

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS**  
**MATERIAIS**

**Silvia Leticia Fernandes**

**ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES ELETRO-  
ÓPTICAS E ESTRUTURAIS DE NANOPARTÍCULAS DE  
 $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Ln}^{3+}$  (Ln=Eu, Tb) OBTIDAS POR PROCESSO  
QUÍMICO**

**ARARAQUARA**

**2012**

**Silvia Leticia Fernandes**

**ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES ELETRO-ÓPTICAS E  
ESTRUTURAIS DE NANOPARTÍCULAS DE  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Ln}^{3+}$  (Ln=Eu, Tb)  
OBTIDAS POR PROCESSO QUÍMICO**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração materiais cerâmicos, sob a orientação da Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Aparecida Zaghete Bertochi

**ARARAQUARA**

**2012**

Fernandes, Silvia Leticia.

Estudo comparativo das propriedades eletro-ópticas e estruturais de nanopartículas de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Ln}^{3+}$  (Ln=Eu, Tb) obtidas por processo químico / Silvia Leticia Fernandes, 2012

102 f.

Orientadora: Maria Aparecida Zaghete Bertochi

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2012

1. Cerâmicas. 2. Titanato de lítio e lantânio. 3. Perovskita. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

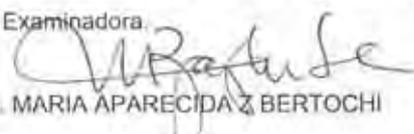
## FOLHA DE APROVAÇÃO



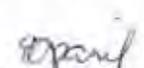
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
CAMPUS DE BAURU  
FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU

### ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE SILVIA LETICIA FERNANDES, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 05 dias do mês de março do ano de 2012, às 09:00 horas, no(a) Sala de Seminários - LIEC - Araraquara, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. MARIA APARECIDA Z BERTOCHI do(a) Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química de Araraquara, Prof. Dr. RODRIGO FERNANDO COSTA MARQUES do(a) Universidade Federal de Alfenas, Instituto de Ciência e Tecnologia, Profa. Dra. ELAINE CRISTINA PARIS do(a) EMBRAPA / Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de SILVIA LETICIA FERNANDES, intitulada "ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES ELETRO-ÓPTICAS E ESTRUTURAS DE NANOPARTICULAS DE  $La_{0.5}Li_{0.5}TiO_3:Ln^{3+}$  (Ln= Eu, Tb) OBTIDAS POR PROCESSO QUÍMICA". Após a exposição, a discente foi argüida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovada. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

  
Profa. Dra. MARIA APARECIDA Z BERTOCHI

  
Prof. Dr. RODRIGO FERNANDO COSTA MARQUES

  
Profa. Dra. ELAINE CRISTINA PARIS

*Dedico a minha filha Gabriela Fernandes, ao meu futuro  
esposo, Matheus Saccardo Gonçalves e aos meus pais  
Maria Helena e João Fernandes, por todo amor e  
compreensão.*

## AGRADECIMENTOS

*Sou imensamente grata a todas essas pessoas que fazem parte da minha vida e de alguma maneira dedicaram seu tempo a torná-la mais feliz. Acredito que a felicidade não vem sozinha, vem sempre acompanhada desses pequenos gestos de afeto e carinho, que fazem nossos dias serem melhores. E a soma de dias felizes faz uma vida inteira valer a pena.*

*Agradeço de todo coração....*

*...a minha professora orientadora Maria Aparecida Zaghete, pelos preciosos ensinamentos ao longo do desenvolvimento deste trabalho - não tenho palavras pra te agradecer;*

*...a pós-doutoranda Gisele Gasparotto, pela oportunidade, pelos ensinamentos e por toda ajuda – serei eternamente grata;*

*...ao professor colaborador Marco Aurélio, pelas longas discussões, pelo tempo dedicado e pelas medidas de luminescência;*

*...ao professor Máximo, USP - São Carlos, pelas medidas de fotoluminescência;*

*...a minha filha, Gabriela Fernandes, por entender e aceitar a distância e, sobretudo pelo amor incondicional. Você é uma filha maravilhosa, educada, carinhosa e muito querida - te amo;*

*...ao meu futuro esposo, Matheus Saccardo Gonçalves, pelo apoio incondicional, por todo carinho, dedicação e compreensão. Agradeço por me apoiar sempre em todas as decisões, e, sobretudo estar ao meu lado- te amo;*

*...aos meus pais, Maria Helena e João Fernandes, as minhas irmãs, Simone, Sandra e Sara Fernandes, ao meu sobrinho Fernando, aos meus avôs, Maria e Irineu Casemiro e aos meus “stepparents”, Nine e Ne - vocês são a melhor família que alguém poderia ter;*

*...as minhas amigas, Cibele, Daniela, Gisane, Glenda, Guilhermina e Larissa, pela ajuda, pelos ensinamentos, pelos momentos de alegria e até pelos momentos de choro. Vocês acompanharam esse trabalho bem de pertinho e sabem a importância disso tudo- sem vocês, nem eu nem este trabalho seríamos o mesmo;*

*...a todos os colegas que de alguma maneira colaboraram com esse trabalho, Ademir, Anderson, Éderson, Luisa, Márcio, Neide, Tarek, Willian - muito obrigada;*

*...a FAPESP, pelo apoio financeiro e pela bolsa concedida.*

*...e, sobretudo a DEUS, pela vida e por toda felicidade.*

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

*Charles Chaplin*

FERNANDES, S.L, *Estudo comparativo das propriedades eletro-ópticas e estruturais de nanopartículas de  $La_{0,5}Li_{0,5}TiO_3:Ln^{3+}$  ( $Ln=Eu, Tb$ ) obtidas por processo químico*. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais)- UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2012.

## RESUMO

Materiais cerâmicos são utilizados em muitas aplicações, tais como: capacitor de multicamadas, transdutores, sensor piroelétrico, dispositivos elétricos e eletro-ópticos. Nos últimos anos, tem havido uma crescente demanda por materiais de melhor desempenho e funcionalidade. Esta demanda tem acelerado o desenvolvimento de técnicas de síntese para produzir pós com partículas bem definidas em tamanho, forma e cristalinidade. Dentre as técnicas utilizadas até o momento, o método dos precursores poliméricos e o método sol-gel têm sido considerados ideais para a preparação destes materiais. Porém, apesar dos recentes avanços, muitos aspectos ainda podem ser melhorados para obtenção de titanatos com propriedades físico-químicas otimizadas. Além do método de síntese, as propriedades dos materiais podem ser melhoradas pela inserção de dopantes. Este trabalho visou introduzir  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$  em  $La_{0,5}Li_{0,5}TiO_3$  e estudar as propriedades estruturais e ópticas dos pós obtidos pelos métodos Pechini e sol-gel, bem como a correlação de tais estudos com as propriedades elétricas do material. As caracterizações estruturais revelaram a cristalinidade e a morfologia do titanato de lítio e lantânio nominalmente puro e dopado com  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$ . As caracterizações ópticas e elétricas forneceram informações para melhor entendimento da condutividade desses compostos.

**Palavras chaves:** cerâmicas, titanato de lítio de lantânio, perovskita.

## ABSTRACT

Ceramic materials have been used in many applications such as multilayer capacitor, transducer, piezoelectric sensor, electrical and electro-optics devices. In recent years there has been a growing demand for better materials performance and functionality. This demand has accelerated the development of synthesis techniques to produce powders with well-defined particle size, shape and crystallinity. Among the techniques used so far, the polymeric precursor method and sol-gel method have been considered ideal for the preparation of these materials. However, despite recent advances, many aspects can still be improved to obtain titanates with optimized physicochemical properties. The properties of materials can be improved too by insertion of doping. This work aimed to introduce  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  in  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  and to study the structural and optical properties of the obtained powders by Pechini and sol-gel method as well as the correlation of such studies with the electrical properties of the material. The structural characterizations revealed the crystallinity and morphology of lithium lanthanum titanate nominally pure and doped with  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$ . The optical and electrical characterizations provide information for better understanding of the conductivity of these compounds.

Keywords: ceramics, lithium lanthanum titanate, perovskite.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

**Figura 1**-Estrutura perovskita ideal  $ABO_3$

**Figura 2**-Estrutura perovskita do  $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$  onde se observa os octaedros formados pelos átomos de titânio e oxigênio  $TiO_6^{8-}$ : (a) posição A representada pela esfera (b) posição dos átomos de Li nas faces da estrutura.

**Figura 3**-“Janela” formada por íons de oxigênio através dos quais os íons de  $Li^+$  se movem.

**Figura 4**-Análise térmica do pó de  $La_{0,5}Li_{0,5}TiO_3$  preparado por Pechini e pré-calcinado a  $350^\circ C$  por 3 h.

**Figura 5**-Análise térmica do  $La_{0,5}Li_{0,5}TiO_3:Eu^{3+}$  (1 at.%) preparado por Pechini e pré-calcinado a  $350^\circ C$  por 3 h.

**Figura 6**-Reações envolvidas no processo de síntese Pechini.

**Figura 7**-Reações envolvidas no processo de síntese sol-gel.

**Figura 8**-Análise térmica do  $La_{0,5}Li_{0,5}TiO_3$  preparado por sol-gel e previamente calcinado a  $350^\circ C/3$  h.

**Figura 9**-Análise térmica do  $La_{0,5}Li_{0,5}TiO_3:Eu^{3+}$  (1at.%) preparado por sol-gel e previamente calcinado a  $350^\circ C/3$  h.

**Figura 10**-Difratogramas de raios X dos pós de  $La_{0,5}Li_{0,5}TiO_3$  tratados termicamente num intervalo de 350 a  $800^\circ C$ ; \* é a fase de  $Li_2TiO_3$ .

**Figura 11**-Difratogramas de raios X dos pós de  $La_{0,5}Li_{0,5}TiO_3:Eu^{3+}$  tratados termicamente a  $700^\circ C$  por 3h, a fase  $Li_2TiO_3$  está identificada por \* .

**Figura 12**-Difratogramas de raios X dos pós de  $La_{0,5}Li_{0,5}TiO_3:Eu^{3+}$  tratados termicamente a  $800^\circ C$  por 3h, a fase  $Li_2TiO_3$  esta identificada por \* .

**Figura 13**-Difratogramas de raios X dos pós de  $La_{0,5}Li_{0,5}TiO_3:Tb^{3+}$  tratados termicamente a  $700^\circ C$ , a fase  $Li_2TiO_3$  esta identificada por \* .

**Figura 14**-Difratogramas de raios X dos pós de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Tb}^{3+}$  tratado termicamente a 800 °C, a fase  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  esta identificada por \* .

**Figura 15**-Difratogramas de raios X dos pós de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  tratados termicamente a 800°C por 3h (a) com e (b) sem a utilização do moinho de bolas.

**Figura 16**-Difratogramas de raios X dos pós de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparados por sol-gel e tratados termicamente no intervalo de 350 à 800°C por 3h.

**Figura 17**-Difratogramas de raios X dos pós de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  preparados por sol-gel e tratados termicamente a 350, 600 e 800°C por 3 horas.

**Figura 18**-Caracterização morfológica por MEV-FEG dos pós de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  puro e calcinados por 3 horas: a) 700°C; b) 800°C.

**Figura 19**-Caracterização morfológica por MEV-FEG do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopado com 0,1at.% de  $\text{Eu}^{3+}$  e calcinado à: a) 700°C e b) 800 °C.

**Figura 20**-Caracterização morfológica por MEV-FEG do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopado com 0,25at.% de  $\text{Eu}^{3+}$  e calcinado à: a) 700°C e b) 800 °C.

**Figura 21**-Caracterização morfológica por MEV-FEG do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopado com 0,5at.% de  $\text{Eu}^{3+}$  e calcinado à: a) 700°C e b) 800 °C.

**Figura 22**-Caracterização morfológica por MEV-FEG do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopado com 1,0 at.% de  $\text{Eu}^{3+}$  e calcinado à: a) 700°C e b) 800°C.

**Figura 23**-Caracterização morfológica por MEV-FEG do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopado com 0,1at.% de  $\text{Tb}^{3+}$  e calcinado à: a) 700°C e b) 800°C.

**Figura 24**-Caracterização morfológica por MEV-FEG do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopado com 0,25at.% de  $\text{Tb}^{3+}$  e calcinado à: a) 700°C e b) 800°C .

**Figura 25**-Caracterização morfológica por MEV-FEG do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopado com 0,5at.% de  $\text{Tb}^{3+}$  e calcinado à: a) 700°C e b) 800°C.

**Figura 26**-Caracterização morfológica por MEV-FEG do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopado com 1,0at.% de  $\text{Tb}^{3+}$  e calcinado à: a) 700°C e b) 800°C.

**Figura 27**-Caracterização morfológica por MEV-FEG do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparado por sol gel e calcinado a  $600^\circ\text{C}$ .

**Figura 28**-Caracterização morfológica por MEV-FEG do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparado por sol-gel e calcinado a  $700^\circ\text{C}$ .

**Figura 29**-Caracterização morfológica por MEV-FEG do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparado por sol-gel e calcinado a  $800^\circ\text{C}$ .

**Figura 30**-Caracterização morfológica por MEV-FEG do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopado com 1,0 at.% de  $\text{Eu}^{3+}$  preparado por sol-gel e calcinado a  $800^\circ\text{C}$ .

**Figura 31**-Espectros de absorção na região do UV-VIS dos pós de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  puro preparados por Pechini e tratados: a)  $700^\circ\text{C}$ ; b)  $800^\circ\text{C}$ .

**Figura 32**-Espectros de absorção na região do UV-VIS dos pós de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ : a) 0,1; b) 0,25; c) 0,5 e d) 1 at.%.

