricos [4, 11, 12], o qual é ilustrado na Figura 2.1. A razão molar usada de ácido cítrico, isopropóxido de Ti(IV) e $CaCO_3$ foi de 4:1:1, respectivamente. A resina de citrato de Ti e Ca foi obtida a partir da dissolução do citrato de Ti e Ca em etilenoglicol (na razão de 60:40 em massa).Controlado o aquecimento da solução aquosa, conduz à formação de resina, a qual é queimada em mufla. A calcinação da fase amorfa resultante foi realizada em atmosfera de O_2 na temperatura de 300°C por 8, 12, 20 e 32 horas para completa eliminação da matéria orgânica [3, 4]. Para obtenção da fase cristalina calcinou-se à temperatura de 600°C por 2 horas, sem atmosfera de O_2.

Para caracterização do cristal realizou-se medida em aparelho de raios-X, modelo Simmens D5000 radiação de Cu (Fig. 2.2) em configuração θ-2θ, com diferentes rotinas.

Após calcinação pesou-se 0,1500g de $CaTiO_3$ e compactou-se em prensa uniaxial. Em seguida em prensa isostática sob vácuo e em meio alcoólico aplicando-se pressão igual a 120MPa com duração de um minuto. Com essa pastilha realizou-se medida de dilatometria, dilatômetro modelo DIN 50 049 2.1/EM 10 204 2.1, para obtenção da temperatura de sinterização a ser utilizada para amostras posteriores.

Realizou-se medida elétrica de potencial (E) x corrente (I) numa fonte KEITHLEY 237.

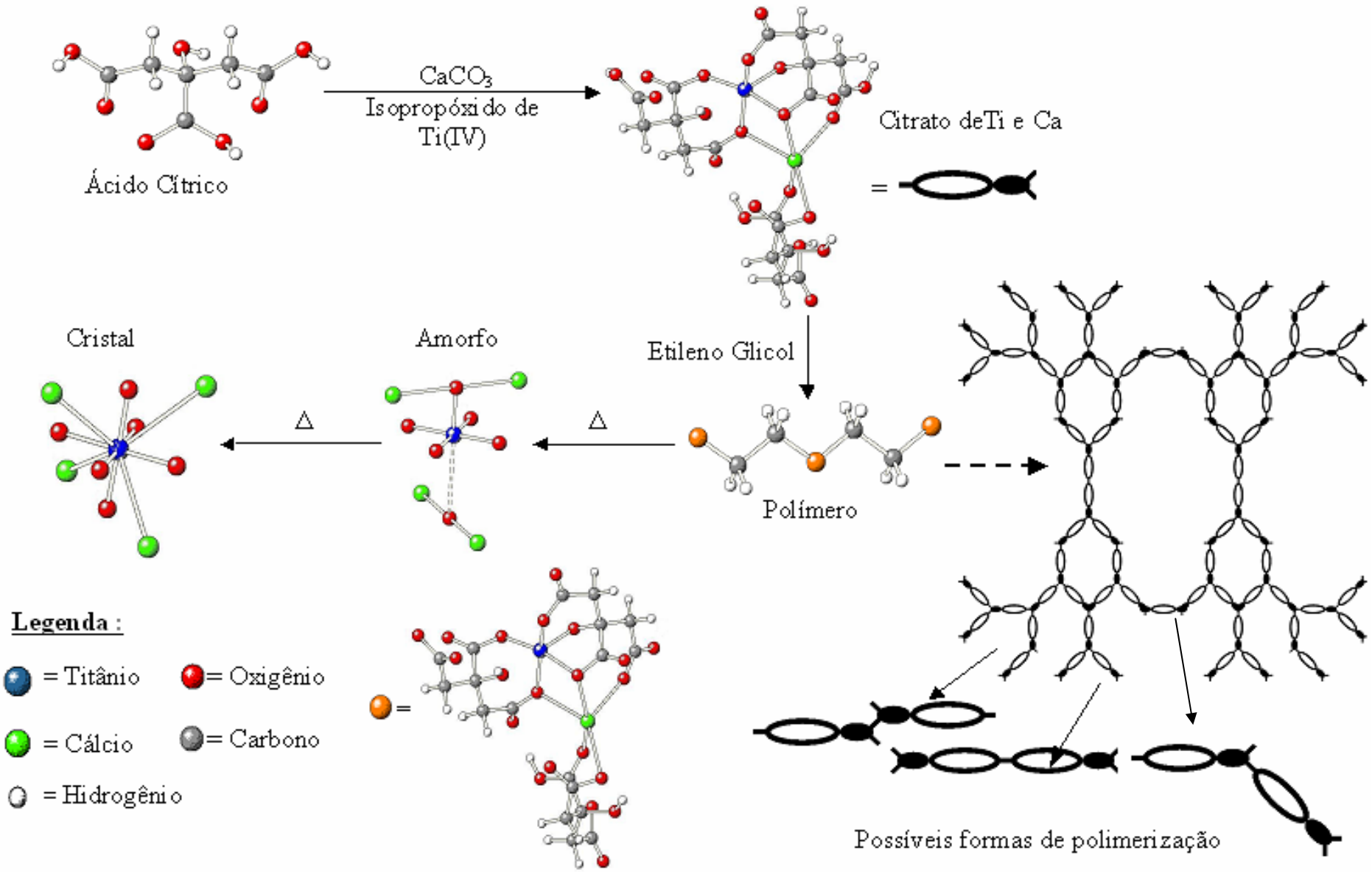


Figura 2.1: Representação esquemática das reações envolvidas no método Pechinni.

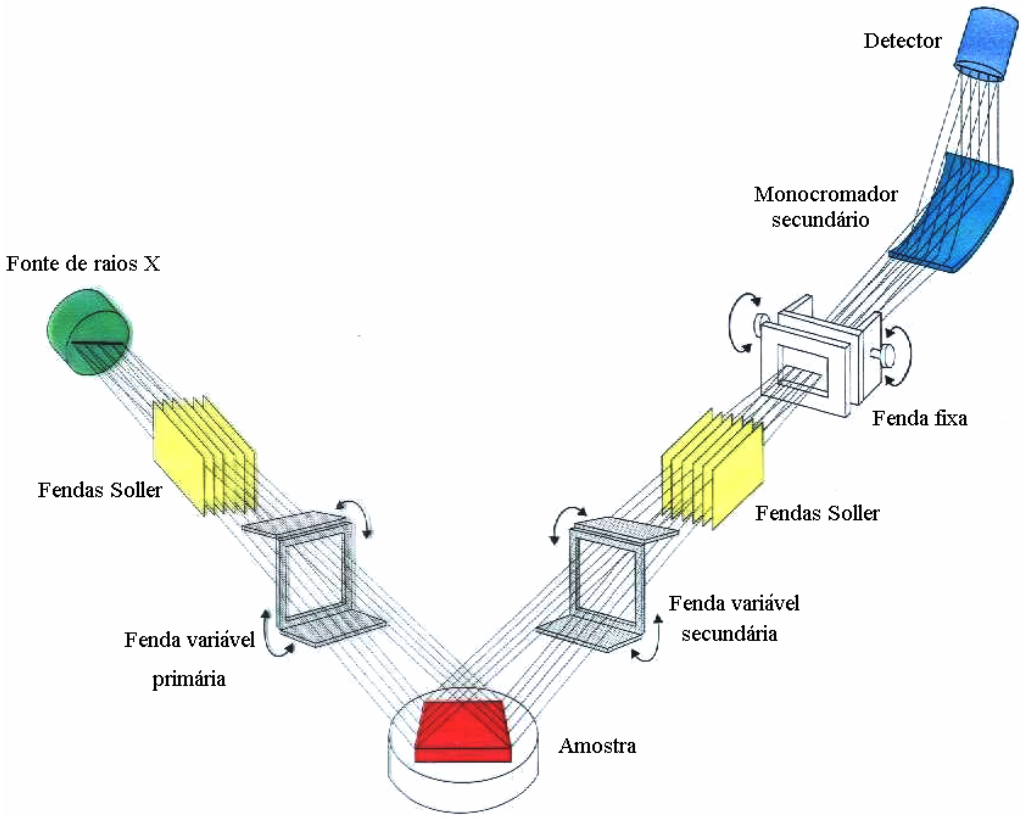
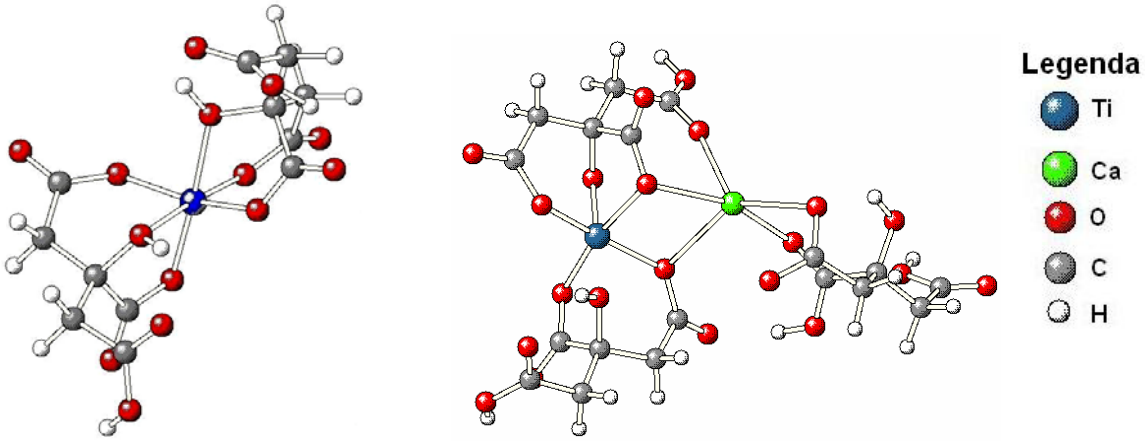


Figura 2.2: Representação esquemática do difratômetro Siemmens D5000.

2.2 Método Computacional

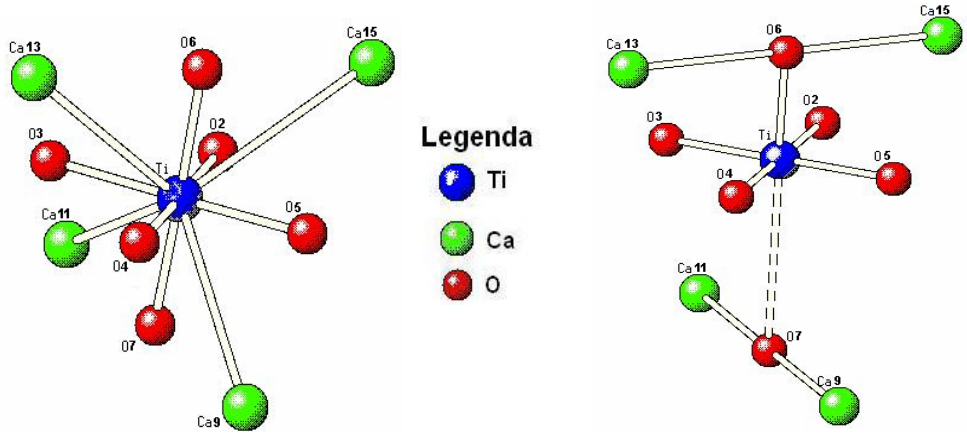
O estudo computacional das soluções precursoras do $CaTiO_3$ para análise das interações do ácido cítrico com o formador e modificador de rede foi realizado por meio de cálculos mecânicos quânticos, metodologia Hatree-Fock-Roothraan (HFR) em nível *ab initio*. Numa primeira etapa calculou-se a interação do íon titânio (formador da rede) com duas moléculas de ácido cítrico (Fig. 2.3a). Para neutralidade do sistema absteve-se dois hidrogênios de cada ácido cítrico, um hidrogênio de uma carboxila terminal e outro hidrogênio da carboxila central, já que o estado oxidativo do íon titânio desse sistema é de número quatro (4). Esse sal foi otimizado obtendo-se a configuração de menor energia para a estrutura. Em seguida, adicionou-se um íon cálcio e uma molécula de ácido cítrico. Essa nova molécula foi construída abstendo-se o hidrogênio (H19) da carboxila terminal do citrato de Ti, otimizado anteriormente, e adicionou-se o íon cálcio em seu lugar. Novamente para neutralidade do sistema adicionou-se uma molécula de ácido cítrico, porém, sem um hidrogênio da carboxila terminal. Este novo sistema também foi otimizado (Fig. 2.3b). Todos os átomos foram descritos com conjunto de

base 6-31G utilizando o programa Gaussian98 [17]. Em seguida, para investigação do estado sólido, modelou-se a estrutura cristalina e amorfa do titanato de cálcio como um "cluster" de Ca_4TiO_6. Estes "clusters" foram otimizados (Fig. 2.4a e 2.4b) metodologia HFR e nível ab initio utilizando-se o conjunto de base 6-31G para todos os átomos. No caso da estrutura amorfa considerou-se uma distância de ligação Ti – O7 maior que a cristalina em 1 ângstron, modificando a simetria do "cluster".



(a) (b)

Figura 2.3: Moléculas precursoras: (a) citrato de Ti; (b) citrato de Ti e Ca.



(a) (b)

Figura 2.4: Clusters do titanato de cálcio. (a) $CaTiO_3$ – cristalino; (b) $CaTiO_3$ – amorfo.

Modelaram-se as moléculas de citrato de Ti e Sr (Fig. 2.5a) e o citrato Ti e Pb (Fig. 2.5b), utilizando-se conjunto de base 6-31G para os átomos C, O, H e Ti; para os átomos de Sr e Pb utilizou-se pseudopotencial, conjunto de base Lanl2dz. Aplicou-se a mesma metodologia e nível de cálculo utilizado para o citrato de Ti e Ca, porém, substituindo-se o átomo de cálcio por estrôncio e chumbo.