**Figura 33**-Espectros de absorção na região do UV-VIS dos pós de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopados com  $\text{Tb}^{3+}$ : a) 0,1; b) 0,25; c) 0,5 e d) 1 at.%.

**Figura 34**-Espectros de absorção na região do UV-VIS dos pós de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  puro preparados por sol-gel e tratados: a)  $600^\circ\text{C}$ ; b)  $700^\circ\text{C}$  e c)  $800^\circ\text{C}$ .

**Figura 35**-Espectro de absorção na região do UV-VIS do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  tratado a  $800^\circ\text{C}$ .

**Figura 36**-Espectro de emissão do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparado por Pechini e tratado a  $800^\circ\text{C}$ .

**Figura 37**-Espectros de emissão do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  tratado a  $800^\circ\text{C}$  e dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ : a) 0,1%; b) 0,25%; c) 0,5% e d) 1 at.%.

**Figura 38**-Diagrama representando as transições intraconfiguracionais dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ .

**Figura 39**-Esquema representativo dos diferentes ambientes químicos ocupados pelo  $\text{Eu}^{3+}$  identificados pela emissão na região entre 500-580 nm.

**Figura 40**-Espectros de emissão dos pós de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  tratados a  $800^\circ\text{C}$  e dopados com  $\text{Tb}^{3+}$ : a) 0,25%; b) 0,5%, c) 1,0at. %.

**Figura 41**-Espectro de emissão do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparado por sol-gel e tratado a  $800^\circ\text{C}$ .

**Figura 42**-Espectro de emissão do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^3$  preparado por sol-gel tratado a  $800^\circ\text{C}$ .

**Figura 43**-Espectros de luminescência com excitação por raios X (XEOL) dos pós de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  tratados a  $800^\circ\text{C}$  e dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ : a) 0,1; b) 0,25; c) 0,5 e d) 1,0at. %.

**Figura 44**-Espectros de luminescência com excitação por raios X (XEOL) dos pós de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  tratados a  $800^\circ\text{C}$  e dopados com  $\text{Tb}^{3+}$ : a) 0,1; b) 0,25; c) 0,5 e d) 1at. %.

**Figura 45**-Representação do fenômeno de relaxação cruzada entre íons  $\text{Tb}^{3+}$  esquematizado no diagrama de níveis de energia.

**Figura 46**-Curva de dilatométrica da pastilha de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparada por Pechini

**Figura 47**-Curva de dilatométrica da pastilha de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparada por sol-gel.

**Figura 48**-Difratograma de raios X do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparado por Pechini e sinterizado à  $1250^\circ\text{C}/3\text{h}$ .

**Figura 49**-Difratograma de raios X do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopado com 1,0at. % de  $\text{Eu}^{3+}$  preparado por Pechini e sinterizado à  $1250^\circ\text{C}/3\text{h}$ .

**Figura 50**-Difratograma de raios X do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparado por sol-gel e sinterizado à  $1250^\circ\text{C}/3\text{h}$ .

**Figura 51**-Difratograma de raios X do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopado com 1at%  $\text{Eu}^{3+}$  preparado por sol-gel e sinterizado à  $1250^\circ\text{C}/3\text{h}$

**Figura 52**-Fotomicrografia da superfície da pastilha de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ , polida e atacada termicamente a  $1150^\circ\text{C}$  por 15min. Amostra preparada por Pechini e sinterizada a  $1250^\circ\text{C}$  por 3h

**Figura 53-**Fotomicrografias da fratura da pastilha de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparada por Pechini e sinterizada a  $1250^\circ\text{C}$  por 3h.

**Figura 54-**Fotomicrografia da superfície da pastilha de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  (1at.%), polida e atacada termicamente a  $1150^\circ\text{C}$  por 15min. Amostra preparada por Pechini e sinterizada a  $1250^\circ\text{C}$  por 3h.

**Figura 55-**Fotomicrografias da superfície da pastilha de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  polida e atacada termicamente a  $1150^\circ\text{C}$  por 15min. Amostra preparada por Pechini e sinterizada a  $1250^\circ\text{C}$  por 3h.

**Figura 56-**Fotomicrografias da fratura da pastilha de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparada por Sol-Gel, sinterizada a  $1250^\circ\text{C}$  por 3h.

**Figura 57-**Fotomicrografia da superfície da pastilha de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  (1at.%), polida e atacada termicamente a  $1150^\circ\text{C}$  por 15min. Amostra preparada por sol-gel e sinterizada a  $1250^\circ\text{C}$  por 3h.

**Figura 58-**Fotomicrografia da superfície polida da pastilha de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (1at. %) preparada por sol-gel com os resultados de EDS obtidos das regiões marcadas.

**Figura 59-**Espectros de Impedância da parte imaginária ( $Z''$ ) pela parte real ( $Z'$ ) das pastilhas de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ e  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  preparadas por Pechini, sinterizadas a  $1250^\circ\text{C}$  por 3h.

**Figura 60-**Espectros de Impedância da parte imaginária ( $Z''$ ) pela parte real ( $Z'$ ) das pastilhas de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparadas por sol-gel e Pechini.

**Figura 61-**Espectros de Impedância da parte imaginária ( $Z''$ ) pela parte real ( $Z'$ ) das pastilhas de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  puro e dopado preparadas por sol-gel.

**Figura 62-**Circuito elétrico equivalente esquematizando os eventos que ocorrem no material.

**Figura 63-**Curva de Histerese Ferroelétrica do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparados por Pechini.

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1-** Reagentes utilizados para a preparação das soluções precursoras poliméricas.

**Tabela 2-** Resumo dos valores de band gap dos compostos de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparados pelo método de Pechini.

**Tabela 3-** Resumo dos valores de band gap dos compostos de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparados pelo método sol-gel.

**Tabela 4:** Valores das densidades do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  após sinterização a  $1250^\circ\text{C}$  por 3h; densidade teórica é  $4,45\text{g/cm}^3$ .

**Tabela 5-** Resistências dos materiais obtidas através de cálculos usando o software ZView.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	17
<b>3. ESTRUTURA DOS COMPOSTOS DE <math>\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3x}\text{TiO}_3</math></b> .....	19
<b>4. ESTUDO DA CONDUTIVIDADE E MECANISMOS DE CONDUÇÃO</b> .....	22
4.1 <i>Espectroscopia de impedância</i> .....	22
4.2 <i>Espectroscopia de Fotoluminescência</i> .....	24
<b>5. PROCESSAMENTO DO <math>\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3x}\text{TiO}_3</math></b> .....	26
<b>6. OBJETIVOS</b> .....	28
<b>7. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	29
7.1 <i>Reagentes Utilizados</i> .....	29
7.2 <i>Metodologia utilizada para preparação dos pós pelo método de Pechini</i> .....	30
7.2.1 <i>Preparação do citrato de titânio</i> .....	30
7.2.2 <i>Preparação dos citratos de lantânio, európio e térbio</i> .....	31
7.2.3 <i>Preparação do citrato de lítio</i> .....	31
7.2.4 <i>Preparação dos pós de <math>\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3</math></i> .....	31
7.2.5 <i>Preparação dos pós de <math>\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}</math> e <math>\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Tb}^{3+}</math></i> .....	32
7.3 <i>Preparação do <math>\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3</math> pelo método sol-gel</i> .....	32
7.4 <i>Compactação e sinterização dos pós de <math>\text{La}_{0,50}\text{Li}_{0,50}\text{TiO}_3</math> e <math>\text{La}_{0,50}\text{Li}_{0,50}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}</math></i> .....	33
7.5 <i>Condições experimentais de caracterização</i> .....	33
7.5.1 <i>Análise térmica -Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial</i> .....	33
7.5.2 <i>Difratometria de raios X</i> .....	33
7.5.3 <i>Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG)</i> .....	34
7.5.4 <i>Histerese Ferroelétrica</i> .....	34

7.5.5 Espectroscopia de Impedância.....	34
7.5.6 Espectroscopia de Fotoluminescência .....	34
7.5.7 Luminescência com Excitação por Raios X (XEOL).....	34
<b>8. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>36</b>
8.1 Caracterização por Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	36
8.2 Difractometria de raios X.....	42
8.3 Microscopia eletrônica de varredura alta resolução (MEV-FEG) .....	51
8.4 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS).....	58
8.5 Caracterização dos pós por Espectroscopia de Fotoluminescência .....	64
8.6 Caracterização dos pós por Luminescência com Excitação por Raios X (XEOL).....	74
8.7 Dilatometria .....	76
8.8 Compactação e Sinterização dos pós de $La_{0,5}Li_{0,5}TiO_3$ em forno convencional.....	80
8.9 Difractometria de raios X das pastilhas de $La_{0,5}Li_{0,5}TiO_3$ sinterizadas.....	82
8.10 Microscopia eletrônica de alta resolução(MEV-FEG) das pastilhas.....	84
8.11 Espectroscopia de Impedância .....	91
8.12 Histerese Ferroelétrica.....	96
<b>9. CONCLUSÕES.....</b>	<b>99</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos são a classe de materiais com a mais ampla variedade de funções. As propriedades mais estudadas incluem as ferroelétricas; piezoelétricas; piroelétricas; dielétricas, eletro-ópticas e eletro-crômicas <sup>[1]</sup>. Muitos materiais são chamados funcionais pois devido a pequenas alterações de estrutura cristalina, composição e morfologia, geradas tanto pelo método de processamento como pela adição de dopantes, apresentam propriedades específicas.

Desde que Jacques e Pierre Curie descobriram os efeitos ferroelétricos em cerâmicas, em 1880, o domínio das aplicações desses materiais tem sido crescente <sup>[2,3]</sup>. A busca por novos materiais cerâmicos com propriedades ferroelétricas levou a descoberta dos compostos de  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3x}\text{TiO}_3$ , em 1953 <sup>[4]</sup>. Alguns anos depois, estudando as propriedades ferroelétricas desses materiais, descobriu-se que o  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3x}\text{TiO}_3$  apresentava condutividade iônica elevada, o que alavancou os estudos para sua aplicação em dispositivos de armazenamento de energia, como baterias de lítio em estado sólido. Inaguma e colaborador <sup>[5]</sup> demonstraram que esse material apresenta um elevado valor de condutividade do íon lítio ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ S. cm}^{-1}$ ) a temperatura ambiente. Esta é uma das maiores condutividades observada entre os condutores sólidos de lítio que se tem conhecimento <sup>[5,6]</sup>.

O desenvolvimento de baterias de lítio em estado sólido tem recebido considerável atenção visando sua aplicação na geração de energia para uso em microeletrônica, sistemas eletrocromáticos, supercapacitores e sensores eletroquímicos. Nesta área, o  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3x}\text{TiO}_3$  tem-se tornado bastante atrativo para aplicações em baterias de lítio e os mecanismos de condução tem merecido especial atenção.

As cerâmicas ferroelétricas são cada vez mais exploradas, pois além das propriedades elétricas também tem sido crescente o interesse nas propriedades ópticas destes

materiais, destacando-se a fotoluminescência (FL), que associada as propriedades eletrônicas gera outras frentes de aplicações de grande interesse que são os eletro-ópticos.

Na maioria dos sólidos inorgânicos, a fotoluminescência envolve impurezas ou defeitos estruturais que são denominados ativadores. Estas imperfeições podem ser atômicas ou moleculares e suas características dependem da sua natureza, estrutura e dos estados eletrônicos do sólido. Os estados eletrônicos (devido às impurezas envolvidas na luminescência) estão relacionados com a estrutura de bandas do sólido <sup>[7]</sup>.

Recentemente, descobriu-se que semicondutores do tipo  $ABO_3$  (A= Ca, Sr, Ba, Pb, Li; e B= Nb, Ta, Ti) com *bandgap* na faixa de 3,0-4,0 eV, apresentam forte FL na região do visível <sup>[7]</sup>. Através da espectroscopia de absorção na região do UV-VIS observou-se que estes materiais apresentam uma estrutura de banda não uniforme, com estados móveis localizados dentro do *bandgap*. Estas propriedades associadas à dependência estrutural da FL levaram a proposição de um modelo baseado na existência de uma rede tridimensional de O-Ti-O, com a existência de íons oxigênio não-ligados, dando origem a pares elétron-buraco, os quais seriam responsáveis pela FL.

Assim, a FL a temperatura ambiente, a condutividade iônica elevada e a ferroeletricidade apresentada pelos compostos da classe perovskita foram focos desse estudo com objetivo de entender melhor como estes fenômenos podem ser interdependentes.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Historicamente, titanatos com estrutura perovskita formados por metais alcalinos terrosos (Ca, Sr, Ba) despertaram interesse devido à suas propriedades funcionais, como dieletricidade e ferroeletricidade, que surgem a partir do deslocamento de átomos de Ti em direção a um dos átomos de oxigênio ao longo do eixo c. Brous e colaboradores <sup>[4]</sup> relataram

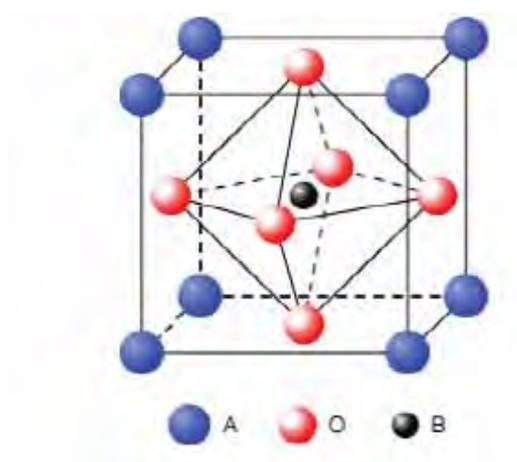
pela primeira vez a síntese de  $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$  substituindo íons dos sítios A da estrutura  $\text{ABO}_3$  (alcalinos-terrosos) por íons lantanídeos ( $\text{La}^{3+}$ ) e íons monovalentes ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ). Posteriormente, as propriedades dielétricas destes titanatos foram estudadas por Varaprasad <sup>[9]</sup> e colaboradores, que encontraram histerese e um pico dielétrico anômalo em  $67^\circ\text{C}$  para o  $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ . Com base em seus resultados, esses autores concluíram que  $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$  exibe tanto propriedades ferroelétricas quanto antiferroelétricas. Com as primeiras propostas de mobilidade dos íons lítio ao longo da estrutura, feitas por Inaguma e colaboradores <sup>[5]</sup>, foram observados aumento da capacitância com o aumento temperatura, grandes perdas dielétricas e relaxamentos dielétricos.

Os primeiros estudos em relação a faixa estequiométrica e estabilidade desses titanatos foram feitos por Belous e colaboradores <sup>[10]</sup>. Eles relataram que os óxidos com composição nominal  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3x}\text{TiO}_3$  tem estrutura perovskita para  $x$  no intervalo de  $0,04 < x < 0,17$ , reconhecendo que os íons de lantânio, maior em tamanho iônico, são os principais contribuintes para a estabilização da estrutura perovskita e que o íons de lítio são os portadores de carga responsáveis pela alta condutividade. No entanto, o trabalho de Inaguma e colaboradores <sup>[5]</sup> é referido como o primeiro estudo sobre a condutividade iônica desses compostos desde que relataram uma condutividade de íons de lítio de  $10^{-3}\text{ S/cm}$  à temperatura ambiente. Os compostos da família de  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3x}\text{TiO}_3$  têm atraído interesse por causa de sua possível aplicação como eletrólito sólido em dispositivos eletroquímicos, como por exemplo, baterias de íons-lítio de estado sólido, sensores e displays eletrocromáticos.

Desde 1993, a influência da composição, da substituição parcial ou total de La, Li e Ti por outros íons metálicos, das condições de sinterização sobre a condutividade do cristal, estrutura, propriedades eletroquímicas e principalmente sobre os mecanismos de condução de íons lítio têm sido amplamente investigado.

### 3. ESTRUTURA DOS COMPOSTOS DE $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3x}\text{TiO}_3$

A estrutura de fórmula geral  $\text{ABO}_3$  é conhecida como perovskita. Nessa estrutura, os íons A de coordenação doze e menor valência se acomodam em todos os oito vértices do cubo, enquanto um único cátion B de maior valência, apresenta coordenação seis e está situado no centro de um octaedro formado por seis oxigênios. A Figura 1 ilustra como os íons estão distribuídos na estrutura perovskita.



**Figura 1-** Estrutura perovskita ideal  $\text{ABO}_3$

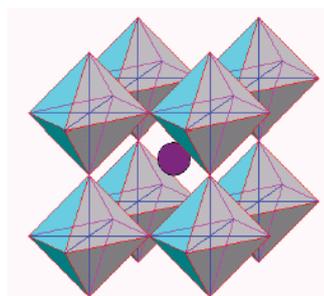
É possível substituir os átomos dos sítios A e B na estrutura  $\text{ABO}_3$  por uma variedade de elementos mantendo a neutralidade elétrica total e a versatilidade química de óxidos com estrutura perovskita. A substituição de íons dos sítios A (geralmente divalentes) por íons trivalentes como La pode ser feita pela inserção de  $2/3$  do número de íons A por La, mantendo  $1/3$  de sítios iônicos vazios e a neutralidade de carga. Se uma fração  $x$  desses íons La for substituída pelo triplo desse número ( $3x$ ) de íons  $\text{Li}^+$ , a estrutura  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  é originada.

Quando foram adicionados os átomos de lítio, pensou-se que esses ocupariam as mesmas posições dos átomos de lantânio, ou seja, as posições A da estrutura  $\text{ABO}_3$ . No

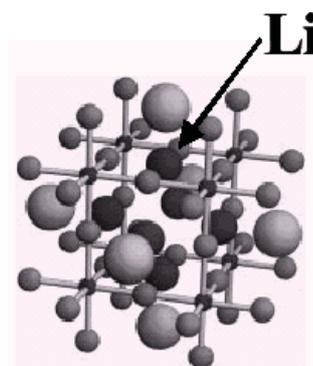
entanto, observou-se que a coordenação 12 do lítio não era favorável, visto que o raio iônico do  $\text{Li}^+$  é muito menor que o do lantânio. A difração de nêutrons em amostras com maior composição em lítio,  $\text{La}_{0,50}\text{Li}_{0,50}\text{TiO}_3$ , confirmou a posição intersticial dos átomos de lítio <sup>[11]</sup>, nos centros das faces da célula unitária da estrutura perovskita (Figura 2b). Esta posição tem importância crucial na explicação da condutividade iônica desta família, pois multiplica por três o número de posições acessíveis ao lítio e aumenta o número de posições A vacantes.

A Figura 2 ilustra a estrutura perovskita do titanato de lantânio e lítio,  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ , com os átomos de lantânio ocupando as posições no sítio A, os átomos de titânio ocupando as posições do sítio B que juntamente com os átomos de oxigênio formam a rede tridimensional octaédrica.

(a)



(b)



**Figura 2-** Estrutura perovskita do  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  onde se observa os octaedros formados pelos átomos de titânio e oxigênio  $\text{TiO}_6^{8-}$ : (a) posição A representada pela esfera (b) posição dos átomos de Li nas faces da estrutura <sup>[11]</sup>.

Pode-se constatar a partir do grande número de resultados controversos encontrados na literatura que a estrutura cristalina de compostos  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  não está ainda devidamente esclarecida. Kawai e Kuwano <sup>[12]</sup> foram os primeiros a descrever os parâmetros de células dos compostos de soluções sólidas e a ocorrência da distorção tetragonal a partir de uma sub-célula perovskita com  $x < \sim 0,1$  mol. Posteriormente, Robertson e colaboradores <sup>[13]</sup> estudaram o diagrama de fases do sistema ternário  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$  e mostraram que a fase

pura existe para composições variando entre  $0,06 < x < 0,14$ . Este estudo afirma a existência de duas células unitárias tetragonais diferentes e uma fase cúbica em temperaturas elevadas. Baseados em análises de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão, Fourquet e colaboradores <sup>[14]</sup> propuseram uma simetria tetragonal ( $P4/mmm$ ) com  $a = a_p$  e  $c = 2a_p$  e também observaram que a distorção  $c/2a$  desaparece inesperadamente para a composição  $x \cong 0,08$ . Este comportamento já fora relatado por Kawai e Kuwano <sup>[12]</sup>, que observaram que a largura e a intensidade das linhas da superestrutura tornam-se mais largas e menos intensas à medida que a concentração de Li aumenta. Isto foi explicado pela distribuição desigual de íons  $La^{3+}$  nos sítios A da estrutura, a qual origina uma desordem na rede. Ibarra e colaboradores <sup>[15]</sup> estenderam a composição da fase pura para  $0,03 < x < 0,167$  aumentando a temperatura de síntese e observaram que há uma mudança da simetria quando a composição de lítio aumenta. Com base nestas observações propuseram uma simetria ortorrômbica ( $Pmmm$ ) com  $a \approx a_p$ ,  $b \approx a_p$  e  $c \approx 2a_p$  para a menor concentração de lítio ( $x < 0,0625$ ) e uma simetria tetragonal para a maior composição em lítio. Várez e colaboradores <sup>[16]</sup> afirmaram a existência de uma célula tetragonal múltipla ( $a = a_p \sqrt{2}$ ,  $c \approx 2a_p$ ). Recentemente, Alonso e colaboradores <sup>[17]</sup> propuseram uma simetria romboédrica ( $R3c$ ) para  $x = 0,167$  ( $La_{0,50}Li_{0,50}TiO_3$ ) usando dados de difração de nêutrons. Entretanto, de acordo com Bohnke e colaboradores <sup>[18]</sup> esta proposta não é bem suportada, pois este modelo não gerou as chamadas linhas de superestrutura nos padrões de difração de raios X e difração de nêutrons, para qualquer composição ou temperatura de tratamento.

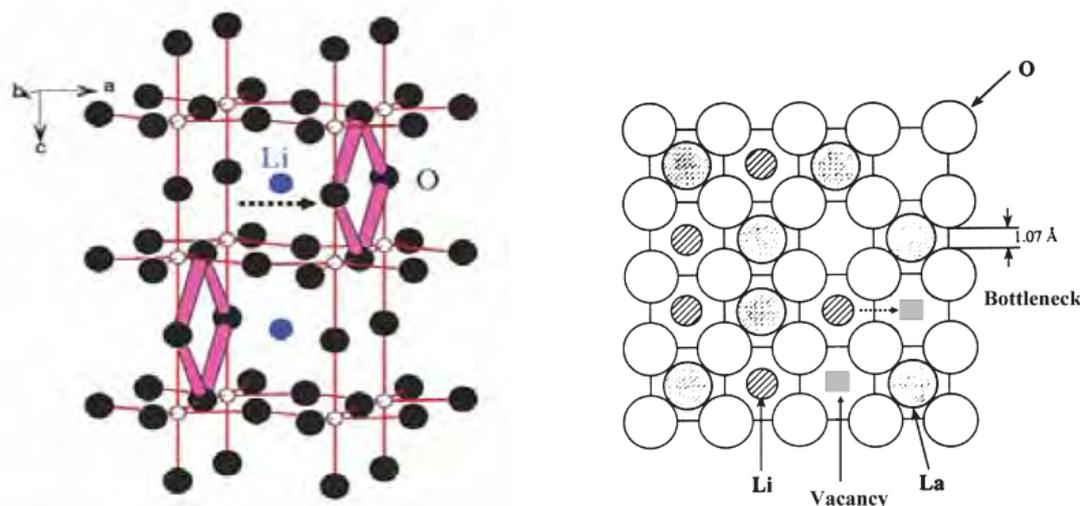
Embora a maioria dos autores concorde com o fato de que os compostos de  $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$  possuem uma dupla célula unitária perovskita, o conhecimento da estrutura cristalina real deste material é muito importante a fim de compreender melhor suas propriedades.

## 4. ESTUDO DA CONDUTIVIDADE E MECANISMOS DE CONDUÇÃO

### 4.1 Espectroscopia de impedância

Um grande número de trabalhos baseados no sistema  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  encontra-se na literatura desde que Inaguma e colaboradores <sup>[5]</sup> relataram a alta mobilidade de íons lítio para a composição  $\text{La}_{0,55}\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_3$  ( $\sigma = 1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  à temperatura ambiente). A partir destas informações vários mecanismos de condução dos compostos de  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  têm sido propostos com base em considerações estruturais, medidas de condutividade e modelos teóricos que visam justificar essa elevada condutividade iônica à temperatura ambiente. No entanto, até o momento, a exata dimensão (2D ou 3D) da mobilidade de íons lítio no  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  ainda é controversa <sup>[19]</sup>.

Conforme citado, a posição do lítio tem uma importância crucial na explicação da condutividade iônica da família  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  e está diretamente relacionada a ocupação dos espaços intersticiais pelo  $\text{Li}^+$ . Os íons de  $\text{Li}^+$  localizados nos sítios A são cercados por 12 íons de oxigênio e podem migrar para outro sítio A vizinho que está vago através dos chamados “*bottleneck*”, ou seja, um tipo de “janela” formada por quatro íons de oxigênio (Figura 3). A maioria dos autores <sup>[5,20-22]</sup> acredita que a elevada condutividade iônica é devido à presença das vacâncias nos sítios A do  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  que favorecem a mobilidade dos íons  $\text{Li}^+$  através de sua estrutura <sup>[19]</sup>.



**Figura 3-** “Janela” formada por íons de oxigênio através dos quais os íons de  $\text{Li}^+$  se movem <sup>[19]</sup>.

A condutividade iônica é altamente sensível a quantidade de lítio presente na estrutura dos compostos de  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ . A exata localização dos íons de lítio ainda não está clara e muitos resultados controversos têm sido relatados <sup>[19]</sup>. No entanto, os maiores valores de condutividade foram observados para os compostos com maiores porcentagens de íons lítio ( $x > 0,10$ ), isto é, perovskitas cúbicas ou tetragonais.

Entretanto, estudos recentes <sup>[21,23-24]</sup> demonstraram que a mobilidade pode ser influenciada tanto pela carga como pelo tamanho do íon B (substituição de Ti por outros elementos). Diversas pesquisas descritas na literatura procuram correlacionar esta influência às interações Li-O na rede <sup>[5,25-26]</sup>.

O estudo da condutividade, dos mecanismos de condução e das propriedades elétricas em geral, dos materiais de  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  tem sido bastante favorecido pelo uso da espectroscopia de impedância. Diferentes eletrodos e atmosferas têm sido empregadas, no entanto, a interpretação dos resultados da condutividade iônica com a temperatura não são os únicos estudados. Essas medidas permitiram também a determinação do caráter

prevalentemente iônico da condução. A condutividade iônica desses compostos é medida em frequências variando de 5 Hz a 13 MHz e temperaturas variando entre 150-700 K. A influência da composição química, das condições de sinterização, pressão e corrente foram amplamente investigadas [5,10,19]. Quando Au ou Pt são empregados como eletrodos esses compostos mostram uma pequena resistência do bulk observada para altas frequências e uma grande resistência dos contornos de grãos. Para baixas frequências a resposta sugere um efeito de bloqueio dos eletrodos sobre a mobilidade dos íons [19].