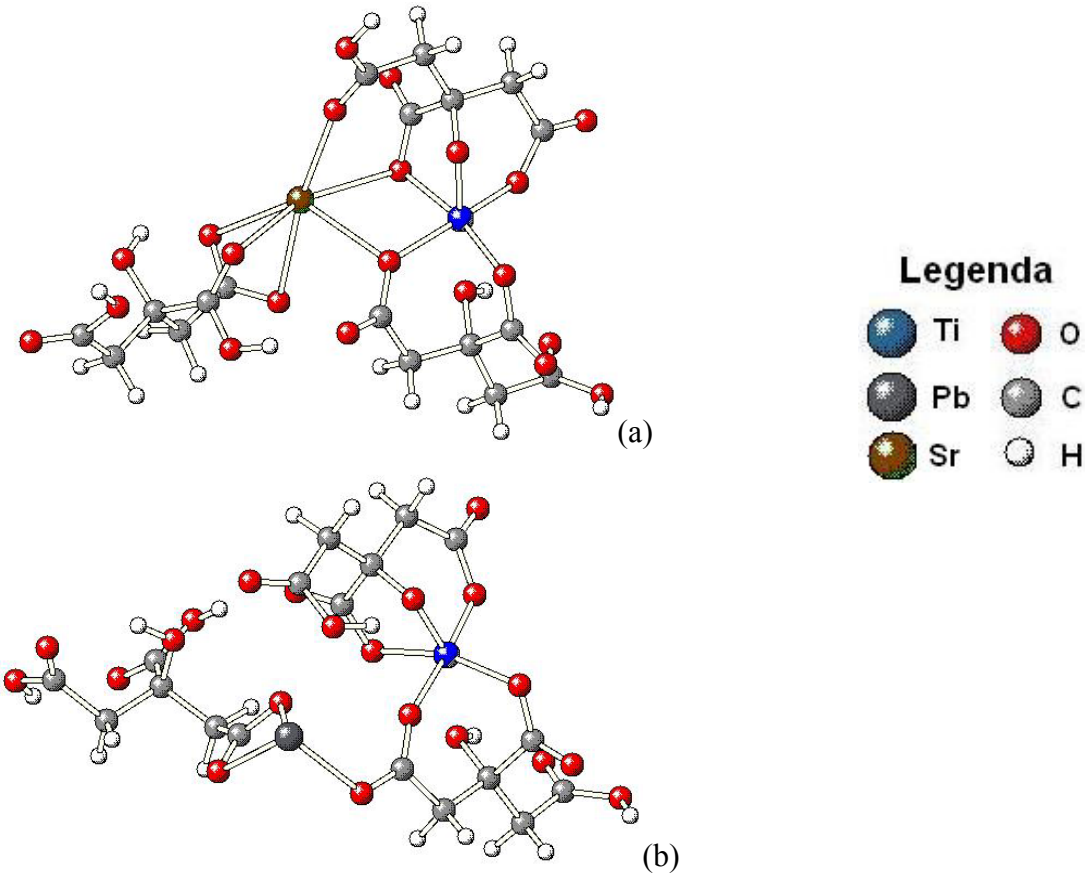
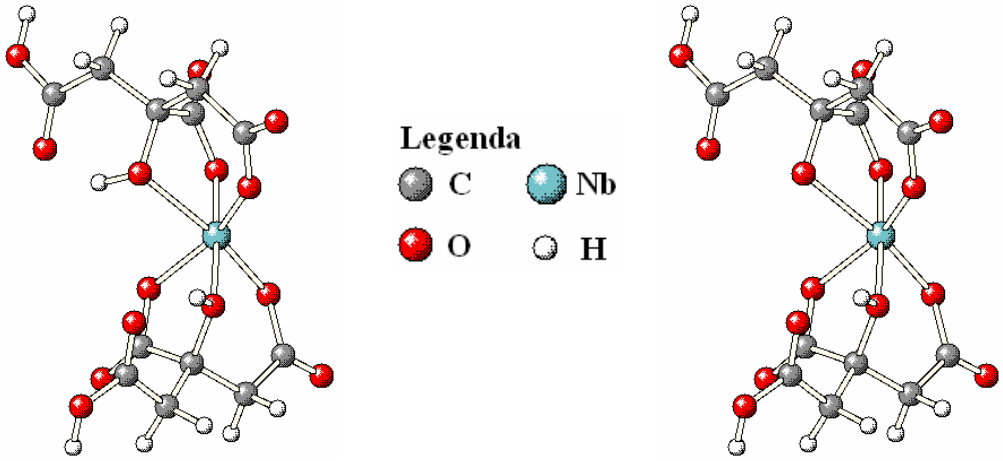


Figura 2.5: Clusters das moléculas citrato de Ti e Sr (a) e citrato de Ti e Pb(b).

Utilizou-se o modelo do citrato de titânio para modelagem do composto citrato de Nb. Esse foi calculado com a soma total de cargas nula (Fig. 2.6b) e com soma total de cargas igual a um (Fig. 2.6a). Obteve-se o sal citrato de nióbio com carga nula abstraindo-se um hidrogênio da hidroxila do carbono central. Para o citrato de nióbio com carga um calculou-se um cluster análogo ao citrato de Ti. Otimizou-se o citrato de Nb e Mg e citrato de Nb e Pb, analogamente as moléculas dos citratos contendo titânio. Porém, nesse caso o formador de rede é o átomo de Nb e os modificadores são os átomos de chumbo e magnésio. Em relação ao citrato de Nb e Mg (Fig. 2.7) e ao citrato de Nb e Pb (Fig. 2.8) estudou-se apenas com carga neutra. Para otimização dos modelos metodologia Hartree-Fock, utilizou-se conjunto de base 3-21G para os átomos C, O, H, Nb e Mg; para o átomo de Pb utilizou-se pseudopotencial, conjunto de base Lanl2dz. Diferentemente das bases responsáveis pelo modelamento dos citratos contendo titânio.



(a) (b)

Figura 2.6: Estruturas do citrato de Nb, (a) pH ácido, (b) pH neutro

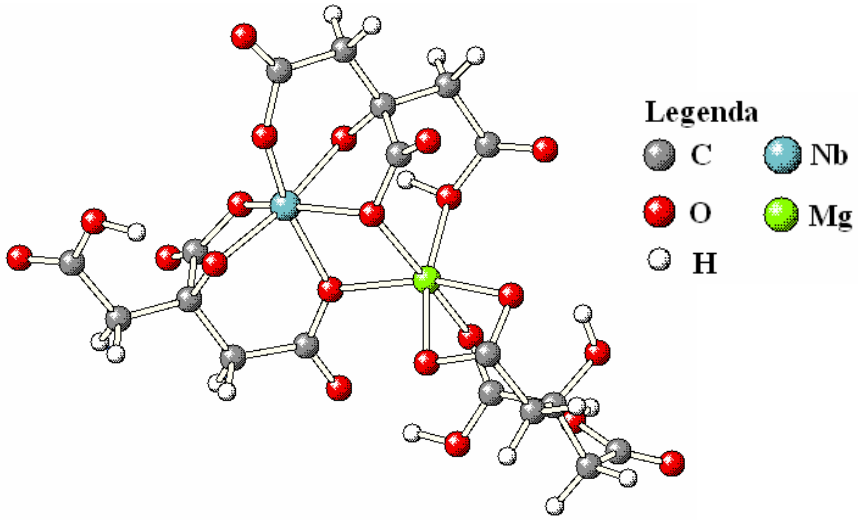


Figura 2.7: Cluster do citrato de Nb e Mg.

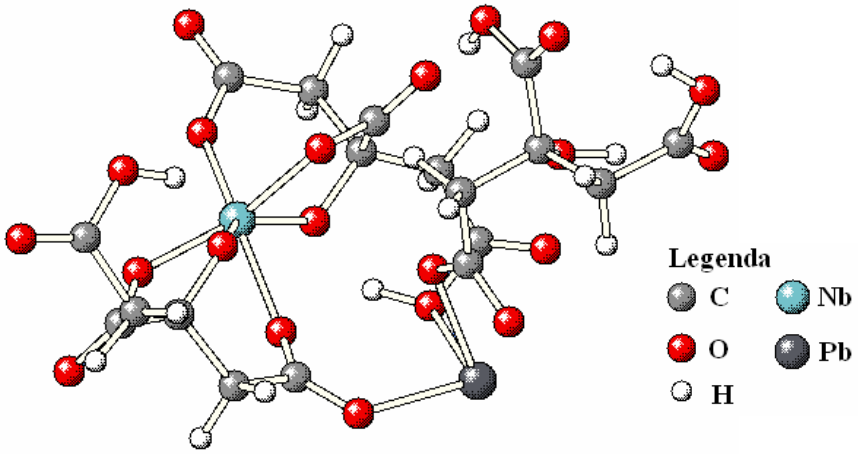


Figura 2.8: Cluster do citrato de Nb e Pb.

Adicionou-se ao cluster do citrato de Nb e Mg, uma estrutura composta de um átomo de chumbo, dois átomos de oxigênio, um de carbono e um hidrogênio; sendo o chumbo representado pelo conjunto de base Lanl2dz e os átomos C, H e O pelo conjunto de base 3-21G. Para essa adição retirou-se o hidrogênio da carboxila terminal substituindo-o pelo átomo de chumbo e os outros átomos subseqüentes. Obtendo-se a geometria mais estável para esse cluster.

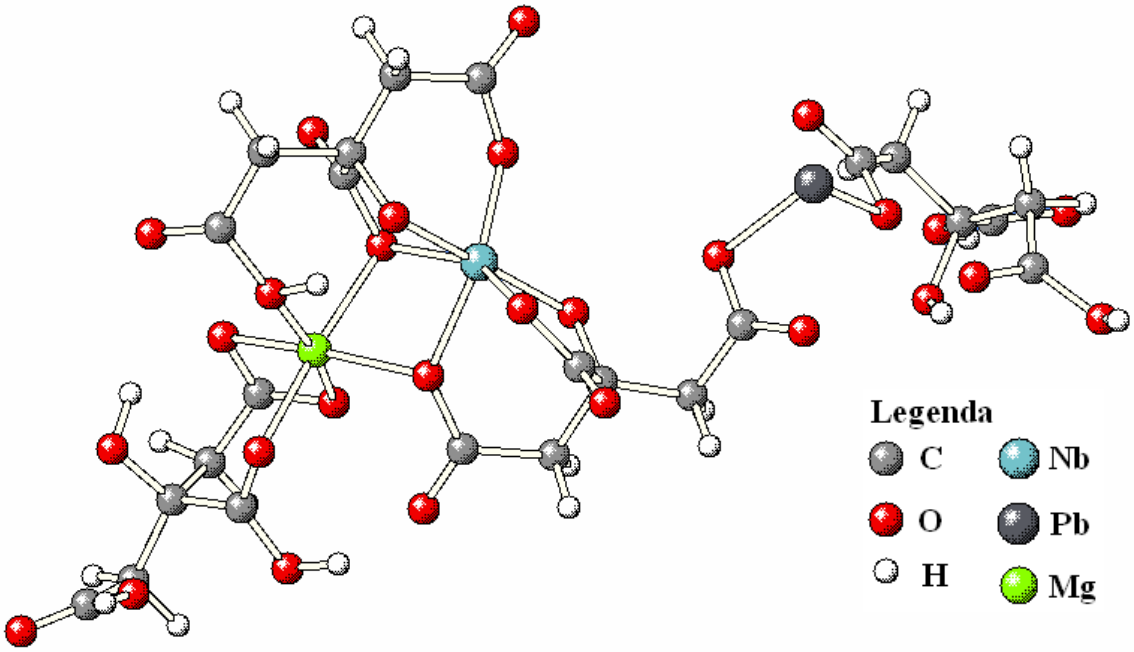


Figura 2.9: Cluster precursor do PMN.

Realizou-se análise de cargas naturais (NBO) em todos os modelos[11].

CAPÍTULO 3: DISCUSSÃO E RESULTADOS

3.1 Resultados Experimentais.

Utilizou-se do titanato de cálcio na fase cristalina não sinterizado (material verde) para determinação, por meio do valor mínimo da derivada da curva dilatométrica (Fig. 3.1), a temperatura de maior retração do material, sendo que a mesma é de 1286°C. A máxima temperatura do ensaio foi de 1400°C, com rápida expansão volumétrica. O valor da maior retração observada foi de 27% das dimensões iniciais da pastilha. Ao pequeno patamar anterior ao ponto de mínimo da curva derivada é atribuída uma retração intermediária, devida à mobilidade dos átomos a essa temperatura.

O titanato de cálcio é relatado como um material de pouca condutividade elétrica e classificado como semicondutor do tipo-p. Essa propriedade é dependente da metodologia utilizada para obtenção do material, da temperatura de sinterização e de sua composição com dopantes [9, 18]. Após o conhecimento da temperatura de sinterização, obteve-se amostras para curva de potencial – corrente (E x I) para o material (Fig. 3.2), na qual observa-se que o $CaTiO_3$ tem propriedades de comportamento ôhmico, sendo que o material possui características predominantemente iônicas.

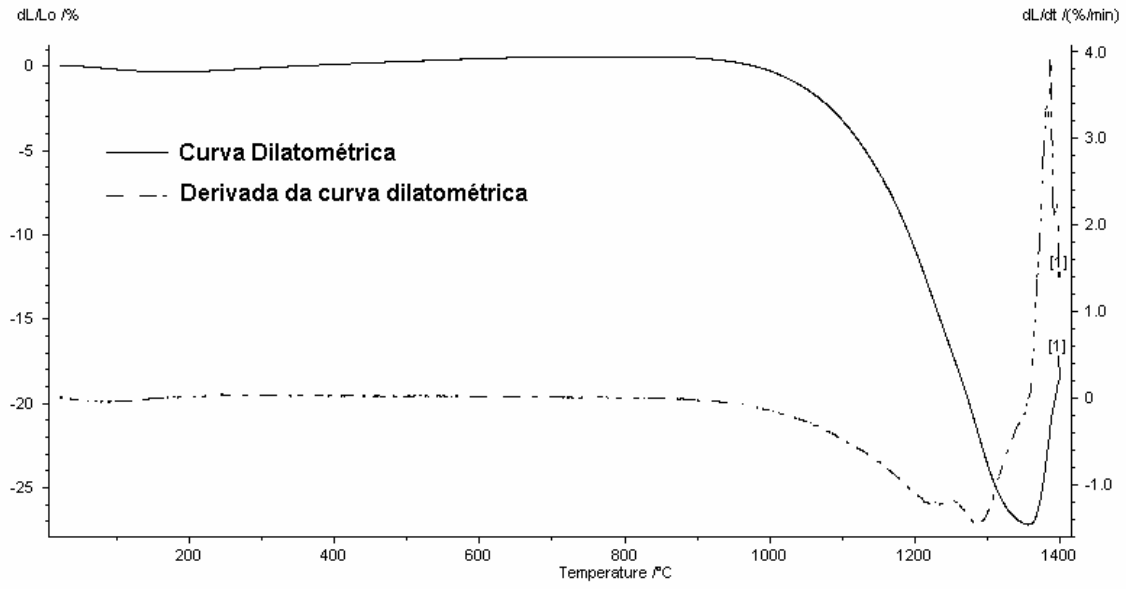


Figura 3.1: Curva dilatométrica do $CaTiO_3$ na fase cristalina.

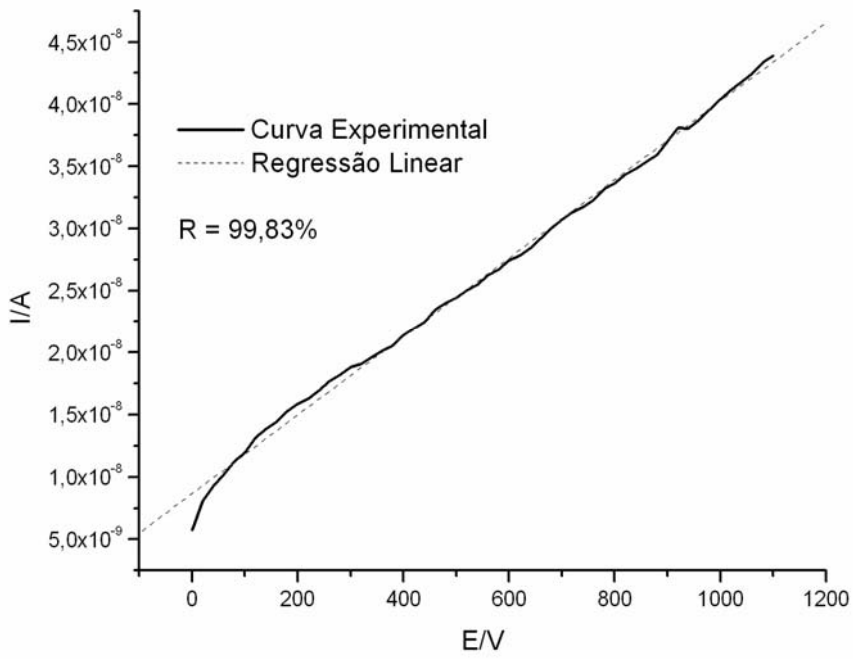


Figura 3.2: Curva corrente (I) x potencial (E).