#### 4.2 Espectroscopia de Fotoluminescência

A substituição dos elementos A ou B da estrutura perovskita  $ABO_3$ , dos compostos de  $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ , tem sido realizadas afim de melhorar a condutividade iônica. Estudos relatam a substituição completa ou parcial de  $La^{3+}$  por íons lantanídeos como Pr, Nd e Sm e foi observado que essa substituição é acompanhada de distorções na rede perovskita. Essas distorções são responsáveis pela diminuição dos “*bottlenecks*” através dos quais os íons lítio se deslocam, diminuindo assim a condutividade iônica [19].

Particularmente, o íon lantanídeo Európio é conhecido como “sonda estrutural” já que as transições eletrônicas localizadas em seus centros luminescentes indicam as propriedades do íon e da matriz em que está contido, assim como da interação  $Eu^{3+}$  / matriz revelando a simetria dos sítios cristalográficos, natureza de ligações químicas (grau de covalência) processos de transferência de energia e efeito da simetria de longo alcance nas propriedades espectroscópicas dos centros luminescentes.

A substituição de íons  $La^{3+}$  por  $Eu^{3+}$  na estrutura do  $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$  desperta interesse no sentido de estudar a estrutura desses materiais e um possível esclarecimento dos mecanismos de condução, pois conforme citado, os resultados ainda são bastante controversos.

Assim, medidas de fotoluminescência podem ser realizadas com as amostras de  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  e fornecer informações para determinação da organização do material e efeito da dopagem com  $\text{Eu}^{3+}$  nas propriedades elétricas, além de explorar as propriedades fotoluminescentes desses materiais.

Dentre os materiais luminescentes destacam-se os chamados cintiladores, capazes de converter eficientemente radiações ionizantes em radiações UV-VIS-IV. Apesar do grande avanço em eletrônica e materiais de detecção direta em tecnologias de imagem médica, o luminóforo (cintilador) ainda apresenta papel de destaque na ciência dos materiais.

Uma das medidas de cintilação mais conhecidas é a excitação da amostra com raios X e observação de emissão de radiação VIS-IV (radioluminescência). No entanto, apesar de se tratar de uma aplicação direta, esta medida fornece um novo tipo de caracterização, a chamada luminescência com excitação por raios X (XEOL- X-Ray Excited Optical Luminescence). A diferença básica da luminescência com excitação UV (fotoluminescência) é que os raios X, diferentemente do UV, são capazes de excitar um maior número de centros luminescentes com maior qualidade, resultando em emissões diferenciadas. Esta caracterização é prontamente útil em materiais que contêm íons lantanídeos em sua composição, já que apresentam elevado número atômico e formam materiais com alta absorção de raios X e que são luminescentes. Nesse sentido, o ion  $\text{Tb}^{3+}$  aparece promissor também, pois além dessas propriedades, apresenta ainda elevada intensidade de emissão.

As inovações mais marcantes estão relacionadas com o teste de composições alternativas e com novos processamentos que permitem obter nanopartículas, filmes finos e compósitos. Estas mudanças visam obter e caracterizar novos cintiladores em potencial para testar os limites da eficiência da cintilação e confeccionar dispositivos detectores de maior desempenho. Assim, os compostos  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3:\text{Tb}^{3+}$  podem ser considerados cintiladores em potencial e podem fornecer amostras ideais para caracterização

por XEOL e comparação com medidas de fotoluminescência (EFL). Além disso, a correlação das propriedades estruturais com espectroscópicas (XEOL e EFL) pode fornecer informações essenciais para conhecer a organização do material e efeito da dopagem nas propriedades elétricas do  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ . Dessa forma, um dos desafios deste estudo é preparar partículas por diferentes processos químicos, estudar e correlacionar as características estruturais, propriedades elétricas e espectroscópicas desses materiais potencialmente aplicáveis em dispositivos de detecção de radiações ionizantes.

## 5. PROCESSAMENTO DO $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3x}\text{TiO}_3$

É conhecido que as propriedades estruturais, ópticas e elétricas são conseqüências dos métodos de preparação e processamento de materiais. O controle morfológico de partículas é considerado uma ferramenta relativamente nova no processamento de materiais. Materiais funcionais necessitam de características específicas que dependem da forma das partículas e da estrutura cristalina do material, o que exige o desenvolvimento da habilidade de preparar estruturas com composição química e características físicas bem estabelecidas. Assim, o conhecimento e domínio das condições de preparação dos materiais são ferramentas fundamentais a serem usadas para obtenção de partículas nanométricas, cristalinas e com diferentes morfologias.

Dentre os diversos métodos de síntese para a preparação dos compostos de  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  destacam-se o método sol-gel, método Pechini, spray-pirólise, síntese de estado sólido e síntese mecano-química [27-29].

A síntese destes materiais pela simples mistura dos óxidos precursores (reação de estado sólido) requer elevadas temperaturas e longos períodos de tratamento térmico. Além disso, essa metodologia produz materiais de baixa pureza, partículas grandes com larga distribuição de tamanho e difícil controle estequiométrico. Por outro lado, as sínteses como

sol-gel ou Pechini possibilitam o controle da estequiometria e do tamanho de partícula permitindo a obtenção de pós com partículas submicrométricas ou nanométricas.

O método sol-gel baseia-se na hidroxilação e subsequente policondensação de alcóxidos metálicos e vem sendo bastante empregado atualmente na produção de materiais cerâmicos<sup>[30]</sup>. O processo é fundamentado numa série de reações químicas que ocorrem por via úmida à temperaturas relativamente baixas. Os componentes são combinados na forma de líquidos, resultando numa solução “sol” em nível atômico. O material final é mais homogêneo em relação ao material obtido por reações em estado sólido, onde os materiais de partida são reagentes sólidos (óxidos e ou carbonatos). Essa vantagem resulta da natureza dos reagentes líquidos, independentemente se um pó ou um gel é formado posteriormente.

As partículas dos materiais obtidos são extremamente pequenas (cerca de 10-30 nm) isso permite o uso de menores temperaturas de tratamento térmico (calcinação ou sinterização). Isto também é importante nas composições que sofrem transições de fase indesejada ou que tenham componentes voláteis como o  $\text{La}_{0,50}\text{Li}_{0,50}\text{TiO}_3$ . Assim, o método sol-gel oferece diversas vantagens como pureza, homogeneidade, facilidade de formar uma variedade de estruturas, além do processamento a baixa temperatura<sup>[30]</sup>.

O método dos precursores poliméricos, também conhecido como método Pechini, consiste na formação de quelatos entre cátions metálicos e ácidos  $\alpha$ -hidroxicarboxílicos que posteriormente são poliesterificados quando se adiciona um polialcool sob aquecimento. O poliéster pode ser calcinado em baixas temperaturas<sup>[31]</sup>, produzindo óxidos com partículas pequenas. As reação do processo ocorrem em meio aquoso, sem a necessidade de atmosfera especial ou vácuo, tornando o custo e o processamento acessíveis.

## 6. OBJETIVOS

### 6.1 *Objetivos gerais*

Este trabalho tem como objetivo geral preparar  $\text{La}_{0,50}\text{Li}_{0,50}\text{TiO}_3$  nominalmente puro e dopado utilizando diferentes processos de síntese, assim como estudar o efeito do processamento e da dopagem nas propriedades elétricas e espectroscópicas desses materiais.

### 6.2 *Objetivos específicos*

Para o estudo da influência do método de síntese utilizou-se o método Pechini e o método sol-gel para preparar os materiais nominalmente puros e dopados com os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ .

A influência do dopante e os parâmetros como tamanho e forma das partículas, resultantes do método de processamento, foram avaliados através das medidas das propriedades elétricas e espectroscópicas.

## 7. MATERIAIS E MÉTODOS

### 7.1 Reagentes Utilizados

Na Tabela 1 estão indicados os reagentes químicos utilizados neste trabalho, com suas respectivas características.

**Tabela 1-** Reagentes utilizados para a preparação das soluções precursoras poliméricas.

Reagentes	Grau de Pureza (%)	Fornecedor	Fórmula
acetilacetona	99,5	Vetec	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
ácido cítrico	99,5	Merch	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
ácido nítrico	65	Merch	HNO <sub>3</sub>
carbonato de lítio	99,5	Merch	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
etilenoglicol	99,5	Merch	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
isopropóxido de titânio	99,99	Alfa Aesar	Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>
nitrate de lantânio	99	Vetec	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
nitrate de Lítio	99	Vetec	LiNO <sub>3</sub>
óxido de európio	99,99	Aldrich	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
óxido de térbio	99,99	Aldrich	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
óxido de lantânio	99,99	Aldrich	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2 metóxi-etanol	99,99	Aldrich	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>

Para preparação das amostras foram usados dois métodos de sínteses para avaliar a relação entre o processamento e as propriedades a serem estudadas. Foram preparados La<sub>0,50</sub>Li<sub>0,50</sub>TiO<sub>3</sub> nominalmente puro e dopado com íons Eu<sup>3+</sup> ou Tb<sup>3+</sup> pelos métodos Pechini e

sol-gel. Utilizando a síntese Pechini foram preparados pós de  $\text{La}_{0,50}\text{Li}_{0,50}\text{TiO}_3$  dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Tb}^{3+}$  em quatro diferentes concentrações: 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 at.%. Utilizando a síntese sol-gel, foi feita apenas a dopagem com 1,0 at.% de  $\text{Eu}^{3+}$ , pois foi a concentração que indicou influência no comportamento do  $\text{La}_{0,50}\text{Li}_{0,50}\text{TiO}_3$ , quando preparado por Pechini. Vale ressaltar que o dopante foi inserido na matriz substituindo os íons  $\text{La}^{3+}$ . Os procedimentos e métodos de preparo de todas as amostras estão detalhados a seguir.

## 7.2 Metodologia utilizada para preparação dos pós pelo método de Pechini

Para obtenção dos pós de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ ,  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Tb}^{3+}$  foram primeiramente preparadas as soluções de citratos de lantânio, lítio, titânio, európio e térbio, e os procedimentos estão descritos a seguir.

### 7.2.1 Preparação do citrato de titânio

Para obtenção da solução de citrato de titânio, o tetraisopropóxido de titânio foi adicionado ao etilenoglicol pré aquecido a  $60^\circ\text{C}$  e sob agitação. A solução obtida foi submetida a aquecimento de  $90^\circ\text{C}$ . A seguir, o ácido cítrico foi adicionado à solução até completa dissolução. A relação molar dos reagentes adicionados foi a estabelecida na patente Pechini<sup>[30]</sup>: 1 mol isopróxido de titânio: 4 moles de ácido cítrico: 16 moles de etilenoglicol.

Depois de preparada, a solução de titânio foi padronizada com o objetivo de obter a concentração exata de íons Ti na solução. Para a padronização partiu-se de uma massa conhecida da solução que foi colocada em um cadinho de platina pré-tarado. A resina foi calcinada a  $800^\circ\text{C}$  por 2h para obtenção do  $\text{TiO}_2$ . O óxido formado foi pesado e a concentração de titânio por grama de solução foi calculada. A padronização foi realizada em triplicata.

### 7.2.2 Preparação dos citratos de lantânio, európio e térbio

Os citratos de lantânio, európio e térbio foram obtidos da mesma maneira. O óxido do metal foi primeiramente dissolvido em ácido nítrico. À solução aquosa do íon foi adicionado o ácido cítrico e a seguir o etilenoglicol. A mistura resultante foi mantida sob agitação até obter uma solução límpida. A relação usada foi 1 metal: 4 ácido cítrico: 16 etilenoglicol, em mol. Para a padronização, foi usada a técnica gravimétrica, como descrito no item 7.2.1.

### 7.2.3 Preparação do citrato de lítio

Para a solução precursora de lítio, o carbonato de lítio foi dissolvido em ácido nítrico e água e, à solução formada, foi adicionado o etilenoglicol pré aquecido a 60°C. O ácido cítrico foi adicionado posteriormente e a mistura foi mantida sob agitação até completa dissolução.

A padronização foi feita por espectrofotometria de chama. Para a determinação da quantidade de lítio presente na solução precursora, primeiramente foi construída uma curva de calibração usando soluções de carbonato de lítio de concentrações conhecidas. A emissão do citrato de lítio foi então medida e foi possível determinar a concentração de lítio presente na solução.

### 7.2.4 Preparação dos pós de $La_{0,5}Li_{0,5}TiO_3$

Os pós de  $La_{0,5}Li_{0,5}TiO_3$  foram preparados utilizando as soluções precursoras de lítio, lantânio e titânio. Foram misturadas quantidades determinadas a fim de se obter a estequiometria desejada,  $La_{0,5}Li_{0,5}TiO_3$ . A mistura foi submetida a aquecimento de 120°C sob agitação até completa polimerização. A resina formada foi submetida a tratamento térmico a 350, 600, 700 e 800°C, o tempo de permanência na temperatura foi 3 horas.

### 7.2.5 Preparação dos pós de $La_{0,5}Li_{0,5}TiO_3:Eu^{3+}$ e $La_{0,5}Li_{0,5}TiO_3:Tb^{3+}$

Foram preparados pós de  $La_{0,5}Li_{0,5}TiO_3$  dopados com  $Eu^{3+}$  e  $La_{0,5}Li_{0,5}TiO_3$  dopados com  $Tb^{3+}$ , utilizou-se quatro concentrações de dopantes: 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1at. %.

As respectivas soluções precursoras foram misturadas a fim de se obter a estequiometria desejada. As soluções foram aquecidas a 120°C sob agitação para a completa polimerização. Depois de formada, a resina foi levada para tratamento térmico a 700°C e 800°C por 3 horas.