Após polimerização do citrato de Ti e Ca com etileno glicol obteve-se o titanato de cálcio na fase cristalina pela calcinação do material orgânico presente na resina. Utilizou-se da técnica de espectroscopia de UV-visível por reflectância por meio do método de Tauc [19] para obtenção do *gap* experimental. Tal metodologia é baseada em três equações, as quais representam as três regiões de divisão da curva experimental. Os parâmetros de energia são analisados para interpretação das regiões. A equações estão descritas abaixo:

Região I: $h\nu\alpha \propto (h\nu - E_g^{opt})^2$ (1),

Região II: $\alpha \propto e^{\frac{h\nu}{E_1}}$ (2),

Região III: $\alpha \propto e^{\frac{h\nu}{E_t}}$ (3).

Em que: h é a constante de Plank; ν é a frequência; E_g^{opt} é a energia do gap óptico (gap Tauc); E_1 é uma constante associada com a "cauda" de Urbach (a qual é característica somente da fase amorfa) e E_t é uma constante associada com a parte posterior à "cauda" de Urbach.. Em geral, $E_t > E_1$.

Entretanto, deu-se novo enfoque, isto é, desenvolveu-se nova metodologia ao tratamento dos dados experimentais. Ajustou-se a curva experimental para uma função sigmoidal (Fig. 3.3a). Derivando-se a curva obteve-se um pico de valor máximo (Fig. 3.3b e 3.3c), ao qual foi atribuído o valor de *gap* experimental do material como sendo

de 4,05 eV. O valor do *gap* – diferença energética entre o orbital molecular HOMO (último orbital molecular ocupado) e o orbital molecular LUMO (primeiro orbital molecular desocupado) - por meio de cálculo mecânico quântico do $CaTiO_3$ é igual a 3,94 eV. Compararam-se os valores experimental e teórico (Tabela 3.1), comprovando-se que há uma boa proximidade entre os mesmos.

Tabela 3.1: Valores de *gap* para $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ e $PbTiO_3$ experimental e teórico na fase cristalina.

	Experimental (eV)		Teórico (eV)
$CaTiO_3$	3,92*	4,05	3,94

*valor *gap* calculado pelo método de Talk [19].

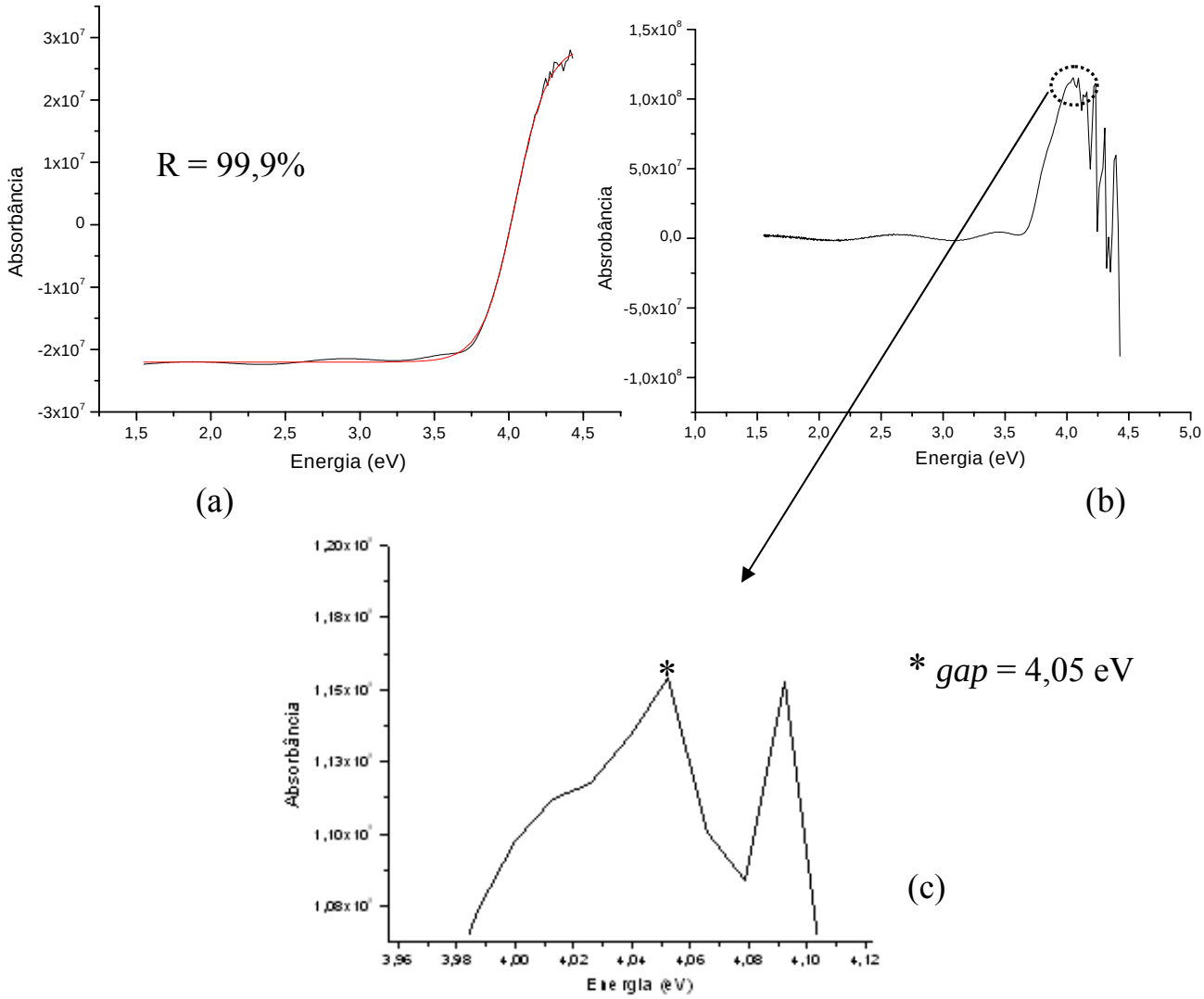


Figura 3.3: Metodologia de análise do UV-visível por reflexão. (a) Espectro de UV – visível; (b) Derivada da curva; (c) Ampliação do pico da derivada.

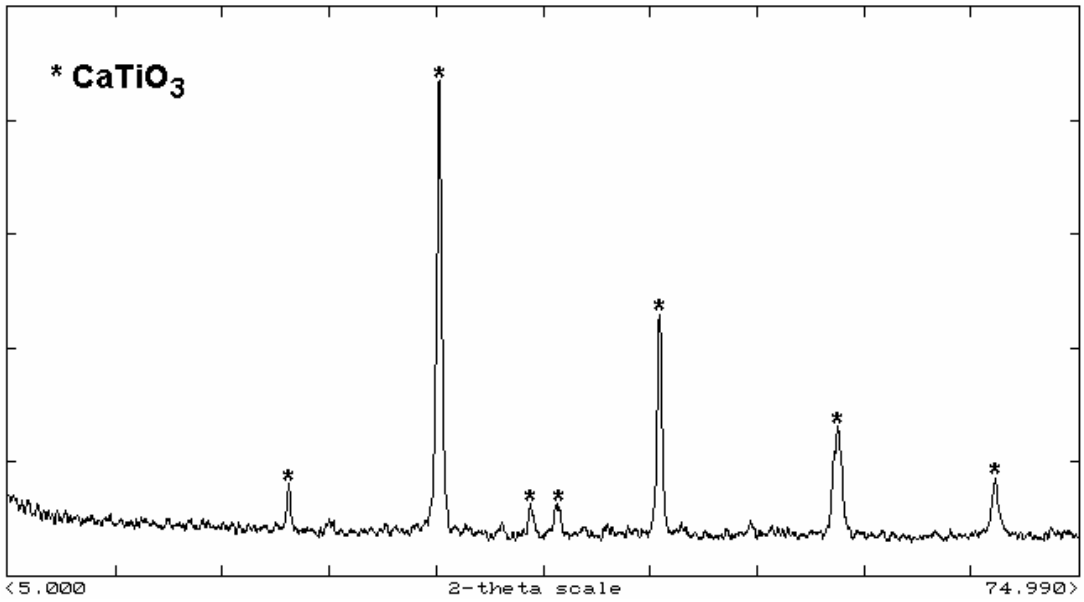
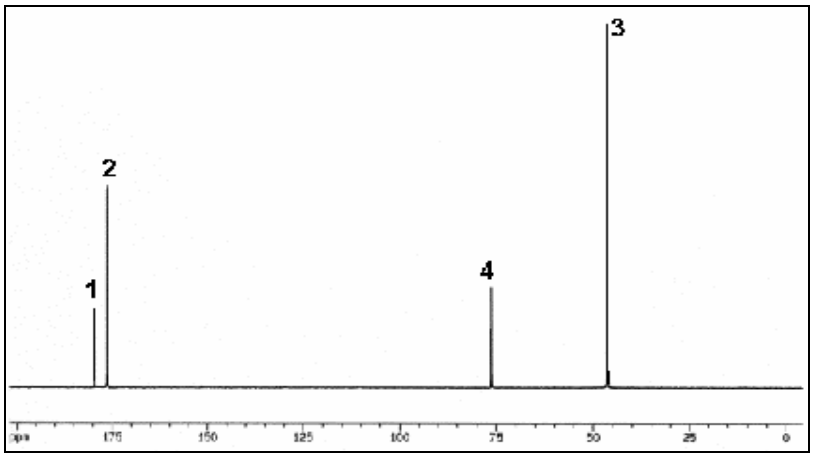


Figura 3.4: Difratograma de raios-X para o $CaTiO_3$ cristalino a 600°C.

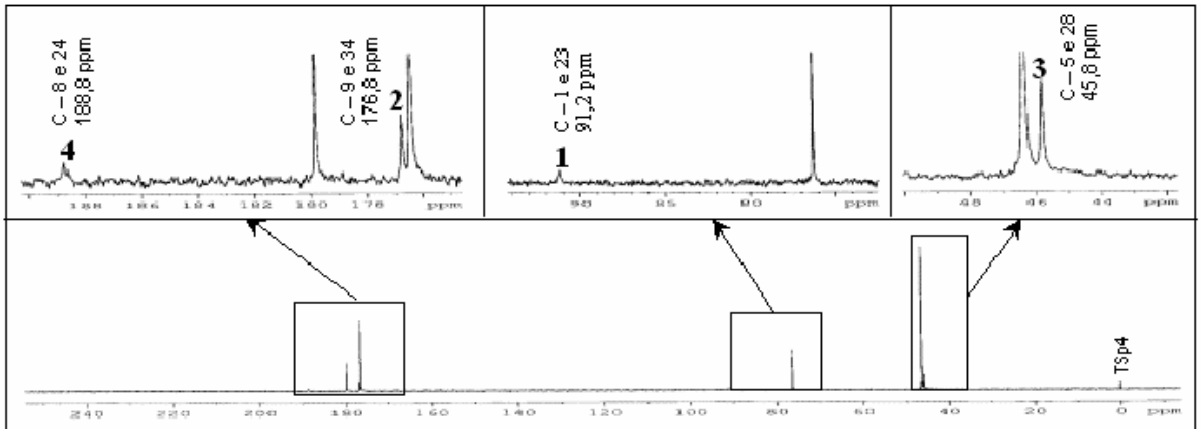
O comportamento da curva de UV-visível remete a uma fase cristalina do titanato de cálcio. Esse resultado foi verificado por diagrama de raios-X (Fig. 3.4), o qual mostra que houve maior formação da fase cristalina do $CaTiO_3$ à 600^oC [8].

A caracterização realizada para os citratos precursores, citrato de Ti e citrato de Ti e Sr, do $SrTiO_3$ por meio do método Pechini [12], utilizou-se das técnicas de Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear. Porém, não atribuiu nenhuma geometria nem se investigou o deslocamento dos sinais dos espectros. Far-se-á essa atribuição na parte de mecânica quântica da presente dissertação e de uma geometria para composto análogo: o citrato de Ti e Ca. Por hora seram apresentados os resultados de Ressonância Magnética Nuclear para carbono (RMN ^{13}C) para caracterização do ácido cítrico padrão, citrato de Ti e cirato de Ti e Ca (Fig. 3.5a, 3.5b e 3.5c). O citrato de Ti demonstra sinais de deslocamento de grupos carboxilas (-CO2-) e metilas (-CH2-) em relação ao espectro do ácido cítrico, caracterizando interferência do Ti junto aos carbonos do ácido cítrico. Tal interferência causa diminuição da densidade eletrônica nas carboxilas e aumentando a densidade eletrônica nas metilas. Caracteriza-se também a complexação ou quelação do Ti com duas moléculas de ácido cítrico. O espectro do citrato de Ti e Ca apresenta sinais de aumento na densidade eletrônica nas carboxilas terminais e diminuição de intensidade do sinal para as metilas, evidencia-se, assim, uma interação iônica direta do citrato de Ca junto ao citrato de Ti. As carboxilas terminais passam de um efeito de proteção no cirato de Ti para efeito de desproteção no citrato

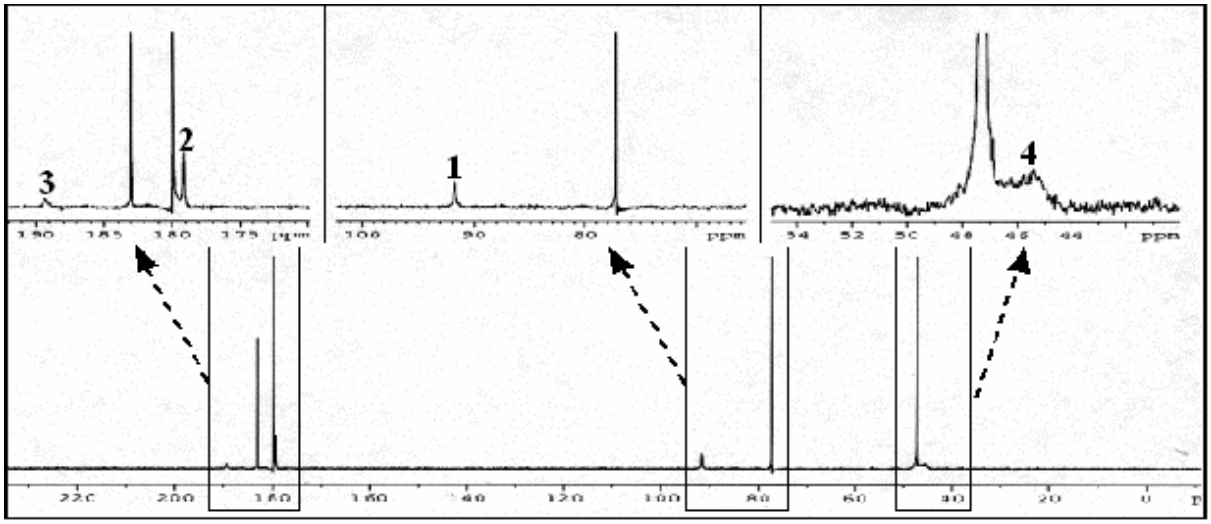
metálico de Ti e Ca. Esse efeito está diretamente relacionado a densidade eletrônica ou carga dos átomos de carbonos.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.5: Espectros de RMN^{13}C. (a) para o ácido cítrico padrão; (b) para o citrato de Ti; (c) para o citrato de Ti e Ca.