### 7.3 Preparação do $La_{0,5}Li_{0,5}TiO_3$ pelo método sol-gel

Para a obtenção dos pós de  $La_{0,5}Li_{0,5}TiO_3$  por sol-gel, os nitratos de lítio e de lantânio foram dissolvidos em 2-metoxietanol. Separadamente, o tetraisopropóxido de titânio foi adicionado em acetilacetona e posteriormente as duas soluções foram misturadas. A solução formada foi mantida sob agitação e aquecimento de 60°C por 12h, quando se observou a formação de um gel. O material final foi pré-calcinado a 350°C e posteriormente a 600, 700 e 800°.

Foi preparado também o  $La_{0,5}Li_{0,5}TiO_3$  dopado com 1at.% de Európio. Para a dopagem, foi adicionada solução de nitrato de európio na proporção requerida. O nitrato de európio foi preparado pela dissolução do óxido em ácido nítrico e água. A padronização do  $Eu^{3+}$  foi realizada usando a técnica complexométrica com ácido etilenodiaminotetracético (EDTA).

#### 7.4 Compactação e sinterização dos pós de $La_{0,50}Li_{0,50}TiO_3$ e $La_{0,50}Li_{0,50}TiO_3:Eu^{3+}$

Depois de calcinado, os pós preparados por ambos os métodos foram prensados em forma de pastilha, com dimensões de 8 mm de diâmetro e 1 mm de altura, usando um molde e uma prensa manual. Em seguida, as pastilhas foram levadas à prensa isostática, para total compactação. Para a sinterização, a pastilha foi levada ao forno convencional a 1250°C por 2 horas. As dimensões e os pesos das pastilhas foram determinados e a densidade foi calculada utilizando a fórmula  $d=m/v$ , onde  $d$  é densidade,  $m$  é a massa e  $v$  é o volume. Após o término dos processos, as pastilhas foram polidas para a realização das medidas estruturais, morfológicas e caracterizações elétricas.

#### 7.5 Condições experimentais de caracterização

##### 7.5.1 Análise térmica -Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial

Nas medidas de análise térmica foi utilizado um Netzsch-Thermische Analyse com unidade de força PU 1.851.01 e com controlador TASC 414/2. O padrão utilizado foi alfa alumina ( $\alpha-Al_2O_3$ ), e as amostras foram colocadas em cadinhos de alumina com termopar de Pt 10 (Pt/Pt-Rh 10%) e submetidas à velocidade de aquecimento de 10°C/min e fluxo de ar sintético de 30 cm<sup>3</sup>/min.

##### 7.5.2 Difractometria de raios X

Para as medidas de raios X foi usado um difratômetro de raios X Rigaku, modelo RINT2000. As condições experimentais foram: intervalo de 20° a 80° com incremento  $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ , radiação de cobre, 40 kV, 120 mA.

### 7.5.3 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG)

O microscópio utilizado para as medidas foi um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução FEG-VP Zeiss modelo Supra 35, com um canhão de emissão como fonte de elétrons e EDS acoplado.

### 7.5.4 Histerese Ferroelétrica

O sistema utilizado para medir a histerese é composto de um gerador de pulsos (Radiant Technology RT 6000A) e duas probes, que são conectadas aos eletrodos de ouro e platina e um computador onde é registrada a curva de histerese.

### 7.5.5 Espectroscopia de Impedância

Para as medidas de espectroscopia de impedância foi depositado ouro na superfície das pastilhas utilizando a técnica de "sputtering", o qual serviu como eletrodos para manter o contato elétrico. As medidas foram realizadas usando frequências na região de 1 a  $10^7$  Hz, com um impedancímetro modelo 4194 A, Hewlett Packard.

### 7.5.6 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de emissão foram obtidos pela excitação das amostras com um laser de íons Kriptônio (Coherent Innova) de 350 nm e potência de 550 mW, utilizando um sistema monocromador Thermal Jarrel-Ash Monospec 27, fotomultiplicadora Hamamatsu R 446 e filtro na saída de 375 nm.

### 7.5.7 Luminescência com Excitação por Raios X (XEOL)

As medidas de luminescência com excitação por raios X (XEOL – X-rays Excited Optical Luminescence) foram obtidas pela irradiação da amostra com raios X de baixa energia

(raios X moles, 1-30 keV). O sinal de luminescência foi coletado por uma fibra óptica acoplada a um espectrômetro Andor Shamrock 303i munido de grades de difração de diferentes resoluções e uma câmera CCD de 2048x1024 pixels (NEWTON USB DU940N-BV, Andor Tech.).

## 8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 8.1 Caracterização por Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A termogravimetria é a técnica na qual a variação de massa de uma substância é medida em função da temperatura, à medida que a mesma é submetida a uma programação controlada de temperatura <sup>[32]</sup>. Desta forma, registra-se uma curva de variação de massa em função da temperatura, denominada curva termogravimétrica, em que  $T_{(i)}$  é a temperatura inicial e  $T_{(f)}$  a temperatura final, ou seja, a temperatura na qual a perda de massa alcança seu valor máximo correspondente ao final da reação.

A análise térmica diferencial é outra técnica térmica largamente utilizada. O princípio desta técnica é o registro da variação de temperatura  $\Delta T$  entre uma amostra desconhecida e uma substância referência registrada, enquanto ambas estão sujeitas ao mesmo processo de aquecimento. Se a amostra liberar calor durante o aquecimento, enquanto o material de referência acompanha a temperatura do forno, uma diferença de temperatura ( $\Delta T$ ) é registrada. Caso a amostra absorva calor o  $\Delta T$  terá então sinal inverso mostrando uma curvatura contrária à curva exotérmica <sup>[32]</sup>.

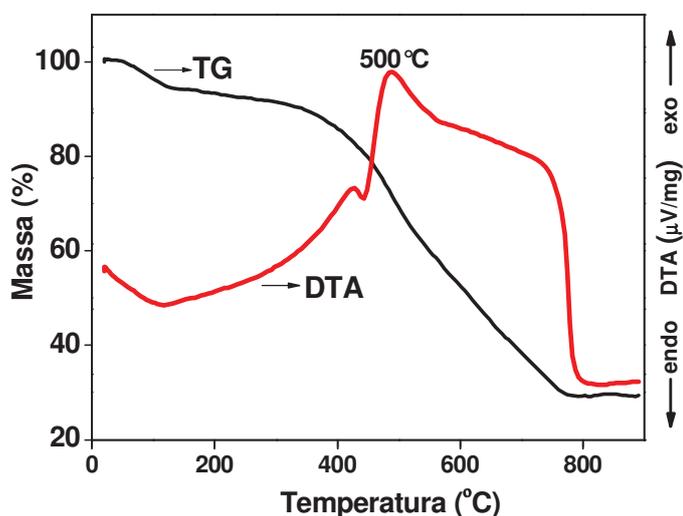
#### **-Pechini**

O método dos precursores poliméricos origina uma resina polimérica de elevada viscosidade que mantém os cátions distribuídos de forma homogênea, mesmo quando as ligações químicas são destruídas durante a calcinação. A elevada viscosidade impede a mobilidade dos cátions evitando a segregação dos mesmos. A etapa de combustão envolve grande perda de massa.

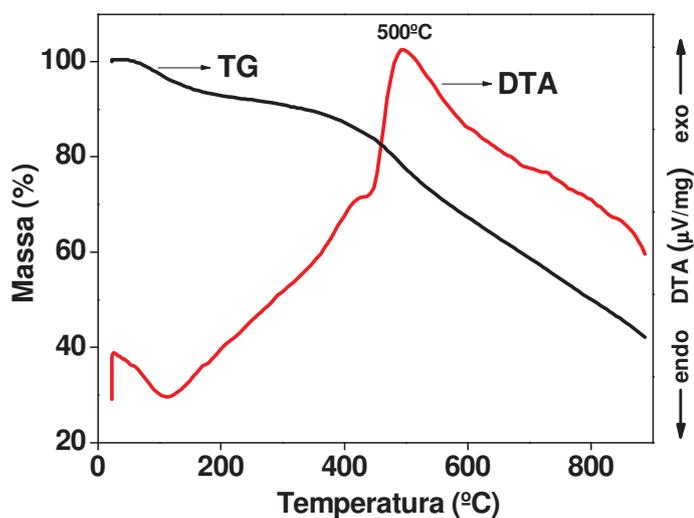
O comportamento térmico dos pós precursores de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  e  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  (1,0 at.%) preparados por Pechini e pré calcinados a  $350^\circ\text{C}$  por 3 horas foram avaliados por análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) para identificar o intervalo de temperatura de decomposição do polímero e formação da fase cristalina. Os resultados estão ilustrados nas Figuras 4 e 5.

A curva da análise termogravimétrica (TG) do composto nominalmente puro de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  (Figura 4) indica perda de massa de aproximadamente 70% entre  $25^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$ , enquanto a curva do composto dopado,  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  (Figura 5) indica perda de massa de aproximadamente 60% entre  $25^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$  sem estabilização na perda até essa temperatura.

A perda de massa envolvida durante o tratamento térmico refere-se à eliminação de solvente e água, decomposição da cadeia de poliésteres, das carboxilas ligadas aos metais com conseqüente formação da fase cristalina metal-oxigênio.



**Figura 4-** Análise térmica do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparado por Pechini e pré-calcinado a  $350^\circ\text{C}$  por 3 h.



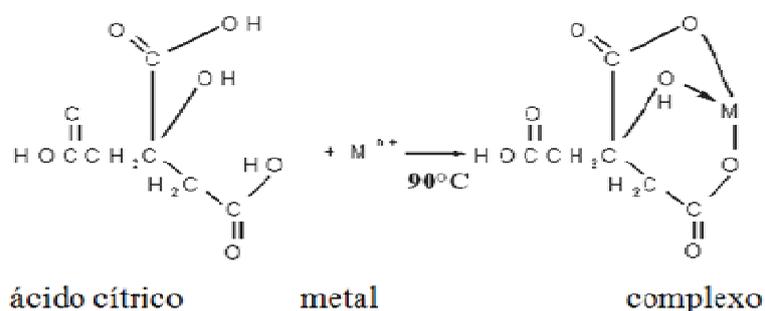
**Figura 5-** Análise térmica do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  (1 at.%) preparado por Pechini e pré-calcinado a  $350^\circ\text{C}$  por 3 h.

As curvas da análise térmica diferencial (DTA) indicam processos endotérmicos e exotérmicos envolvidos na decomposição do poliéster. Processos endotérmicos, para temperaturas abaixo de  $200^\circ\text{C}$ , referem-se à perda de excesso de etilenoglicol e água. A etapa exotérmica é compreendida a partir de  $450^\circ\text{C}$ . Verifica-se um máximo de calor liberado em  $500^\circ\text{C}$  referente à decomposição dos poliésteres. A partir de  $500^\circ\text{C}$  inicia-se a formação de ligações metal-oxigênio dando início à formação da fase perovskita titanato de lantânio e lítio,  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ .

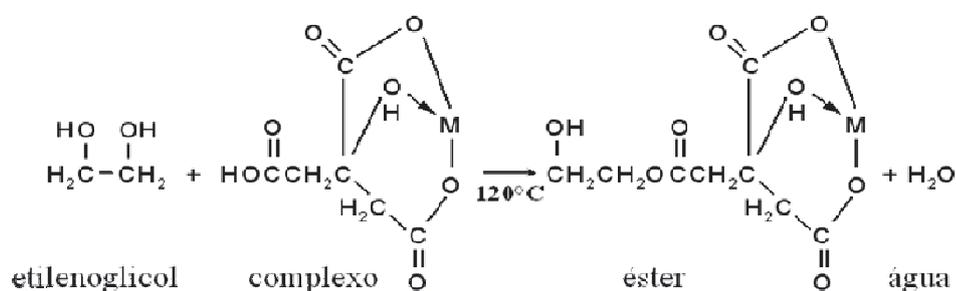
Na Figura 6 estão representadas duas etapas da reação envolvida no processo Pechini, e, de fato pode ser observado que na etapa 2 há formação de água, produto da reação de esterificação entre o complexo formado na etapa 1 com o etilenoglicol. Essas moléculas de água, assim como outras moléculas de água presentes no meio reacional são eliminadas gerando o pico endotérmico nas figuras 4 e 5.

O éster formado na segunda etapa sofre reação de poliesterificação (120°C) e o produto dessa reação, a cadeia de poliésteres, é eliminada na queima do material dando origem ao pico exotérmico observado nas curvas DTA.

### Etapa 1:



### Etapa 2:

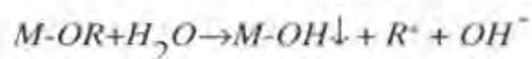
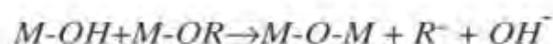


**Figura 6-** Reações envolvidas no processo de síntese Pechini.

### -Sol-Gel

O método sol-gel consiste na hidroxilação e subsequente policondensação de alcóxidos metálicos. A rota de hidrólise envolve a ligação do íon OH ao metal proveniente do precursor (Figura 7, reação 1), onde M representa um metal e R é um ligante orgânico. Um metal parcialmente hidrolisado pode se ligar a outro numa reação de policondensação (Figura 7, reação

2 e 3). Esse tipo de reação leva a formação de um polímero inorgânico ou uma rede tridimensional formada por oxianions metálicos.

**Reação 1:****Reação 2:****Reação 3:**

**Figura 7-** Reações envolvidas no processo de síntese sol-gel <sup>[32]</sup>.

Na Figura 8 estão apresentadas as curvas de TG e DTA obtidas para o  $La_{0,5}Li_{0,5}TiO_3$  nominalmente puro preparado por sol-gel. Analisando a curva TG é possível observar perda de massa de aproximadamente 2,8% no intervalo de 25° a 450°C. Essa perda é bem pequena quando comparada com a perda envolvida no processo Pechini. No processo sol-gel a matéria a ser eliminada para formação do óxido é o álcool proveniente do alcóxido e uma pequena quantidade de água usada para promover a hidrólise do alcóxido. O álcool propílico é uma cadeia pequena que pode ser eliminada a baixas temperaturas, ao contrário do ácido cítrico e etilenoglicol usados na síntese Pechini, que vão formar um poliéster de alto peso molecular, de difícil quebra e com mais matéria orgânica para ser eliminada.