A investigação teórica da solução precursora, citrato de titânio e citrato de Ti e Ca foi associada à comparação aos espectros de RMN ^{13}C (Fig. 3.5a, 3.5b e 3.5c) com as cargas naturais para os átomos de carbono e geometrias otimizadas pelos cálculos mecânicos quânticos. Existe relação direta entre os deslocamentos químicos dos picos dos espectros e as mudanças de carga dos átomos de carbono (Tabela 3.2, Tabela 3.3 e Tabela 3.4). Ao ácido cítrico padrão o número de sinais está de acordo com a simetria de carga e da estrutura molecular calculada. Observa-se a presença de quatro sinais no espectro de RMN ^{13}C, analogamente os carbonos simétricos na geometria são quatro (Fig. 3.6a). Os valores de carga dos carbonos simétricos são semelhantes (Tabela 3.2) correspondendo às interações eletrônicas entre os átomos da molécula.

Por meio da geometria molecular otimizada para o citrato de titânio, observa-se uma interação simétrica por parte do titânio junto aos oxigênios de duas moléculas de ácidos cítricos (Fig. 3.6 b). A simetria estrutural e de interações atômicas, condiz com a distribuição eletrônica intramolecular refletida pelos valores de cargas dos carbonos. Analogamente ao tratamento que foi realizado para o ácido cítrico padrão, comparou-se o deslocamento químico dos picos de espectro de RMN ^{13}C para o citrato de Ti com os seus respectivos valores de cargas para os carbonos (Tabela 3.3). Sendo as cargas de carbonos diferentes entre o ácido cítrico padrão e o citrato de Ti observa-se comportamento diferente de deslocamento químico. Um desses comportamentos de deslocamento químico é atribuído ao ácido cítrico padrão, o qual se apresenta na mesma região do espectro. Ao sinal deslocado em relação ao ácido cítrico padrão refere-se aos carbonos do citrato de titânio complexado.

Nos deslocamentos químicos dos sinais do espectro de RMN ^{13}C para o citrato de titânio e cálcio (Fig. 3.6c) em comparação ao ácido cítrico padrão observa-se que a estrutura possui simetria de carga (Tabela 3.4) deslocada em relação ao citrato de Ti e ao ácido cítrico padrão. A desproteção causada às carboxilas terminais deve-se à interação direta ao sítio de Ti pelo citrato de Ca. Altera-se, então, a distribuição eletrônica nos átomos de carbono observado pelo RMN ^{13}C.

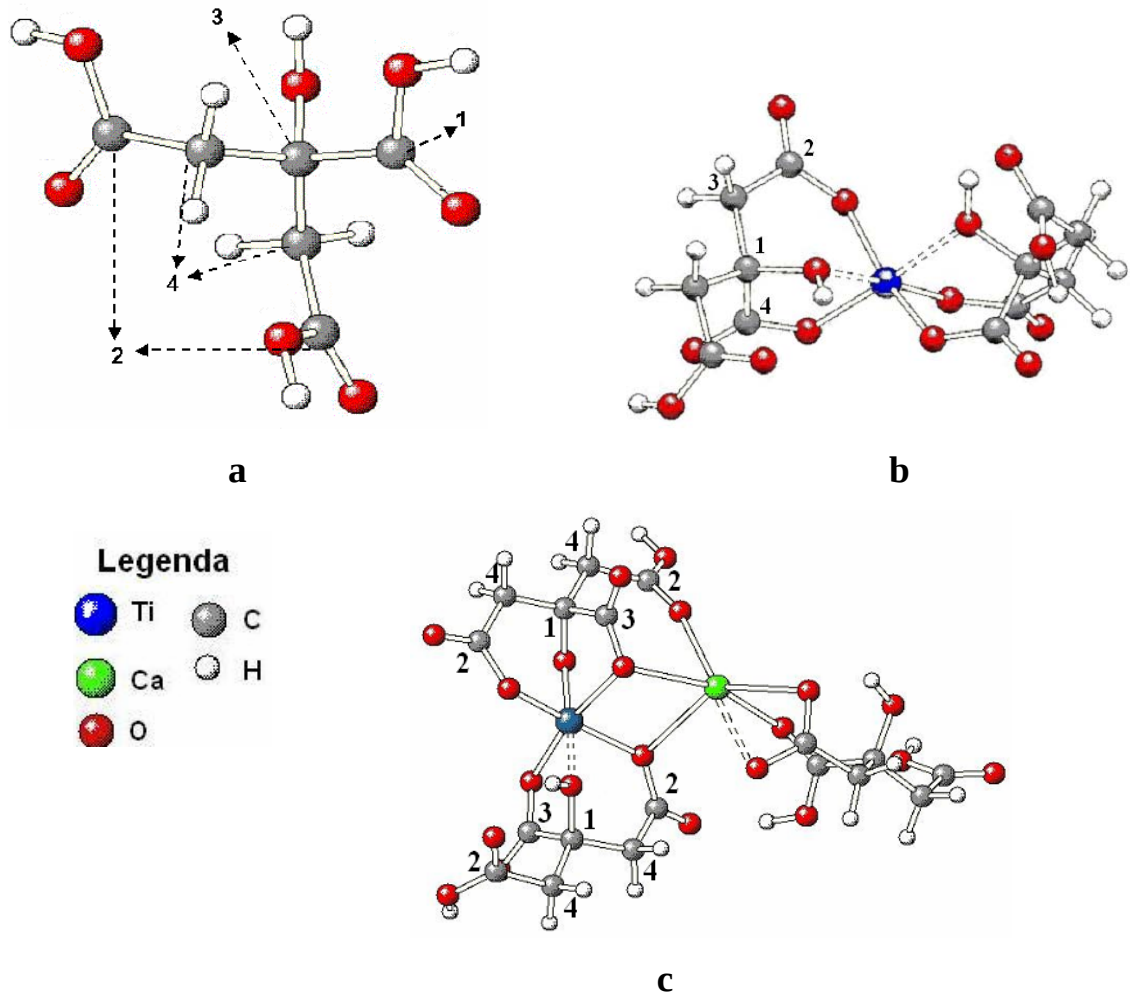


Figura 3.6: Estruturas para comparação e identificação de carbonos via RMN. (a) ácido cítrico; (b) citrato de Ti; (c) citrato de Ti e Ca.

Tabela3.2: Valores de carga atômica e deslocamento químico para os carbonos referentes ao ácido cítrico.

Numeração RMN ^{13}C	Carga Natural	Deslocamento químico (δ)
3	0,23	75,6
4	-0,58	45,4
4	-0,59	45,4
2	0,95	175,8
2	0,95	175,8
1	0,93	179,0

Tabela 3.3:Valores de carga atômica para os carbonos referentes ao citrato de Ti.

Numeração ^{13}C	Carga Natural	Deslocamento químico (δ)
1	0,21	91,2
3	-0,59	46,3
3	-0,58	45,7
2	0,93	176,7
2	0,94	176,4
4	0,94	188,7
1	0,21	91,2
3	-0,59	45,7
3	-0,59	46,3
2	0,94	176,7
2	0,93	176,4
4	0,93	188,7

Tabela 3.4: Valores de carga atômica para os carbonos referentes ao citrato Ti e Ca.

Numeração ^{13}C	Carga Natural	Deslocamento químico (δ)
1	0,20	91,7
4	-0,58	45,4
4	-0,58	45,4
2	0,94	179,1
2	1,03	179,1
3	0,91	189,3
1	0,21	91,7
4	-0,58	45,4
4	-0,59	45,4
2	0,99	179,1
2	0,93	179,1
3	0,93	189,3

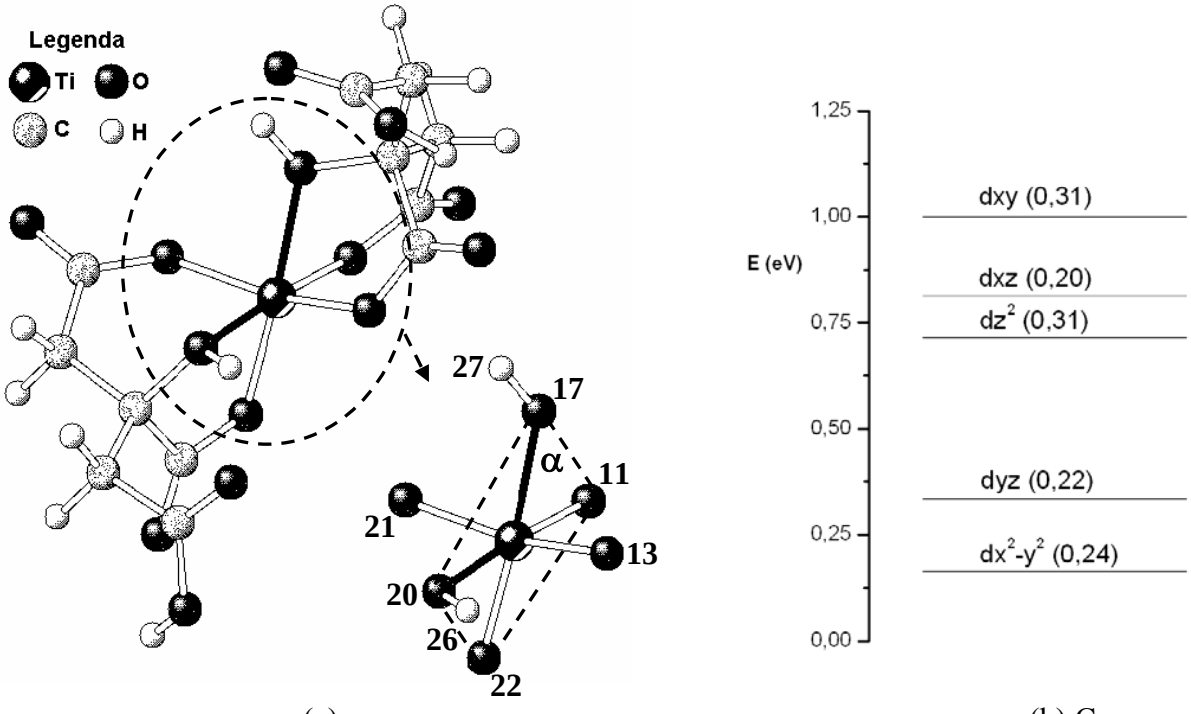
3.2 MEMÓRIA QUÍMICA

A partir da fase precursora observou-se que o sítio de titânio TiO_6, formado pela quelação do titânio com ácido cítrico, é precursor da estrutura titanato TiO_3^{2-} no titanato de cálcio. O titânio hexacoordenado TiO_6 poderia ter simetria octaédrica ou tetraédrica. Os resultados dos cálculos apresentam uma simetria tetragonal distorcida (C_{2v} – Fig.3.7b e Tabela 3.5), em concordância com os orbitais d do titânio. De acordo com a Tabela 3.6 existem quatro oxigênios mais próximos ao Ti (plano equatorial) que formariam ligações mais fortes e dois oxigênios que interagem mais fracamente Ti – O17 e Ti – O20 (oxigênios axiais - Figura 3.7a).

Tabela 3.5: Energias dos orbitais d do Ti no citrato de Ti.

Orbital	***Energia (eV)***
dxy	1,00
dxz	0,81
dz^2	0,72
dyz	0,34
dx^2-y^2	0,17

Observa-se que o plano mais bem orientado de oxigênios (plano equatorial) vizinhos ao Ti tem valor de ângulo diedro $\alpha = 4{,}14^o$.



(a) (b) C_{2v}

Figura 3.7: Estrutura otimizada para o citrato de Ti. (a) cluster do citrato de Ti e sítio de Ti; (b) simetria de orbitais d do Ti.

Tabela 3.6: Distâncias do Ti aos O's na molécula de citrato de Ti.

Ligação	***Distância (Å)***
Ti – O11	1,88
Ti – O13	1,84
Ti – O17	2,19
Ti – O20	2,15
Ti – O21	1,94
Ti – O22	1,81

Após a adição do cálcio à solução há a formação do citrato de Ti e Ca (Figura 3.2 e Tabela 3.7). Observa-se a partir dessa molécula, um plano equatorial mais bem organizado de oxigênios em torno do Ti com ângulo diedro $\beta = 5{,}24°$, aproximando-se de uma estrutura quadrada bipiramidal (Figura 3.8a). Porém, as deformações nas ligações no sítio de Ti devem-se a interferência direta do Ca junto aos oxigênios O11 e O22 (Tabela 3.7).A rotação dos átomos de oxigênio O13 e O11 transforma da configuração tetragonal para a quadrada bipiramidal (D_{3h}). Esse rearranjo de simetria ocorre devido à ligação do oxigênio 13 mudar da posição equatorial para axial, do oxigênio 17 passar da posição axial para equatorial e, finalmente, o oxigênio 11 se deslocar no plano equatorial. Tais mudanças de posição são possíveis por causa de um caminho intramolecular a partir da influência radial do íon cálcio. Nesta estrutura o sítio organometálico de titânio e cálcio já apresenta configuração semelhante a que apresentará no sólido titanato de cálcio. Este fato mostra que o método de síntese, além de conduzir a uma distribuição aleatória e homogênea de sítios organometálicos de titânio e cálcio, já possui uma memória química na síntese do sal de titânio. O estudo do citrato de Ti com outros cátions direcionam a interferência na estrutura do sítio de Ti, com comportamentos tanto análogos como diferenciados. Análogos comparando-se os cátions de mesmo grupo e diferenciado em cátion de grupo diferente. Daí fica bem claro que o Ti é o *formador de rede* e o cálcio é o *modificador da rede*. Analisaram-se as cargas no sítio de Ti no citrato de Ti e no citrato de Ti e Ca (Tabela 3.8), para saber a interferência nos oxigênios ligados ao Ti. Observa-se que há modificação nas cargas dos oxigênios O11 e O22, indicando a influência radial do íon cálcio junto aos oxigênios do sítio de Ti.

Tabela 3.7: Valores de ligação do metal aos oxigênios no citrato de Ti e Ca.

Ligação	***Distância (Å)***
Ti – O11	2,03
Ti – O13	1,86
Ti – O17	1,83
Ti – O20	2,15
Ti – O21	1,92
Ti – O22	2,00
Ca – O11	2,42
Ca – O16	2,38
Ca – O22	2,44
Ca – O41	2,46
Ca – O56	2,40
Ti – Ca	3,55
	Diedro (graus)*
O22 - O21 – O13 – O11 (β)	5,24

*o valor do diedro corresponde ao melhor valor encontrado para os oxigênios ao redor do Ti.

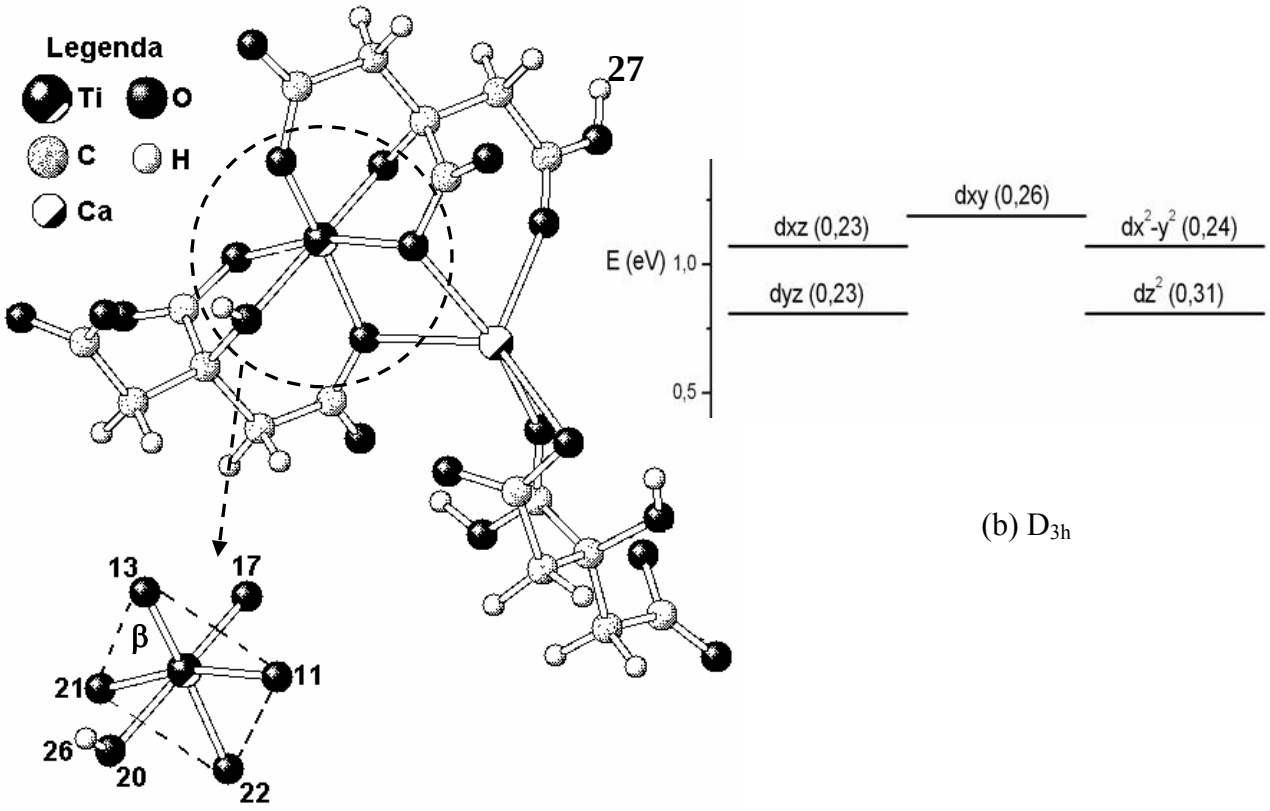


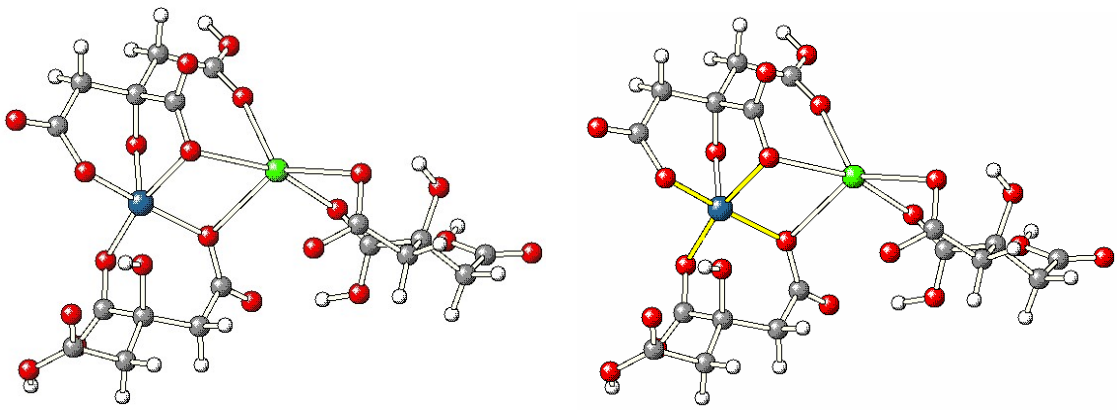
Figura 3.8: Estrutura otimizada para o citrato de Ti e Ca. (a) cluster do citrato de Ti e Ca; (b) diagrama e simetria dos orbitais d do Ti.

Tabela 3.8: Valores de carga do citrato de Ti e citrato de Ti e Ca.

Citrato de Ti	***Citrato de Ti e Ca***
O 11 -0.99	**O 11 -0.87**
O 13 -0.93	O 13 -0.92
O 17 -0.89	O 17 -0.89
Ti 18 2.51	Ti 18 2.52
O 20 -0.89	O 20 -0.89
O 21 -0.89	O 21 -0.89
O 22 -1.02	**O 22 -0.89**
C 8 0.91	C 8 0.92
C 34 0.99	C 34 0.94

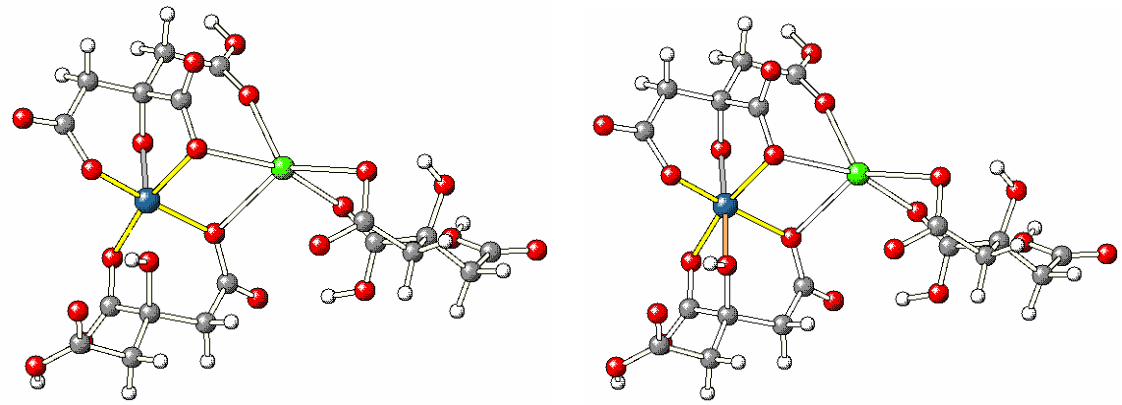
Tal interação radial do íon cálcio na estrutura da molécula causa a transferência intramolecular[20] de um próton (H27) para estabilização do sítio de Ti, favorecendo a ligação do átomo de Ti com o oxigênio O17 e desestabilizando os oxigênios O11 e O22.

No método dos precursores poliméricos na primeira fase obtem-se os compostos organometálicos, que por sua vez, reagindo com etileno glicol, formam uma estrutura polimérica. Este polímero ao decompor causa transformações nas configurações dos organometálicos, havendo um rearranjo estrutural entre o formador da rede (Ti) e o modificador da rede (Ca). Procurou-se modelar estas novas conformações antes de haver a decomposição da estrutura organometálica titânio – cálcio (Fig. 3.9 e Fig. 3.10)



(1) citrato Ti e Ca otimizado **(2) modificação do plano de oxigênios**

Figura 3.9: Estruturas e modificações propostas para o estudo da memória química.



(3) modificação da distância O – Ti **(4) modificação da distância HO – Ti**

Figura 3.10: Estruturas e modificações propostas para o estudo da memória química.

Tabela 3.9: Variações energéticas das estruturas propostas para o estudo da memória química.

Caminho de deformação	ΔE* (eV)
$1 \rightarrow 2$	0,84
$2 \rightarrow 3$	$2{,}72\ 10^{-3}$
$3 \rightarrow 4$	6,11
$1 \rightarrow 4$	6,95
$1 \rightarrow 3$	0,84
$2 \rightarrow 4$	6,11

*calculou-se o ΔE a partir dos valores em unidades atômicas e então convertidos para eV.

Pela Tabela 3.9 observa-se que há em princípio a formação de uma estrutura regular de simetria pentacoordenada D_{3h} (Fig. 3.8b). Por outro lado, a conformação hexacoordenada demanda de um elevado gasto energético, direcionando numa primeira etapa a formação de compostos pentcoordenados (Fig. 3.11) e como conseqüência uma estrutura com uma alta densidade de defeitos (vacância de oxigênios ou oxigênios fracamente ligados ao titânio). Estes dados teóricos mostram que antes da formação da estrutura cristalina existe uma estrutura altamente desordenada, dando um caráter amorfo ao composto resultante. Tais resultados são compatíveis com os resultados experimentais de EXAFS obtidos para o titanato de chumbo [21]. Os dados de EXAFS mostram que a estrutura amorfa, conseqüente da oxidação do organometálico de titânio e chumbo, é rica em configurações pentacoordenadas. Neste caso o amorfo de titanato de chumbo tem propriedades ópticas dependentes da formação de buraco – elétron na distribuição dos níveis de energia na banda de valência e na banda de condução do

material. Como decorrência da amorfização do material $PbTiO_3$ é luminescente. Assim sendo, verificou-se o mesmo efeito físico para o $CaTiO_3$ quando excitado com luz laser de mesmo comprimento de onda.

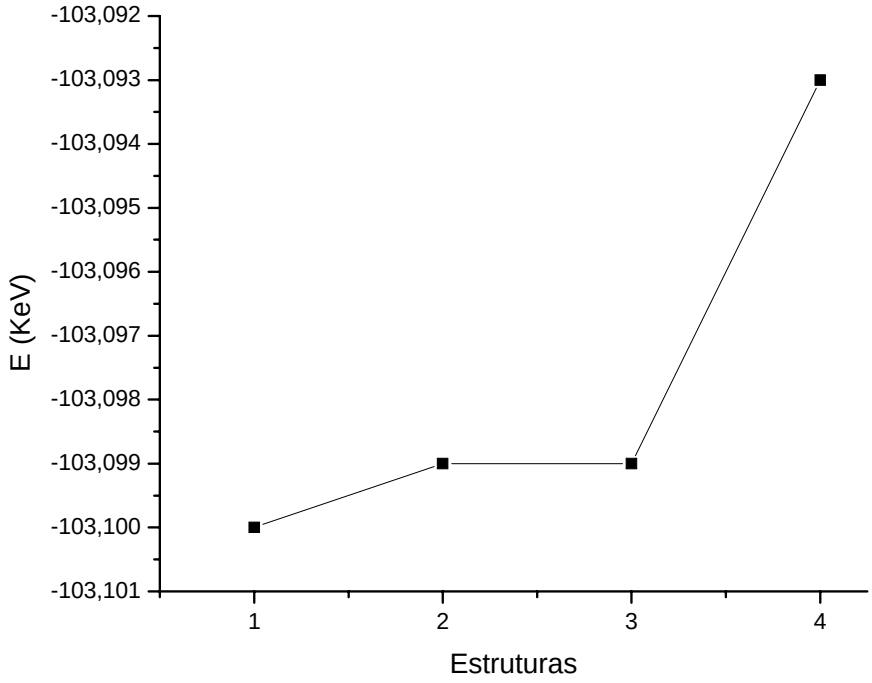


Figura 3.11: Evolução das energias das estruturas propostas para estudo da memória química.

A memória química também foi estudada nos compostos citrato de Ti e Sr e no citrato de Ti e Pb (Fig. 3.12 e 3.13). Observa-se pelos resultados de distâncias e diedros (Tabela 3.12 e Tabela 3.13) que o sítio de Ti é muito pouco deformado pelo Sr, caracterizando uma interação iônica análoga ao cálcio. Entretanto, há um número maior de oxigênios coordenados (oxigênios equatoriais e axiais) ao redor do Sr devido ao seu maior efeito radial. Ao contrário do Sr, o efeito radial do Pb é menor, coordenando apenas três oxigênios. Porém, modifica-se muito mais o sítio de Ti. Aumenta-se à distância entre os cátions devido ao efeito de penetração do Pb ser muito menor em relação aos outros cátions por causa da densidade de sua nuvem eletrônica.

Em geral, por meio da quelação, os citratos formam anéis relacionados com a flexibilidade do ácido cítrico junto aos cátions. Isto é, a deformação do ácido cítrico na complexão de metais tende a criar sítios estáveis e orientados. A memória química está explícita já que o sítio de Ti mantém-se mesmo com as perturbações diretas e indiretas de outros clusters.

Tabela 3.10: Distâncias e diedro para o citrato de Ti e Pb.

Átomos	***Distância (Å)***
Ti – O11	1,92
Ti – O13	1,81
Ti – O17	1,81
Ti – O20	2,20
Ti – O21	1,91
Ti – O22	2,11
Pb – O35	2,29
Pb – O40	2,40
Pb – O41	2,15
Ti – Pb	4,98
	Diedros (graus)
O13 – O20 – O22 – O17	7,80

Tabela 3.11: Distâncias e diedro para o citrato de Ti e Sr.

Átomos	***Distância (Å)***
Ti – O11	2,03
Ti – O13	1,86
Ti – O17	1,83
Ti – O20	2,16
Ti – O21	1,91
Ti – O22	1,99
Sr – O11	2,56
Sr – O16	2,55
Sr – O22	2,60
Sr – O40	2,67
Sr – O41	2,60
Sr – O56	2,55
Ti – Sr	3,71
	Diedros (graus)
O22 – O21 – O13 – O11	5,74

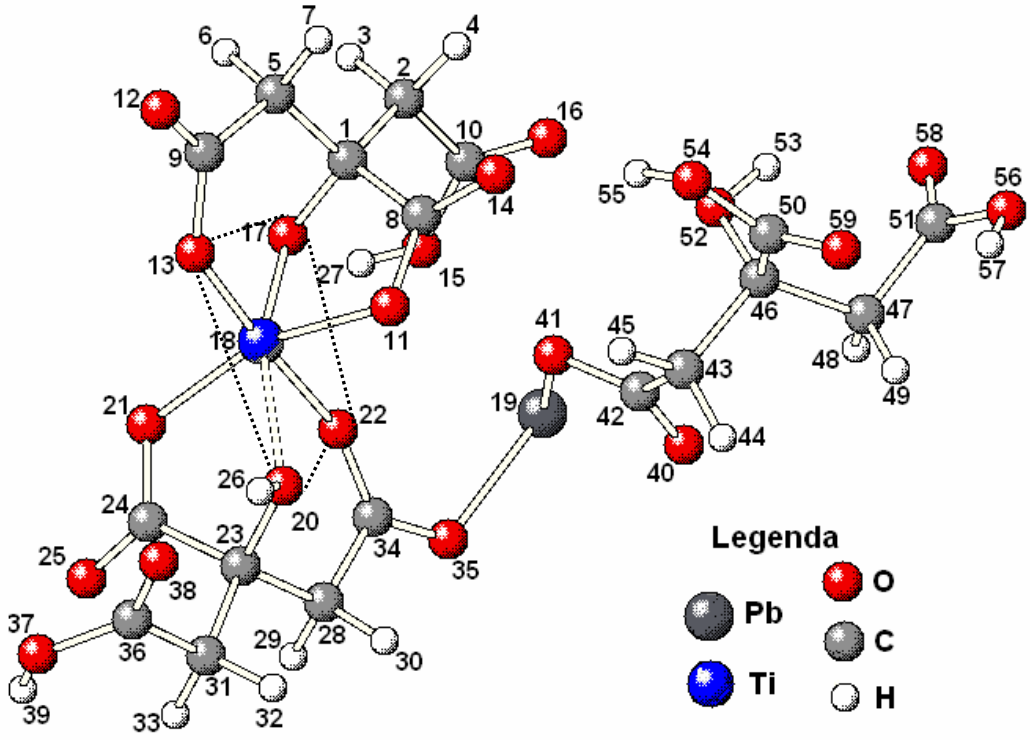


Figura 3.12: Cluster do citrato de Ti e Pb.