Nos resultados da análise térmica das amostras preparadas por sol-gel foi observada perda de massa em até 450°C, enquanto que para o processo Pechini esta perda foi observada em temperatura de até aproximadamente 800°C.

A curva DTA indica os processos endotérmicos e exotérmicos que ocorrem, os quais estão relacionados à eliminação da água e dos resíduos orgânicos, respectivamente.

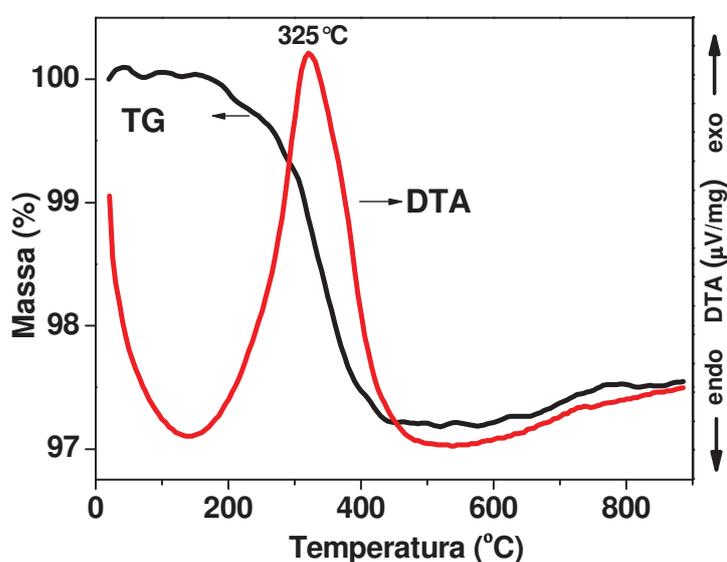
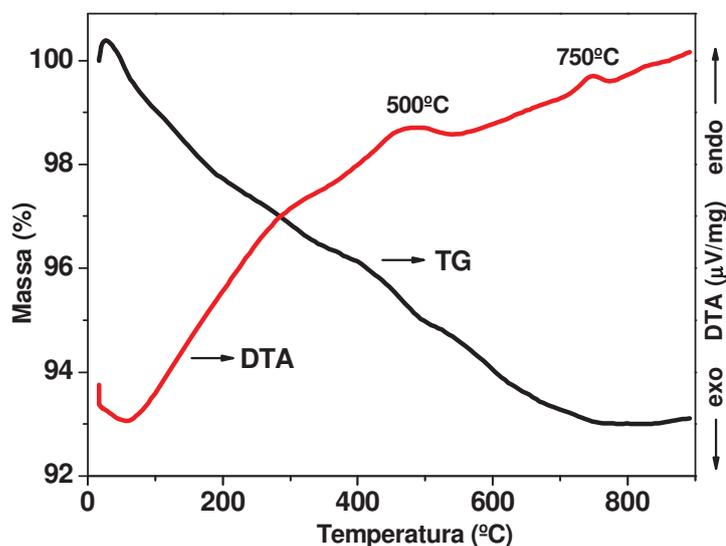


Figura 8- Análise térmica do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparado por sol-gel e previamente calcinado a 350°C/3 h.

As curvas de TG e DTA do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  (1,0 at.%) preparado por sol-gel estão ilustradas na Figura 9. É importante notar a influência do dopante no processo de formação da fase do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparado por sol-gel. Quando puro, em temperaturas de aproximadamente 450°C, praticamente toda a matéria é eliminada, porém, quando dopado, a perda de massa é observada em até aproximadamente 800°C. Além disso, analisando a curva DTA é possível notar dois eventos exotérmicos, um em aproximadamente 500°C referente à eliminação da matéria orgânica e outro em 750°C, o qual pode ser atribuído a formação da fase  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ .



**Figura 9-** Análise térmica do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  (1at.%) preparado por sol-gel e previamente calcinado a  $350^\circ\text{C}/3$  h.

As medidas de análise térmica contribuíram, portanto, para a determinação da temperatura de formação das fases cristalinas inorgânicas de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  e  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ . Esses resultados possibilitaram determinar as temperaturas utilizadas para o tratamento térmico dos materiais entre  $600\text{-}800^\circ\text{C}$ .

## 8.2 Difratomia de raios X

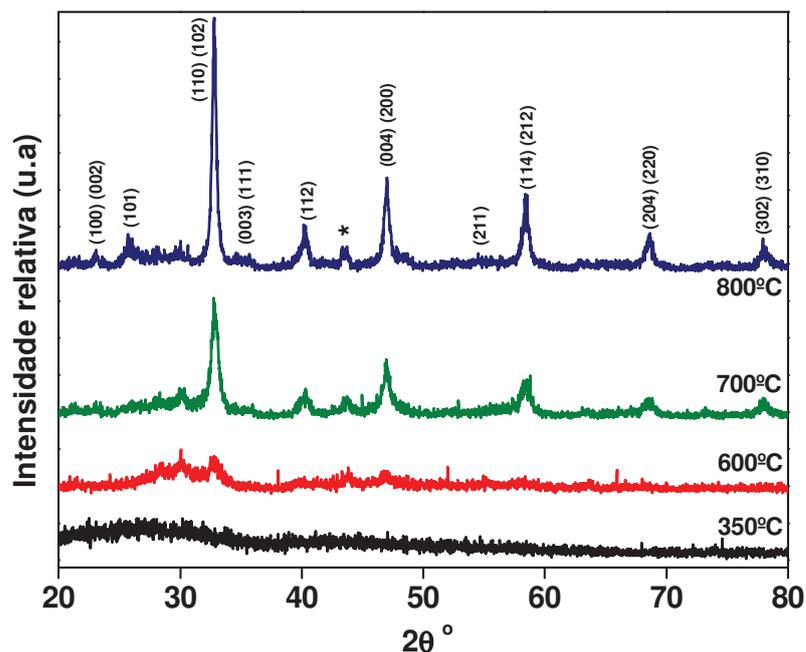
Os raios X são radiações eletromagnéticas que possuem elevadas energias e curtos comprimentos de onda. Quando um feixe de raios X incide sobre um material sólido, uma fração deste feixe se dispersa, ou se espalha, em todas as direções pelos elétrons associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe. Assim, a técnica de difratometria de raios X é amplamente usada para identificação de materiais cristalinos.

**-Pechini**

As resinas precursoras de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparadas por Pechini (nominalmente pura e dopadas) foram pré-tratadas termicamente a  $350^\circ\text{C}$  e posteriormente calcinadas a 600, 700 e  $800^\circ\text{C}$  por 3 horas, segundo os resultados obtidos da análise térmica. As amostras tratadas nestas condições foram caracterizadas por difratometria de raios X, que possibilitou acompanhar a evolução e identificação das fases cristalinas. Os difratogramas de raios X estão apresentados na Figura 10, todos os gráficos estão na mesma escala de intensidade.

Os pós tratados a  $350^\circ\text{C}$  apresentam coloração preta, indicativo da presença de carbono, quando tratados a 600, 700 e  $800^\circ\text{C}$  os pós apresentam coloração branca indicando a decomposição da matéria orgânica. A partir de  $700^\circ\text{C}$  pode ser observada a formação da fase cristalina identificada como titanato de lantânio e lítio. O pó calcinado a  $800^\circ\text{C}$  apresenta estrutura cristalina melhor definida e com maior intensidade relativa das difrações. Isto sugere que, no intervalo de temperatura estudado, o aumento da temperatura de tratamento térmico melhora a cristalinidade da fase perovskita. É evidente, portanto, uma correlação entre os processos de cristalização da fase titanato de lantânio e lítio e eliminação dos componentes orgânicos.

Os planos cristalográficos identificados na Figura 10 se referem ao titanato de lítio e lantânio de fórmula  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  e estão de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) nº 01-070-6720. Uma análise cuidadosa dos difratogramas e a comparação com padrões de difração de raios X revelaram a presença da fase secundária, atribuída à formação de titanato de lítio,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS nº 00-033-0831. Esta fase está indicada nos difratogramas com o símbolo (\*) em  $2\theta = 43,5^\circ$ . Além disso, na região de  $2\theta$  variando entre  $28^\circ$  e  $31^\circ$  há difrações que não foram indexadas pela falta de definição dos difratogramas.

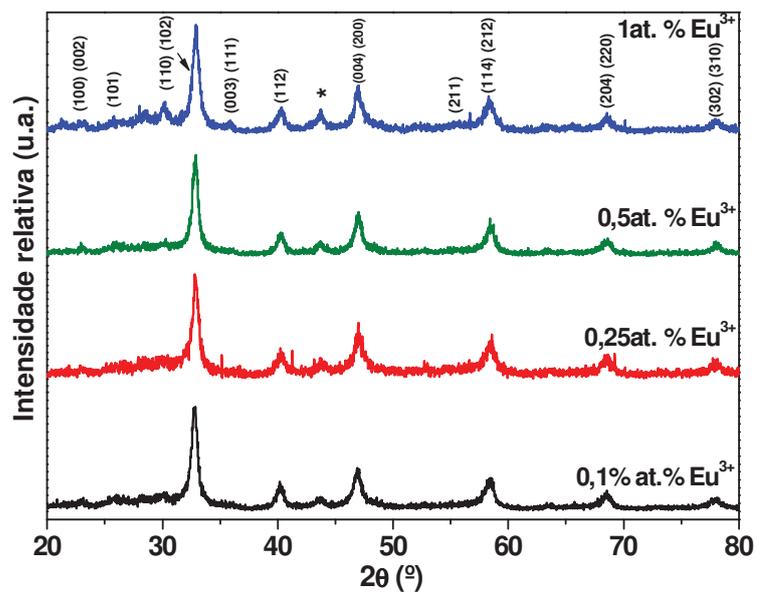


**Figura 10-** Difratomogramas de raios X dos pós de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  tratados termicamente num intervalo de 350 a 800 °C; \* é a fase de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .

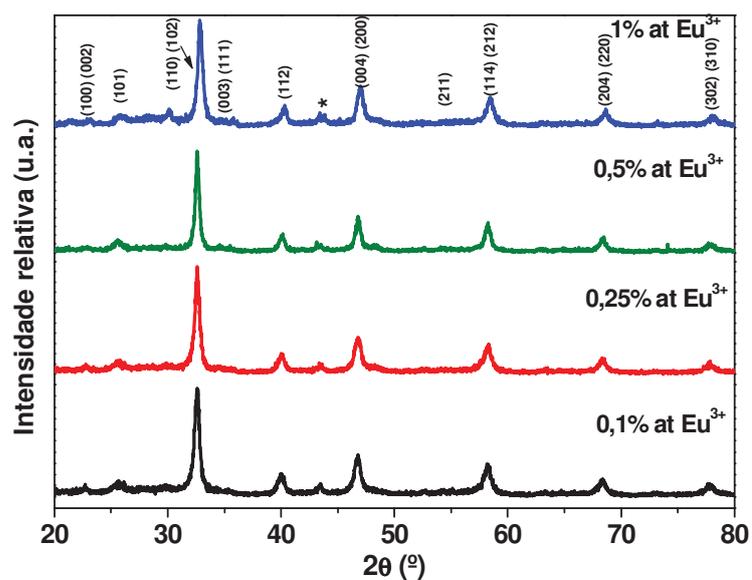
Nas Figuras 11 e 12 estão apresentados os resultados de difratometria de raios X dos pós dopados com diferentes concentrações de  $\text{Eu}^{3+}$  (0,1; 0,25; 0,5 e 1,0 at.%) e tratados a 700 e 800°C, respectivamente. A fase de titanato de lítio e lantânio foi identificada e foi possível observar que a dopagem com íons  $\text{Eu}^{3+}$  não é acompanhada de mudanças na estrutura do material nominalmente puro.

Porém, uma análise cuidadosa dos difratogramas dos pós dopados revela um pequeno deslocamento para a direita no pico de maior intensidade (110) com o aumento da concentração de  $\text{Eu}^{3+}$ . Isso sugere que para concentrações no intervalo de 0,1 a 1,0 at.% de  $\text{Eu}^{3+}$  há formação de solução sólida entre matriz e dopante, o qual provoca pequenas alterações, ou seja, distorções na rede do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  resultando nesses pequenos deslocamentos observados.

Os picos referentes à fase secundária de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , (\*) em  $2\theta=43,5^\circ$  estão presentes, e como os picos na região de  $2\theta$  variando entre  $26^\circ$  e  $31^\circ$  não puderam ser identificados.

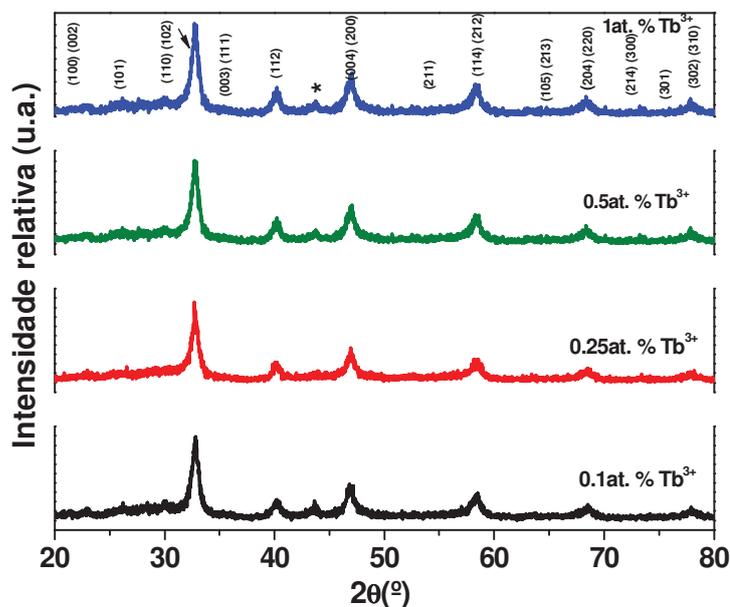


**Figura 11**-Difratogramas de raios X dos pós de  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  tratados termicamente a  $700^\circ\text{C}$  por 3h, a fase  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  esta identificada por \* .