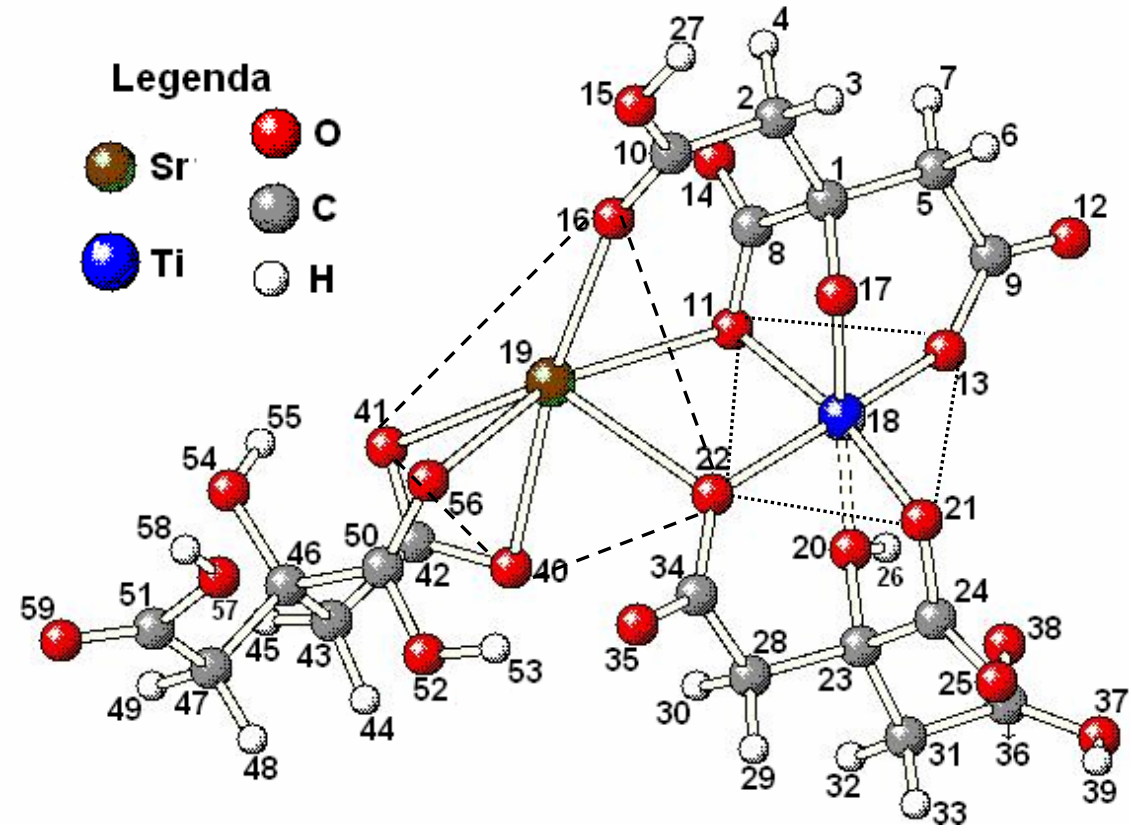


Figura 3.13: Cluster citrato de Ti e Sr.

Tabela 3.12: Cargas NBO para todos os átomos da molécula citrato de Ti e Pb.

Átomo Nº	Carga Natural	Átomo Nº	Carga Natural	Átomo Nº	Carga Natural
C1	0,18	O21	-0,87	O 41	0,93
C2	-0,58	O22	-0,88	C 42	0,97
H3	0,28	C23	0,20	C43	-0,56
H4	0,30	C24	0,91	H44	0,27
C5	-0,58	O25	-0,67	H45	0,29
H6	0,29	H26	0,58	C46	0,21
H7	0,28	H27	0,57	C47	-0,60
C8	0,94	C28	-0,57	H48	0,30
C9	0,93	H29	0,29	H49	0,27
C10	0,93	H30	0,30	C50	0,92
O11	-0,87	C31	-0,60	C51	0,92
O12	-0,60	H32	0,28	O52	-0,81
O13	-0,88	H33	0,29	H53	0,53
O14	-0,70	C34	1,02	O54	-0,76
O15	-0,86	O35	-0,89	H55	0,56
O16	-0,62	C36	0,93	O56	-0,76
O17	-0,90	O37	-0,73	H57	0,54
Ti18	2,45	O38	-0,66	O58	-0,66
Pb19	1,67	H39	0,53	O59	-0,69
O20	-0,87	O40	-0,84		

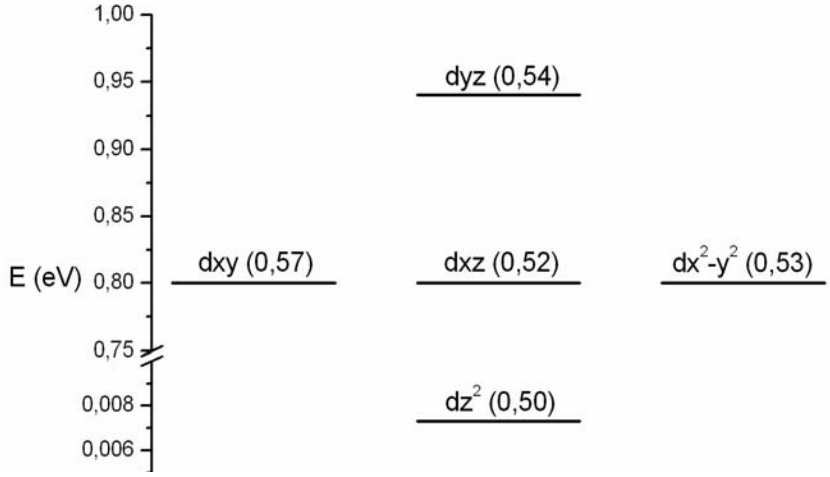
Tabela 3.13: Cargas NBO para todos os átomos da molécula citrato de Ti e Sr.

Átomo Nº	Carga Natural	Átomo Nº	Carga Natural	Átomo Nº	Carga Natural
C1	0,20	O21	-0,89	O 41	-0,93
C2	-0,58	O22	-1,01	C 42	0,91
H3	0,27	C23	0,21	C43	-0,57
H4	0,30	C24	0,93	H44	0,28
C5	-0,58	O25	-0,68	H45	0,27
H6	0,29	H26	0,58	C46	0,23
H7	0,28	H27	0,53	C47	-0,56
C8	0,91	C28	-0,58	H48	0,28
C9	0,94	H29	0,31	H49	0,29
C10	1,02	H30	0,29	C50	1,00
O11	-0,99	C31	-0,59	C51	0,96
O12	0,62	H32	0,29	O52	-0,78
O13	-0,92	H33	0,29	H53	0,57
O14	-0,67	C34	0,99	O54	-0,82
O15	-0,75	O35	-0,72	H55	0,54
O16	-0,79	C36	0,93	O56	-0,82
O17	-0,89	O37	-0,77	H57	-0,80
Ti18	2,49	O38	-0,65	O58	0,53
Sr19	1,93	H39	0,54	O59	-0,66
O20	-0,89	O40	-0,88		

Os valores de carga dos clusters dos citratos (Tabela 3.12 e Tabela 3.13) são semelhantes entre si. A pouca variação corresponde a um efeito de interação iônica análogo para cátions diferentes. Remete-se a isso a memória química e a estabilização da molécula por maior compartilhamento eletrônico possível por parte dos sítios metálicos. A concentração de elétrons não é viável à estrutura, mas sim, a maior formação possível de anéis para interação intramolecular.

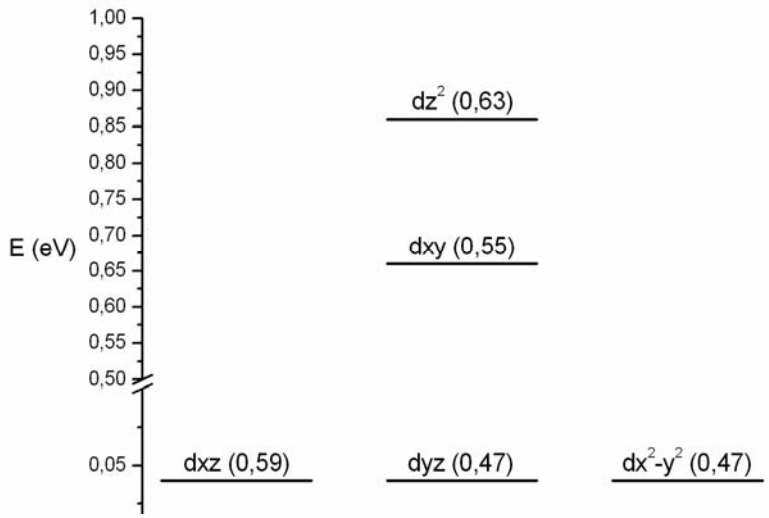
A simetria D_{3h} do sítio de Ti no citrato de Ti e Ca (Fig. 3.9b), obtida pela análise dos orbitais d do Ti, reflete o efeito direto do modificador da rede já na fase precursora. Seguindo-se a mesma análise para as simetrias do sítio de Ti no citrato de Ti e Sr e no citrato de Ti e Pb (Fig. 3.14 e Fig. 3.15), observa-se as diferentes influências dos modificadores de rede na distribuição energética dos orbitais d. No citrato de Ti e Pb o sítio de Ti adquire simetria D_{3h} distorcida, já o citrato de Ti e Sr adquire simetria Oh distorcida. O orbital dz^2 em ambos os casos é fundamental para o sistema, pois, é o mais influenciado.

As cargas naturais do Ti são semelhantes em todos os citratos com valores que variam entre 2,45 e 2,51. Porém, as somas das cargas nos orbitais d do Ti variam de acordo com a interação de cada modificador. No citrato de Ti e Ca o valor da soma é igual a 1,27 e nos citrato de Ti e Pb e citrato de Ti e Sr são respectivamente de 2,66 e 2,71. Por meio desses dados observa-se que a interação dos modificadores Sr e Pb são análogas, apesar de coordenarem número diferente de oxigênios e de elétrons.



D_{3h} - distorcido

Figura 3.14: Simetria e distribuição das energias dos orbitais d do Ti no cluster citrato de Ti e Pb.



Oh - distorcido

Figura 3.15: Simetria e distribuição de energia dos orbitais d do Ti no cluster citrato de Ti e Sr.

LUMINESCÊNCIA

Para todas as moléculas com memória químicas polimerizadas há o comportamento análogo.

A propriedade luminescente é observada em sólidos amorfos e o seu desenvolvimento é dependente da duração do tratamento térmico do material e de seus defeitos [5, 6, 7, 22]. A luminescência aumenta conforme o maior tempo de calcinação do material, isto é, menor quantidade de material orgânico (Figura 3.16b). Isso ocorre porque há uma diminuição e maior discriminação nos níveis energéticos, diminuindo a possibilidade da conversão de energia luminosa para energia vibracional. O efeito da luminescência é dependente da distância e organização entre átomos, sendo característica da fase amorfa. Nesta fase devido a amorfização do material, distribuição aleatória dos átomos, há formações estruturais do Ti pentagonal a hexagonal, porém, não existindo tais estruturas rigidamente [23], mas sim, intermediários entre as estruturas. Esses intermediários são ambientes regulares e irregulares, os quais coexistem com a distribuição randômica e os defeitos estruturais inerentes à fase do material.

Essa tendência revela-se até a queima da resina e obtenção do $CaTiO_3$ amorfo (Figura 3.7a) como pó.

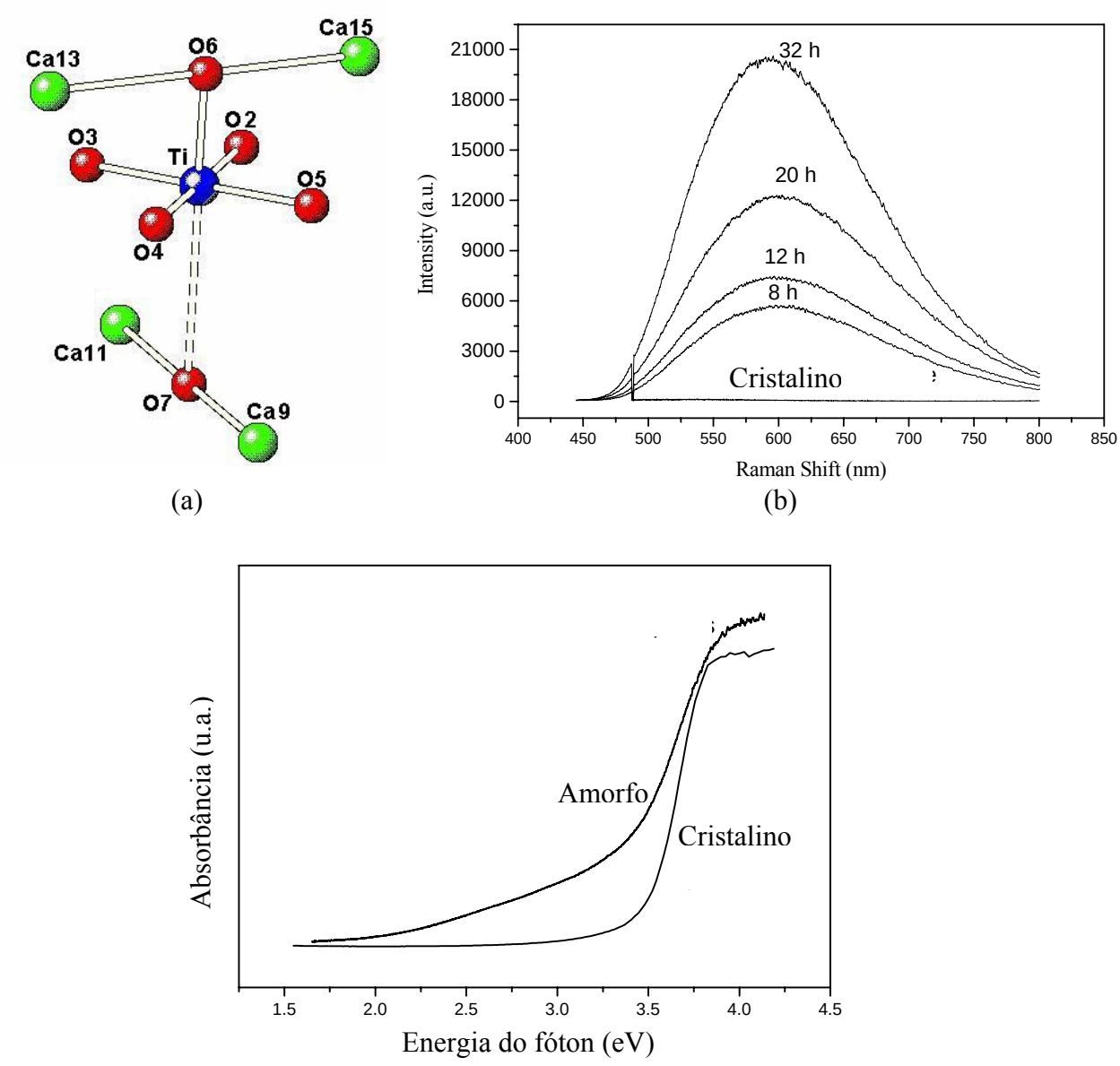


Figura 3.16: Fotoluminescência. (a) cluster $CaTiO_3$ na fase amorfa; (b) Medida de luminescência do $CaTiO_3$ na fase amorfa; (c) Espectro de UV-visível por reflectância.

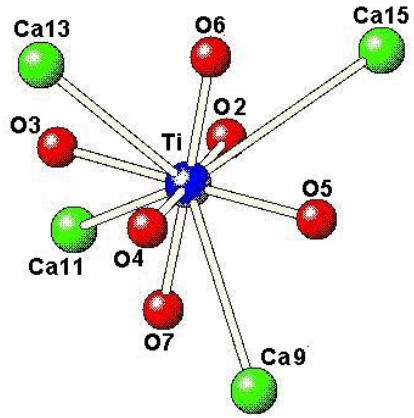
Esses defeitos foram recentemente relacionados à fotoluminescência em vários trabalhos [6, 7, 22]. Relata-se que a desordem em sólidos é responsável pelo efeito luminescente [4, 20], isto é, a formação não periódica e os defeitos de rede causam uma distribuição singular de níveis eletrônicos. Conseqüentemente o material adquire propriedades até agora desconhecidas e importantíssimas do ponto de vista tecnológico[6, 7].

Uma das diferenças entre a fase amorfa e cristalina está centrada no valor de *gap* de banda desse material. Analisando-se esse valor por meio da densidade de estados

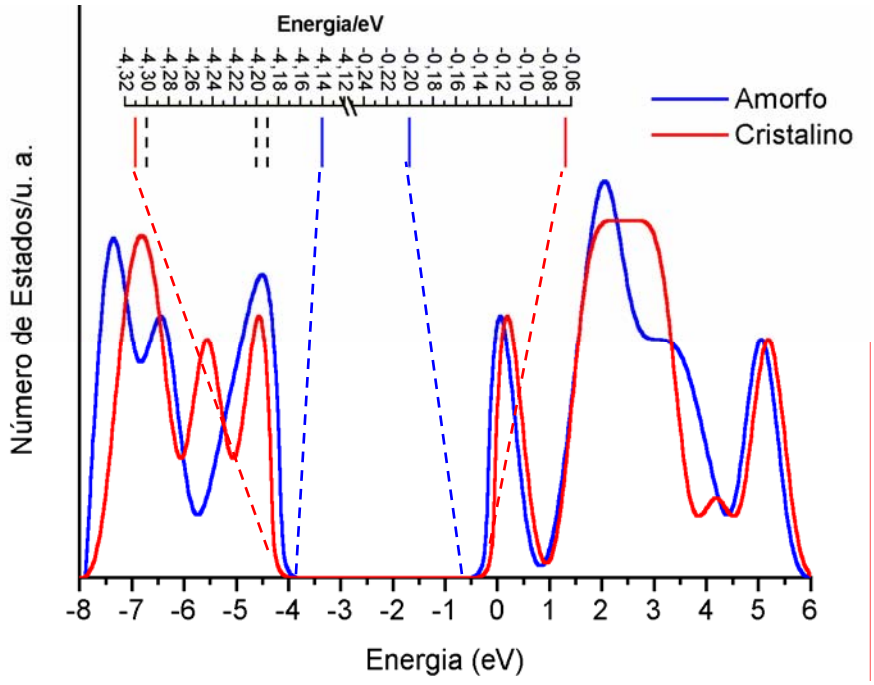
(DOS - Figura 3.17b), observa-se que a luminescência na fase amorfa é referente ao menor valor de *gap* e também ao maior número de estados dentro do intervalo *gap* da fase cristalina, o que facilita e aumenta a probabilidade de saltos quânticos dos elétrons, porque os níveis eletrônicos estão mais próximos, mais distribuídos e o intervalo de energia é menor para o salto. Os resultados obtidos por UV-visível de reflectância (Fig. 3.16c) mostram o comportamento diferenciado entre a fase cristalina e a fase amorfa, observa-se que o valor do *gap* de banda do material é diferente e, portanto, a excitação dos elétrons ocorre de maneira diferenciada.

A razão para o efeito luminescente na fase randômica deve-se ao fato dos oxigênios terem a maior densidade de estados eletrônicos na banda de valência, e na banda de condução há o predomínio dos metais Ti e Ca (Fig. 3.18). Observa-se que na banda de condução o formador da rede (Ti) possui menor densidades de estados eletrônicos do que o modificador da rede (Ca). Isto reflete que o responsável pela alta luminescência na fase amorfa é o cálcio devido ao grande número de estados que lhe são característicos. Por esse ponto de vista os elétrons a serem excitados são os dos oxigênios, entretanto, os níveis a receber tais elétrons excitados seriam formados por ambos os metais. Devido ao maior número de estados eletrônicos pertencerem ao íon cálcio, este é favorecido e necessário para níveis receptores de elétrons.

A perda da luminescência na fase cristalina deve-se a periodicidade da estrutura, isto é, as ligações são iguais e há maior discriminação nos níveis de energia. Há um decréscimo no número de defeitos na estrutura, influenciando os estados energéticos dos níveis eletrônicos. Nesta fase há somente a geometria hexagonal, formando-se a perovskita (Figura 3.17a) com simetria Td (Figura 3.19). Os valores indicados na Tabela 3.14, abaixo, demonstram as distâncias na representação do $CaTiO_3$ cristalino.



(a)



(b)

Figura 3.17: Estrutura e análise para o titanato de cálcio. (a) cluster $CaTiO_3$ cristalino; (b) Densidade de estados – DOS.

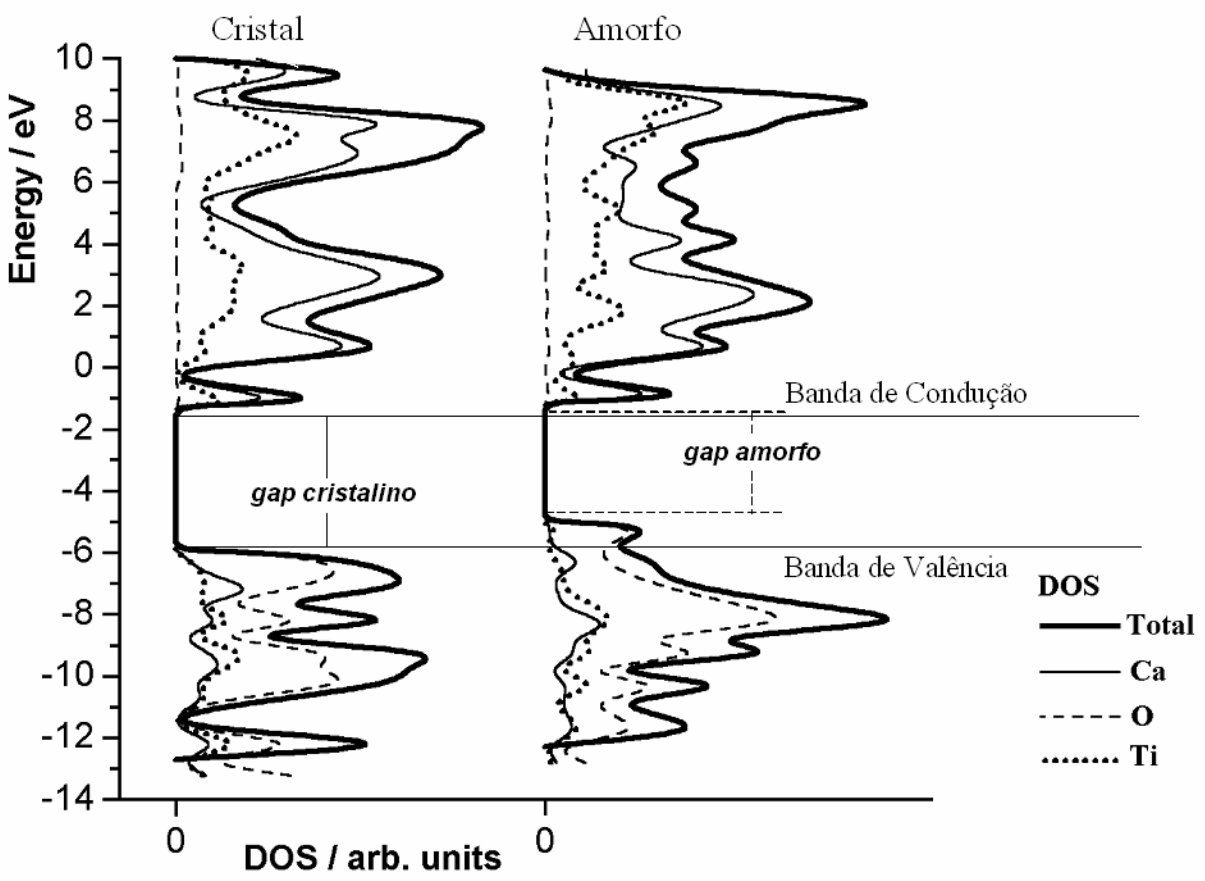
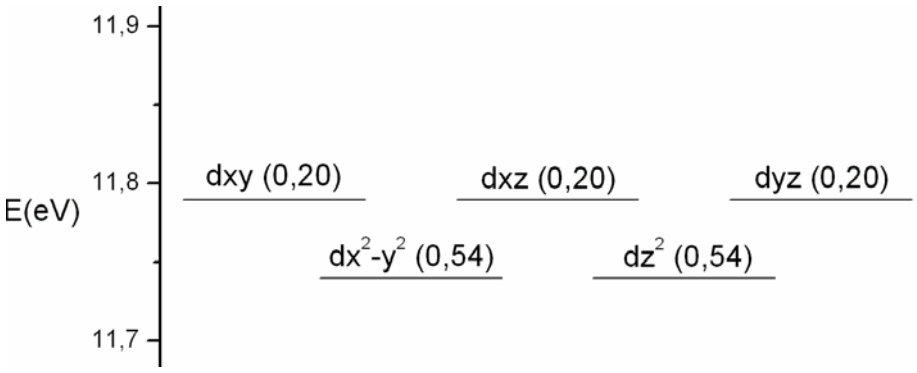


Figura 3.18: Densidade de estado (DOS) para o $CaTiO_3$ cristalino e amorfo.

Tabela 3.14: Valores da distância de ligação no $CaTiO_3$ cristalino.

Ligação	***Distância (Å)***
Ti – Om	1,82
Ti – Ca	3,16
Ca – On	2,58

m = oxigênios ligados ao Ti (2,3,4,5,6 e 7).
n = oxigênios ligados a cada Ca.



Td

Figura 3.19: Simetria e distribuição de níveis energéticos dos orbitais d do átomo de Ti.

Observa-se que a distância Ti – Ca da molécula de citrato metálico de Ti e Ca e a mesma distância Ti – Ca da molécula de titanato de cálcio cristalino são próximas, com variação de 0,39 Å. Essa variação de distância implica que a distância média Ti – Ca na fase amorfa está no intervalo de valor do citrato de Ti e Ca (3,55 Å) e do $CaTiO_3$ cristalino (3,16 Å).

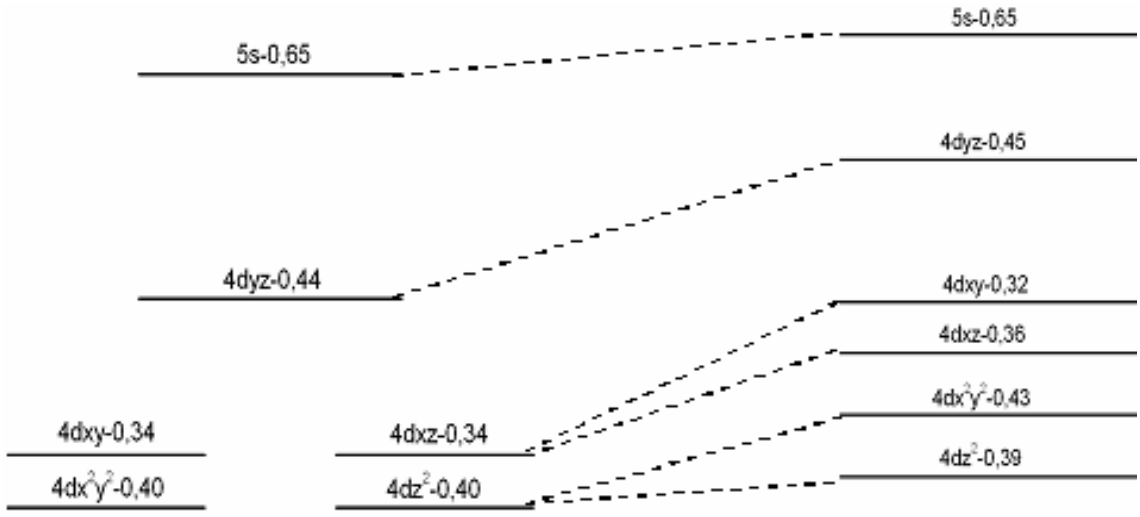
Fase Precursora do Niobato de Chumbo e Magnésio

Na síntese do material niobato de chumbo e magnésio (PMN) a rota escolhida para a formação dos sais de citratos pelo método Pechini é fundamental para eliminação da fase pirocloro niobato de chumbo (PN). Evidências experimentais mostram que ao formar primeiro a solução de citrato de Nb e Pb e a seguir adicionar o íon magnésio, existe a formação da fase pirocloro. Porém, ao obtermos o citrato de Nb e Mg e, posteriormente, adicionarmos o íon chumbo, a presença da fase pirocloro é eliminada.

Devido a esse fato as moléculas precursoras ao PMN obtidas via método Pechini, foram estudadas por meio de cálculos mecânicos quânticos.

Constatou-se que o sítio de Nb complexado em pH ácido adquire configuração pirâmide com base quadrada e em pH neutro adquire configuração tetragonal (Fig. 3.20a e 3.20b) nas soluções de citrato de Nb. Observa-se que o sítio tetracoordenado é mais energético, isto é, mais instável em relação ao sítio pentacoordenado.

Observando-se as estruturas de citrato de Nb (Figura 2.6) há duas carboxilas desimpedidas em ambas. Porém, no citrato de Nb em pH ácido a molécula é mais simétrica, por causa do maior número de hidrogênios, aumentando-se a probabilidade de uma interação homogênea em qualquer das carboxilas. Esse hidrogênio distribui simetricamente a densidade de carga na molécula, portanto, as carboxilas tornam-se equivalentes. No entanto, no citrato de Nb em pH neutro, há menor número de hidrogênios, diminuindo-se a simetria da molécula e a probabilidade de uma interação homogênea, já que o Nb e a densidade eletrônica no sistema são diretamente afetados por esse hidrogênio.



(a) D_{3h} (b) C_{2v}

Figura 3.20: Orbitais s e d do sítio de Nb. (a) pH ácido; (b) pH neutro.

Por meio dos cálculos quânticos pode-se propor uma afinidade protônica ao sal citrato de Nb (Equação 4). Tal valor expressa que o sal citrato de Nb é suscetível a protononação a razão pela qual se tornaria mais simétrico e com sítios de maior homogeneidade.

$$[Nb(C_{12}O_{14}H_{12})]^{+} + H_2O \longrightarrow Nb(C_{12}O_{14}H_{11}) + H_3O^{+} \quad \Delta E \approx 32{,}52 \text{ kcal/mol}$$

Equação 4

Na formação do citrato de Nb e Pb (Fig. 3.21) os resultados teóricos mostram que há um maior número de carboxilas disponíveis para a interação com o íon magnésio, isto é, há maior número de sítios reativos disponíveis para o íon magnésio. Este fato aumenta a probabilidade do íon Mg interagir em um sítio desfavorável à formação do niobato de magnésio e chumbo (PMN). Desta forma propicia-se a formação da fase deletéria pirocloro, niobato de chumbo (PN).

Porém, obtendo-se primeiramente o citrato de Nb e Mg (Fig. 3.22), há menor número de carboxilas disponíveis para o íon Pb reagir. Assim sendo, exite um menor número de sítios reativos disponíveis diminuindo-se a probabilidade do íon Pb formar a fase pirocloro, obtendo-se uma molécula na qual a distribuição dos metais favorece a formação da fase PMN.

Devido a maior difusão da nuvem eletrônica ao redor do Pb, este interage com quatro oxigênios nas moléculas de citrato (Fig. 3.21), sendo que, não há perturbação dos oxigênios ligados diretamente ao sítio de Nb. Já, o efeito radial do íon magnésio; sua

nuvem eletrônica é menos difusa, este interage com 6 oxigênios das moléculas de citrato, sendo que, 2 oxigênios estão diretamente ligados ao sítio de Nb (Fig. 3.22). Isto reflete a maior facilidade do íon magnésio em difundir, isto é, de aproximar-se do sítio de Nb e com isso diminuir o número de carboxilas disponíveis, aumentando e direcionando a probabilidade de formação do PMN.