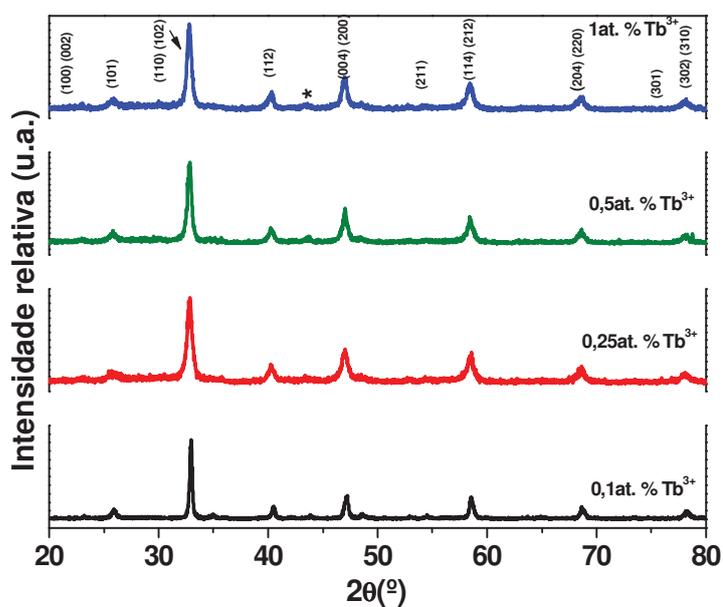


**Figura 12**- Difratogramas de raios X dos pós de  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  tratados termicamente a  $800^\circ\text{C}$  por 3h, a fase  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  esta identificada por \* .

O comportamento dos pós de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopados com  $\text{Tb}^{3+}$  e tratados a 700 e 800 °C foi semelhante ao comportamento dos pós dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  e está ilustrado nas Figuras 13 e 14.

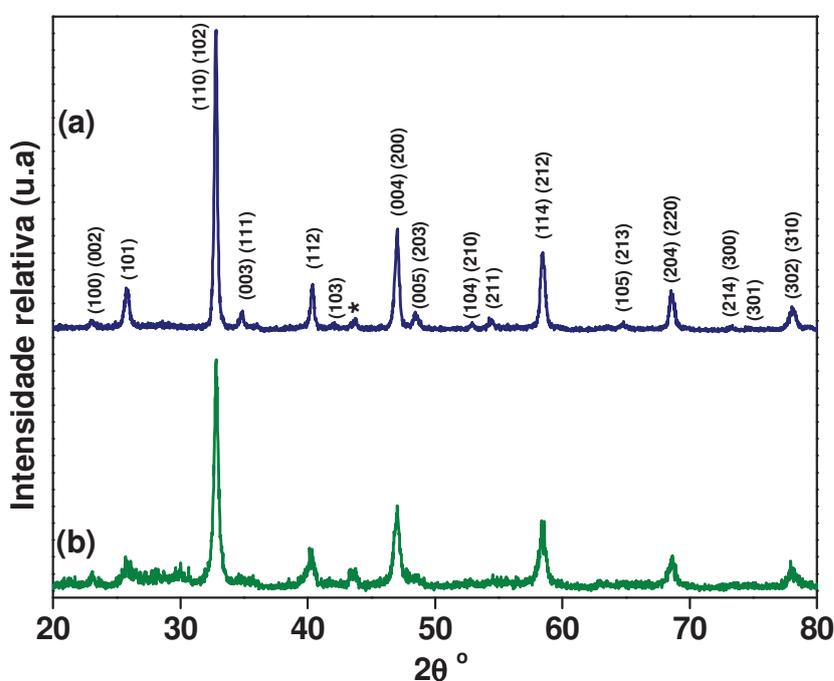


**Figura 13-** Difratoogramas de raios X dos pós de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Tb}^{3+}$  tratados termicamente a 700 °C, a fase  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  esta identificada por \* .



**Figura 14-** Difratoogramas de raios X dos pós de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Tb}^{3+}$  tratado termicamente a 800 °C, a fase  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  esta identificada por \* .

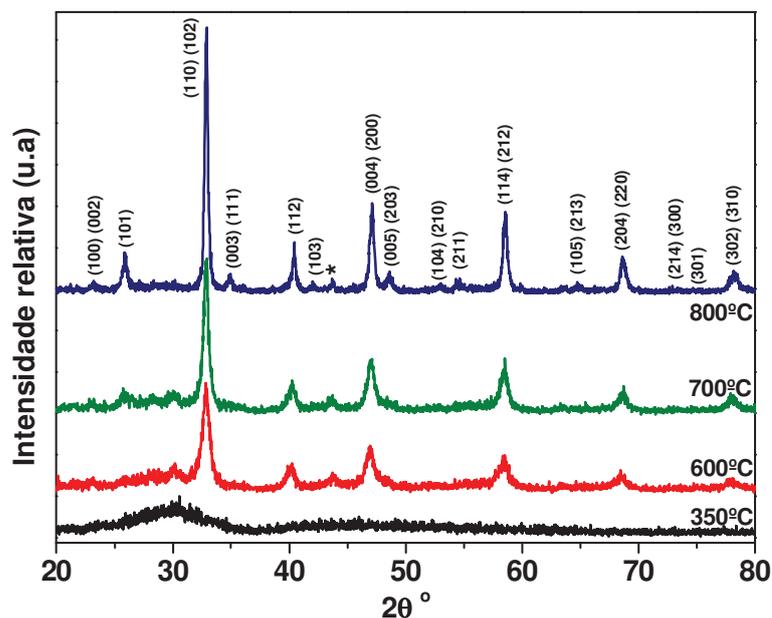
Visando eliminar a formação da fase secundária de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  e ou qualquer outra fase presente com objetivo de obter a fase  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ , nominalmente pura fez-se um estudo paralelo modificando o tratamento térmico. Nesse sentido, o pó que anteriormente foi tratado a  $350^\circ\text{C}$  sofreu novo tratamento a  $450^\circ\text{C}$  com uma taxa de aquecimento lenta,  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ , por 3 horas, a seguir foi levado ao moinho de bolas para moagem e para desagrar as partículas do material orgânico ainda presente. O pó moído foi então calcinado a  $800^\circ\text{C}$  por 3h. O resultado da difração de raios X desse pó está apresentado na Figura 15. O processamento não permitiu eliminar a fase secundária de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , mas é possível observar claramente a melhora na definição do difratograma, principalmente na região de  $2\theta$  entre  $26-31^\circ$  com eliminação de picos residuais que poderiam ser atribuídos a fase titanato de lantânio ou carbonato de lítio, pois estes apresentam picos de maior intensidade na região de  $2\theta=28^\circ$  e  $2\theta=30^\circ$ .



**Figura 15-** Difratogramas de raios X dos pós de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  tratados termicamente a  $800^\circ\text{C}$  por 3h (a) com e (b) sem a utilização do moinho de bolas.

### *-Sol-Gel*

O  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparado pelo método sol-gel foi tratado termicamente nas mesmas temperaturas que o pó preparado por Pechini (350, 600, 700 e 800°C) seguindo os resultados de termogravimetria; os resultados de difratometria de raios X estão apresentados na Figura 16. As difrações coincidem com aquelas observadas para o  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparado por Pechini, ficha cristalográfica JCPDS n° 01-070-6720. Os pós se comportam da mesma maneira e com a presença da fase espúria de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  observada em  $2\theta=43,5^\circ$ , aparentemente em quantidade menor. Contudo, a diferença mais significativa encontrada entre os pós preparados pelos dois métodos de síntese foi a temperatura de formação da fase. Pode ser observado que para o pó preparado por sol-gel, a 600°C já estão presentes as difrações da fase cristalina, o que ocorre somente a 700°C, para o pó preparado pelo processo Pechini. Este resultado corrobora com as medidas de análise térmica que mostraram menor temperatura para formação da fase do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparada por sol-gel. Outra diferença está na região de  $2\theta$  entre  $26^\circ$  e  $30^\circ$  onde, para o pó tratado a 800°C, não foram observados os picos das possíveis fases de carbonatos, as quais só foram observadas para todos os pós preparados por Pechini e que somente foram eliminadas através do tratamento de calcinação lento com o uso do moinho de bolas.



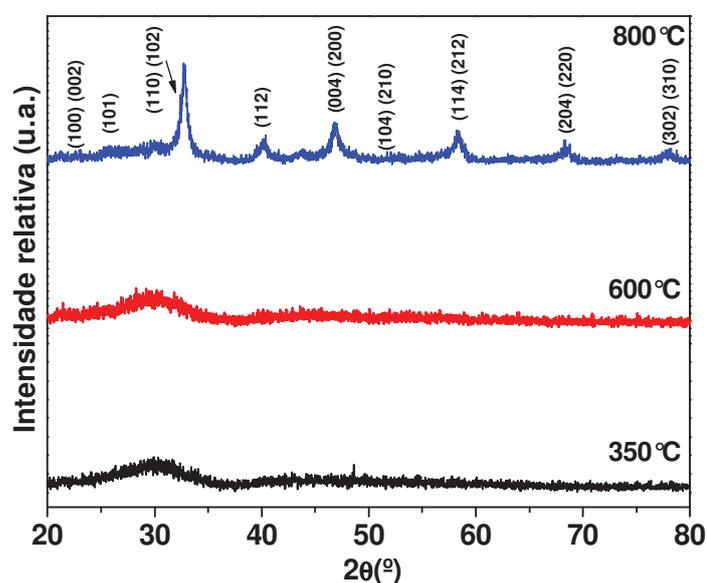
**Figura 16-** Difratomogramas de raios X dos pós de  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  preparados por sol-gel e tratados termicamente no intervalo de 350 à 800°C por 3h.

A dopagem do  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  preparado por sol-gel foi realizada usando somente a concentração de 1at.% de  $\text{Eu}^{3+}$ , pois não foram observadas diferenças significativas nas caracterizações entre os materiais dopados com as diferentes concentrações de  $\text{Eu}^{3+}$ , nem entre os diferentes dopantes utilizados no processo Pechini.

Assim, o  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  dopado com 1at.%  $\text{Eu}^{3+}$  foi tratado termicamente num intervalo de 350 a 800°C, pois conforme os resultados de termogravimetria, esse composto apresentou perda de massa até temperaturas de 800°C, aproximadamente. Os resultados de raios X (Figura 17) mostram que a 800°C o material encontra-se cristalino e as difrações referentes ao  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  foram observadas. Não foi observado diferença entre os difratogramas do material puro e do material dopado, sugerindo formação de solução sólida  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ .

A influência do dopante pode ser observada no difratograma do pó tratado a 600°C, temperatura na qual o material puro apresenta-se cristalino enquanto o material dopado com íons  $\text{Eu}^{3+}$  ainda é amorfo aos raios X, ou seja, não apresenta as difrações do material cristalino. Isso sugere que nos compostos preparados por sol-gel, a adição do dopante tem a formação da fase de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  retardada. Este comportamento pode ser corroborado pela análise feita da curva de DTA, no item anterior, referente ao  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}$  preparado por sol-gel que mostra o pico de formação da fase em aproximadamente 750°C. Portanto, para as demais análises o  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  preparado pelo método sol-gel foi calcinado a 800°C.

É importante ressaltar que a fase espúria de  $\text{LiTi}_2\text{O}_3$  está presente, assim como nos demais difratogramas.



**Figura 17-** Difratogramas de raios X do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  preparado por sol-gel e tratado termicamente a 350, 600 e 800°C por 3 horas.

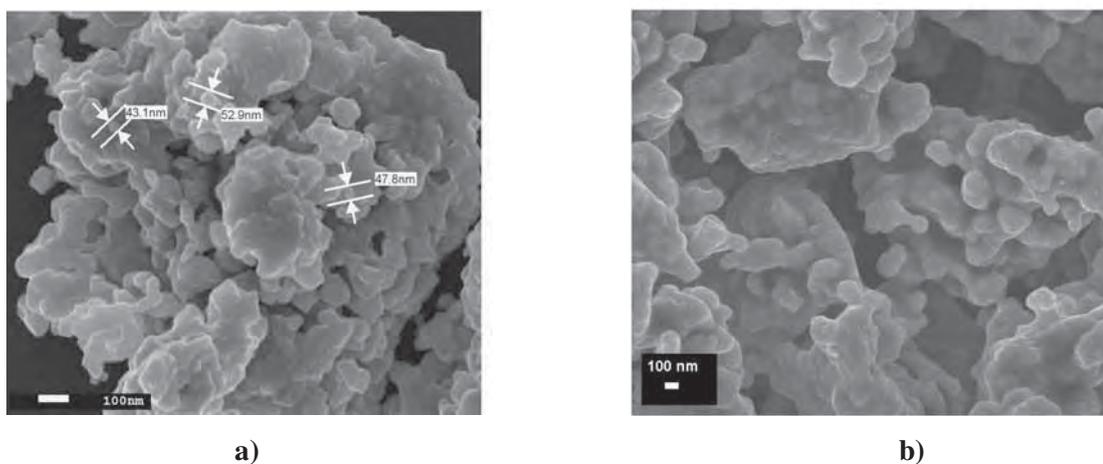
### 8.3 Microscopia eletrônica de varredura alta resolução (MEV-FEG)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica na qual a superfície de uma amostra a ser examinada é rastreada com um feixe colimado de elétrons. O feixe de elétrons refletido (ou retroespalhado) é coletado e então exibido à mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos. A imagem que aparece na tela representa a superfície da amostra. A superfície não necessita estar polida, porém deve ser condutora de eletricidade e para isso um revestimento metálico extremamente fino deve ser aplicado sobre a superfície de materiais não condutores <sup>[34]</sup>. O uso do microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (MEV-FEG) possibilita visualização de partículas da ordem nanométrica com boa resolução.