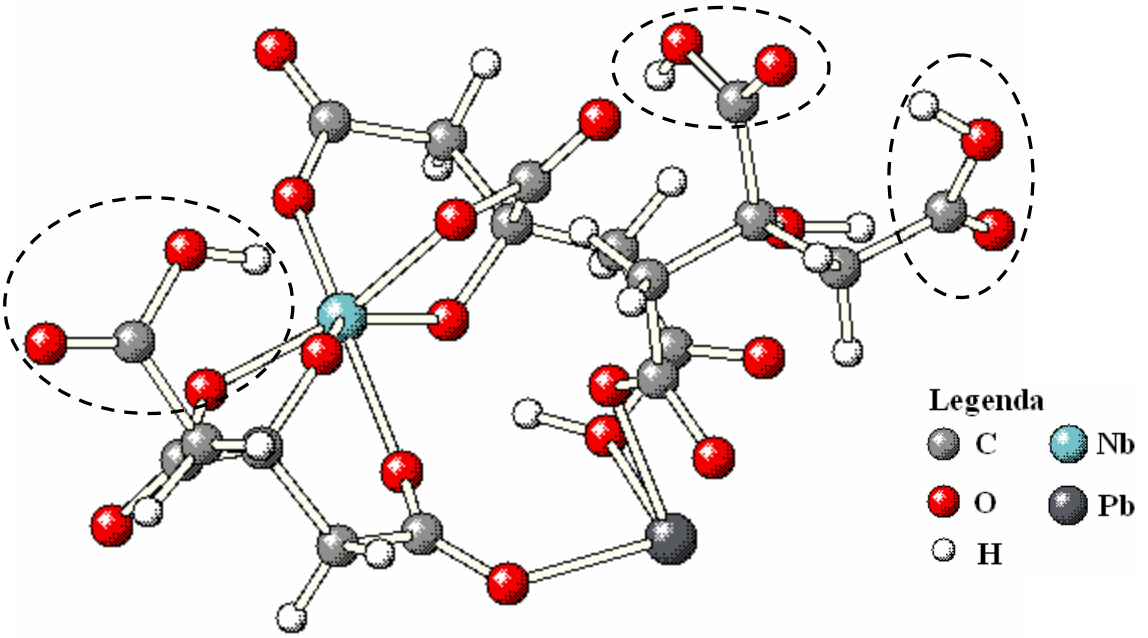


Figura 3.21: Cluster citrato de Nb e Pb destacam-se as carboxilas disponíveis para reagir com o íon magnésio.

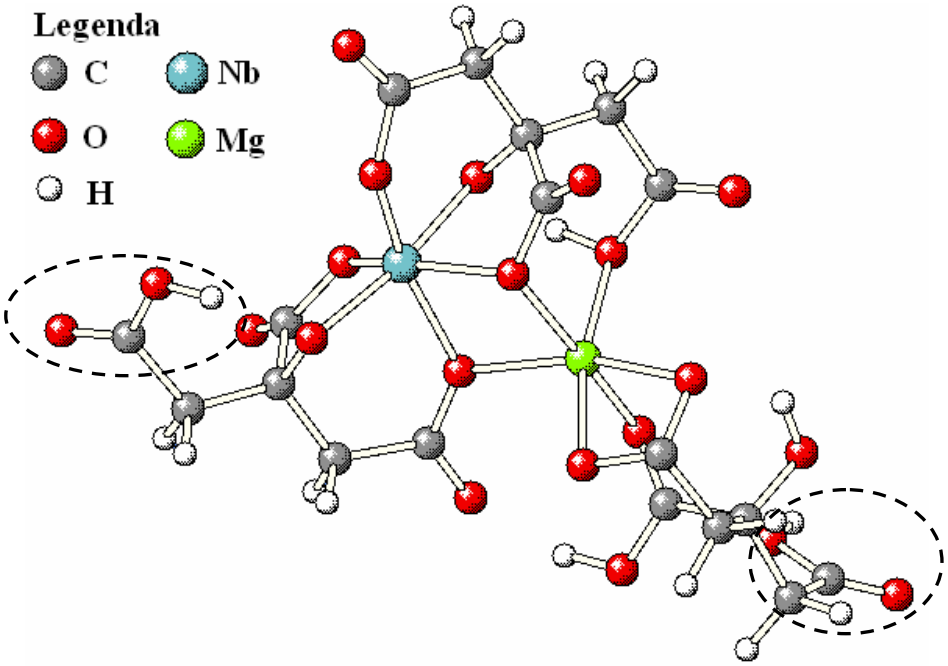


Figura 3.22: Cluster citrato de Nb e Mg destacam-se as carboxilas disponíveis para reagir com o íon chumbo.

A Figura 3.23 ilustra a probabilidade da organização estrutural quando as moléculas citrato de Nb e Mg e citrato de Nb e Pb formam um único cluster. Observa-se que a polimerização é mais organizada pela fração do cluster pertencente ao citrato de Nb e Mg por causa dos poucos sítios carboxílicos disponíveis (Figura 3.23a). A fração relativa ao citrato de Nb não forneceria sítios para polimerização, pois, não há carboxilas desimpedidas (Figura 3.23b). Já o citrato de Nb e Pb é mais aleatório porque teria maior número de sítios carboxílicos desimpedidos para a polimerização (Figura 3.23c). Porém, auxiliaria para o enovelamento com clusters vizinhos, orientando e imobilizando os cátions formadores e modificadores de rede.

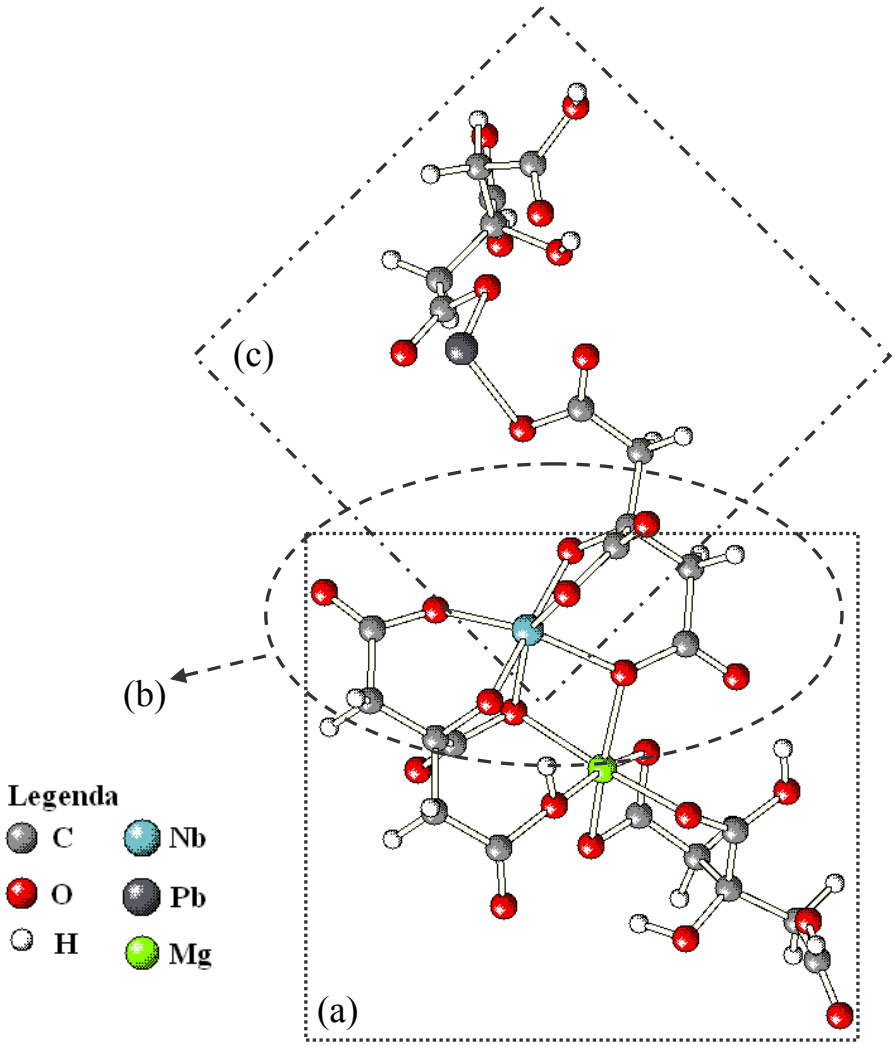


Figura 3.23: Cluster precursor de PMN. (a) citrato Nb e Mg; (b) citrato de Nb; (c) citrato Nb e Pb.

CAPÍTULO 4: CONCLUSÕES

Concluiu-se que a mudança de configuração em relação ao titânio e a interação com o cálcio estão em relação muito estreita com a propriedade de luminescência por meio da formação de ambientes químicos regulares e irregulares. Durante o processo há três formas de configuração do Ti, sendo: tetragonal, pentagonal e hexagonal; as quais são responsáveis pelas propriedades e obtenção do $CaTiO_3$.

A perda de luminescência na fase cristalina do $CaTiO_3$ deve-se à predominância de ambientes químicos regulares e a inexistência de ambientes químicos irregulares, isto é, a desordem e a grande quantidade de defeitos na fase amorfa são essenciais para a presença dessa propriedade, tanto devido as distâncias atômicas irregulares como na distribuição aleatória dos clusters de TiO_6.

A memória química está relacionada ao número de oxigênios vizinhos ao formador da rede Ti. Esse número é uma constante durante todo o processo de formação da rede cristalina. Havendo um plano equatorial de quatro oxigênios e dois oxigênios axiais (perpendiculares) a esse plano (TiO_6). Estes clusters dos citratos formados interagem ionicamente.

O estudo da memória química na fase precursora demonstra que a estrutura pentacoordenada está interagindo a média distância com um sexto oxigênio, resultando numa pequena variação de energia. A estrutura hexacoordenada é desfavorecida devido ao alto valor de energia necessária ao processo de formação do TiO_6. Nos resultados dos espectros de RMN observa-se que há uma variação na densidade eletrônica do carbono devido à influência dos metais. Esses dados estão em consonância com as densidades eletrônicas obtidas pelos cálculos mecânicos quânticos dos átomos de carbono do ácido cítrico padrão e quelado.

A partir dos estudos com outros citratos, formados pelo método Pechinni, a memória química revela-se intrínseca a rota de síntese utilizada. Sendo que a memória química é influenciada pelos cátions formadores e modificadores de rede, devido ao número de oxigênios que coordenam planos equatoriais e oxigênios axiais.

O pH é importante durante a formação do citrato de Nb pelos sítios carboxílicos disponíveis mantendo-se essa característica no decorrer das adições metálicas, implicando significativamente na quantidade do produto final, no caso o PMN.

Etapas Futuras

- Estudar os citratos de cálcio e titânio por espectroscopia de Raman e comparar os resultados com os dados de Ressonância Magnética Nuclear e de mecânica quântica.

- Dopagem do titanato de cálcio com estrôncio ou bário para verificar a influência desses íons nas propriedades de fotoluminescência.

- Aperfeiçoar os cálculos de Mecânica Quântica para verificar com maior profundidade teórica as propriedades de fotoluminescência.

- Aumentar o tamanho do "cluster" para verificar sua influência nas propriedades de fotoluminescência.

Referência Bibliográfica

1) Brito, G. A. O. **Estudo Mecânico Quântico de Sistemas Ferroelétricos.** 1999. Dissertação (Mestrado em Físico – Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos.

2) **F**. M. Pontes, E. R. Leite, E. J. H. Lee, E. Longo, J. A. Varela. **Journal of the European Ceramic Society**, v.21 (3) (2001) p. 419

3) F. M. Pontes, E. J. H. Lee, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, **Journal of Materials Science**, v.35:(19) (2000) p. 4783

4) Longo, E. et al. Microstruture and phase evolution of $SrTiO_3$ thin films on Si prepared by use of polymeric precursors. **Materials Letters,** v.31 (1997) p. 173 – 178.

5) Pizani P. S. et al. Photoluminescence in Disordered Solids. **Applied Physics Letters**

6) Santos, L. P. S. et al. Photluminescence of nanostructured $PbTiO_3$ processed by high-energy mechanical milling. **Applied Physics Letters**, vol. 78 (2001), n. 15, p. 2148 – 2150.

7) Longo, E. et al. Amorphization and grain size effect on milled PbTiO3 studied by Raman scattering and visible photoluminenscence emission. **Applied Physics A**, 2001.

8) Mi, G et al. Formation of $CaTiO_3$ by griding from mixtures of CaO or $Ca(OH)_2$ with anatase or rutile at room temperature. **Powder Technology** v.97 (1998) p. 178 – 182.

9) Yu, C.Y. et al. Studies of $CaTiO_3$ based catalysts for the oxidative coupling of Methane. **Applied Catalysis A,** General, v.158 (1997) p. 201 – 214.

10) Woodfield, B. F. et al. Molar heat capacity and thermodynamic functions for $CaTiO_3$. **J. Chem. Thermodynamics,** v.31 (1999) p. 1573 – 1583.

11) E.C. Paris; E.R. Leite; E. Longo; J.A. Varela. Synthesis of $PbTiO_3$ by use of polymeric precurcors. Matterials Letter, 37 (1998) p. 1-5.

12) Leite, E.R.; Sousa, C.M.G.; Longo, E.; Varela, J.A.. Influence of Polymerization on the Synthesis of $SrTiO_3$: Part I. Characteristics of the Polymeric Precursors and their Thermal Decomposition. **Ceramics International**, v.21 (1995) p. 143-152.

13) Kwok, H. L. **Eletronic Materials.** Boston: PWS Publishing Company, 1997.

14) Atkins, P. W. **Quanta**. 2 .nd, Oxford University Press, 1991. p. 326 - 329

15) Warren, B. E. **J. Am. Ceram. Soc**. v.21 (1938), p. 259-265.

16) Zachariasen, W. H.. **J. Am. Ceram. Soc.** v.54 (1932), p. 3841-3851.

17) Ulmann, D. R.; Kreidl, N. J. Gels. In Beall, G. H.; Duke, D. A. (Ed.) **Glass Science and Technology.** London: Academic Press, 1983. v.1, cap.7, p. 404 – 444.

18) Gaussian 98, Revision A.6, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998 (referenciado deste modo a pedido dos autores).

19) Yamada, Z.Z.; Yamada, H.; Miller, G.R.. Synthesis and Characterization of High-Purity $CaTiO_3$. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v.64 (1985) p. 1550 – 54.

20) Tauc, J.; Wood D. L.,. **Phys. Rev. B**, v.5, (1972). p.3144.

21) Sambrano, J.R.; Sousa, A.R. de; Queralt, J.J.; Andrés, J.; Longo, E. A theoretical analysis on the intramolecular transfer of a-alanine in an aqueous medium. **Chemical Physics Letters**, v.294 (1998) p. 1-8.

22) Leite, E. R. et al. Amorphous Lead Titanate: a New Wide – band Gap Semiconductor with Photoluminescence at Room Temperature. **Advanced Materials for optics an Eletronics**, vol. 10, (2000) p.235 – 240.

23) Pizani, P. S. et al. Photoluminescence of disordered ABO3 perovskites. **Applied Physics Letters**, vol. 77, n. 16, (2000) p. 824 – 826.

24) Mathey, F.; Sevin, A. Molecular Chemistry of the Transition Elements: An Introductory Course. John Wiley & Sons Ltd., 1996.