A fim de investigar a influência do método de preparação, da temperatura de tratamento térmico e dos dopantes no tamanho e forma das partículas de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  nominalmente puro ou dopado, as amostras preparadas foram analisadas por MEV-FEG.

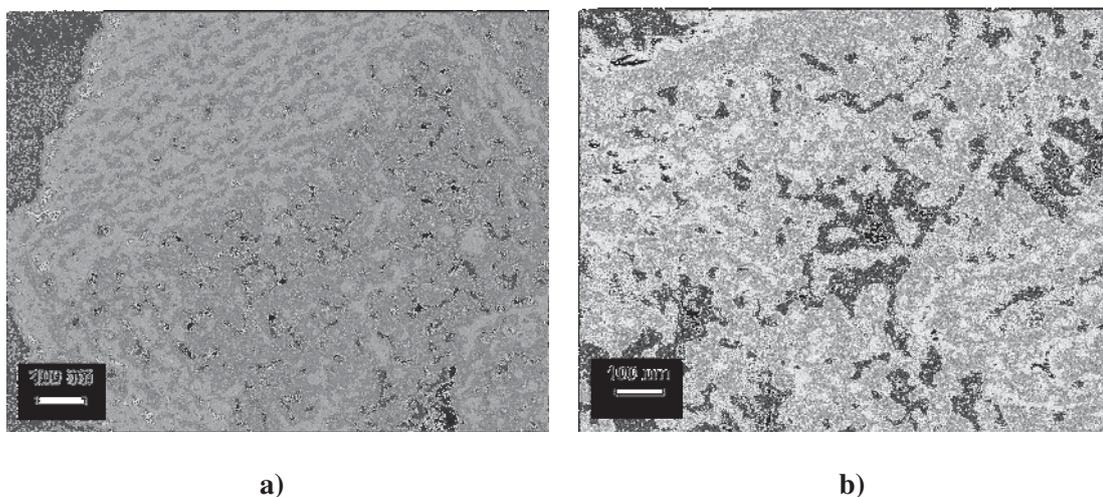
#### -Pechini

Nas Figura 18(a) e 18(b) estão ilustradas as fotomicrografias dos pós preparados por Pechini e calcinados a 700 e 800°C. As imagens revelam partículas nanométricas de formato esférico agregadas.

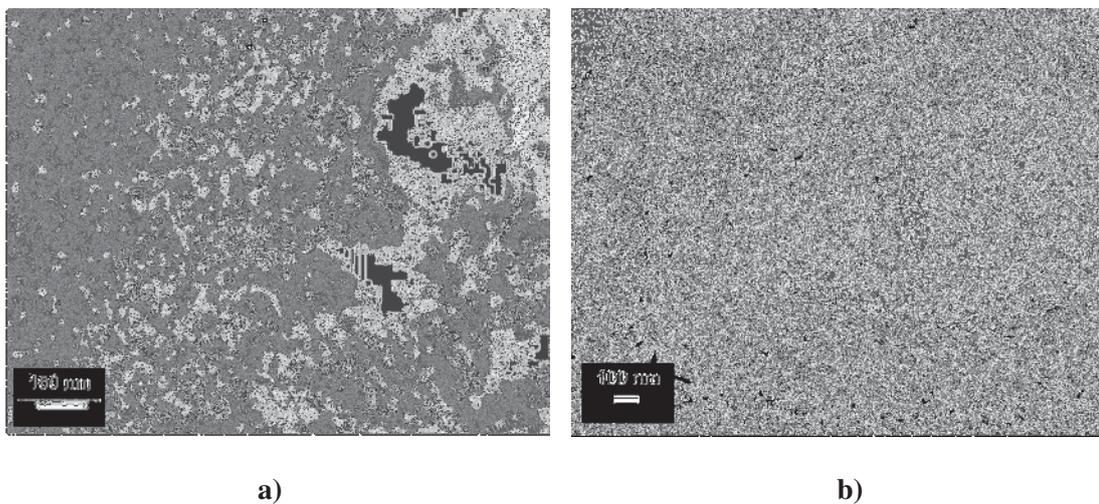


**Figura 18**-Caracterização morfológica por MEV-FEG dos pós de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  puro, calcinados por 3 horas: a) 700°C; b) 800°C.

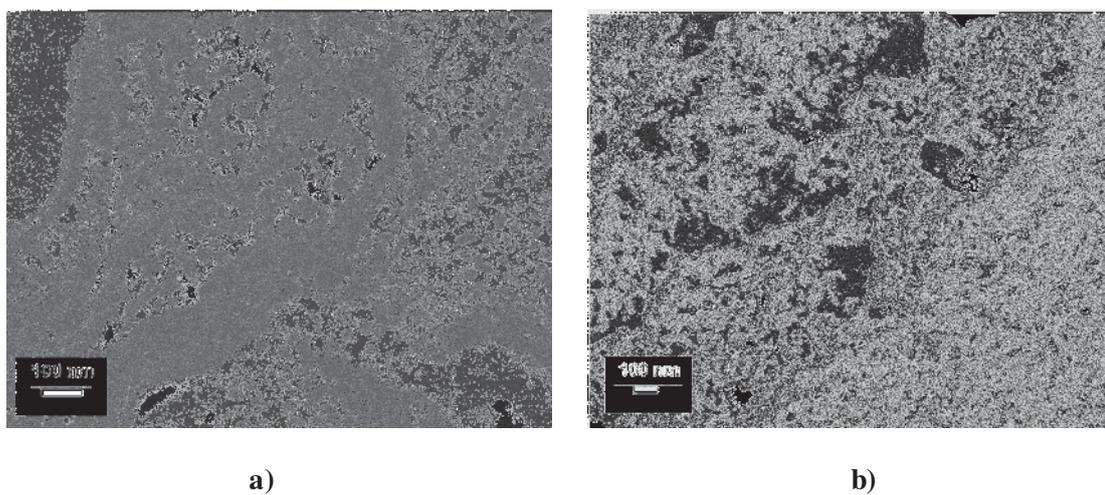
As fotomicrografias dos pós de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopados com diferentes concentrações de íons  $\text{Eu}^{3+}$  estão ilustradas nas Figuras 19 a 22. Verifica-se partículas com tamanhos que variam de 20 a 30 nanômetros, para os pós calcinados a  $700^\circ\text{C}$  contendo concentrações de até 0,5 at.% de  $\text{Eu}^{3+}$ . Observa-se também que o pó dopado com 1,0 at.% de  $\text{Eu}^{3+}$  possui partículas maiores, mais aglomeradas e com indícios de sinterização, quando comparados com os pós que contém concentrações de até 0,5 at.% do dopante. Isso sugere que o aumento da concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  favorece a mobilidade e o processo de sinterização do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparado por Pechini. A adição de  $\text{Eu}^{3+}$  gera distorções e mais instabilidade na rede favorecendo o processo de sinterização, conforme confirmado pelos resultados de densificação tabela 4, página 79.



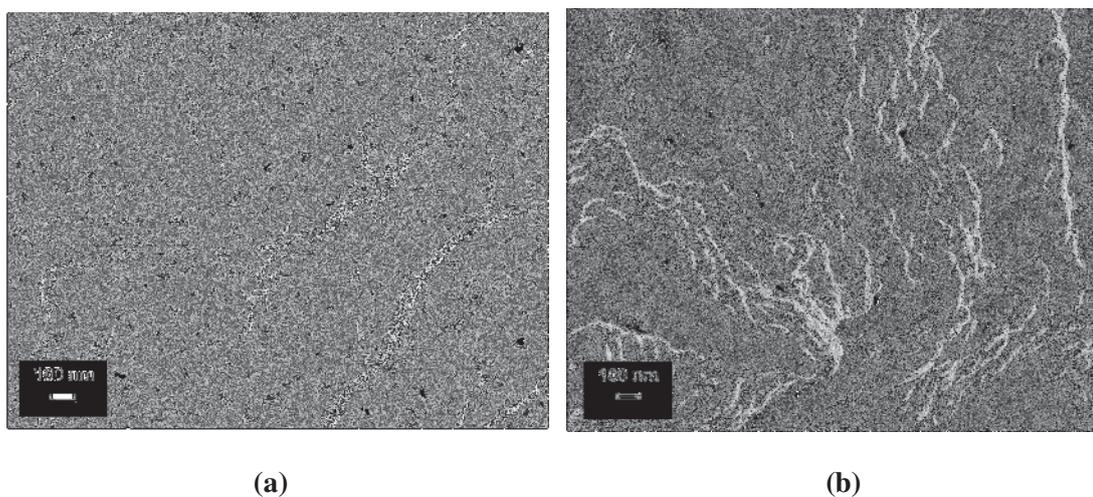
**Figura 19-** Caracterização morfológica por MEV-FEG do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopado com 0,1at.% de  $\text{Eu}^{3+}$  e calcinado à: a)  $700^\circ\text{C}$  e b)  $800^\circ\text{C}$ .



**Figura 20-** Caracterização morfológica por MEV-FEG do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopado com 0,25at.% de  $\text{Eu}^{3+}$  e calcinado à: a) 700°C e b) 800 °C.

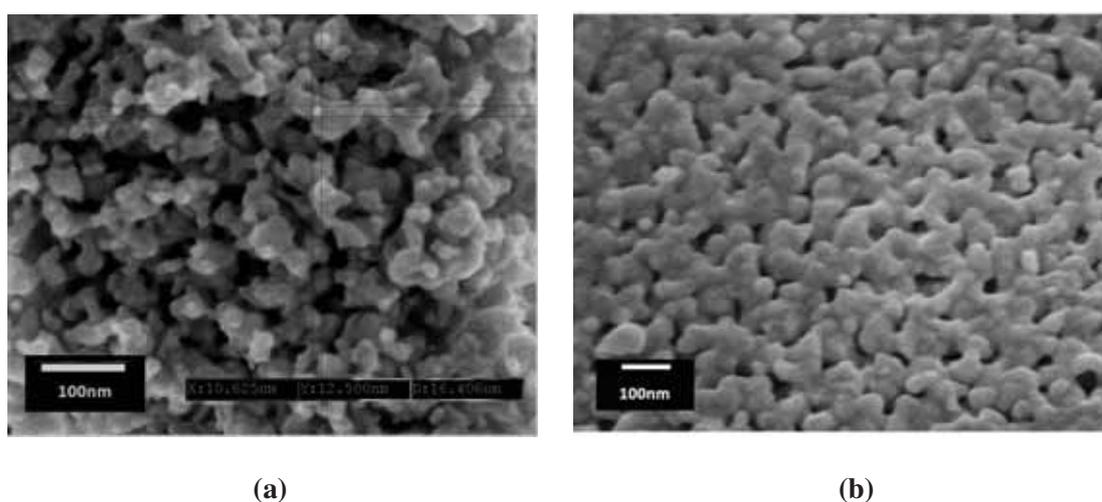


**Figura 21-** Caracterização morfológica por MEV-FEG do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopado com 0,5at.% de  $\text{Eu}^{3+}$  e calcinado à: a) 700°C e b) 800 °C.

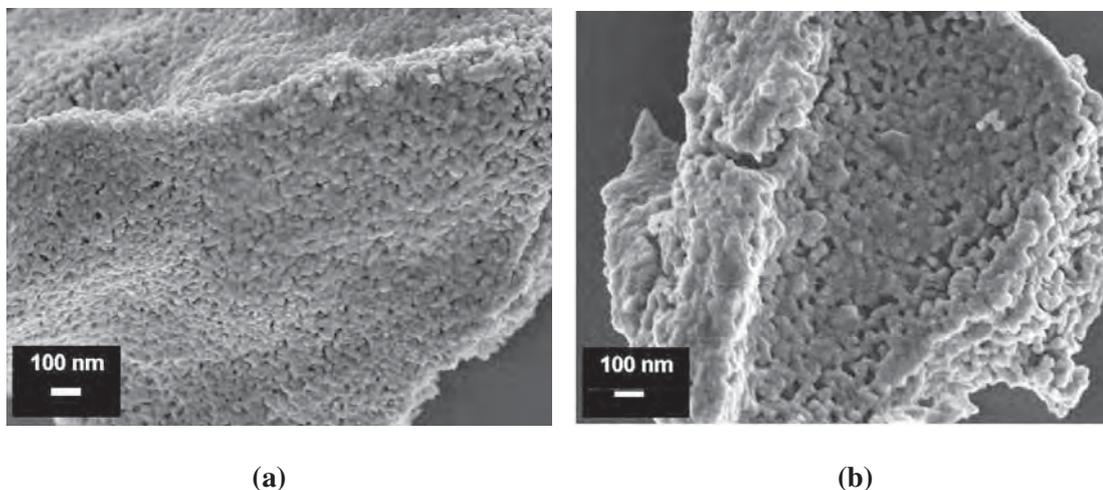


**Figura 22-** Caracterização morfológica por MEV-FEG do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopado com 1,0 at.% de  $\text{Eu}^{3+}$  e calcinado à: a) 700°C e b) 800°C.

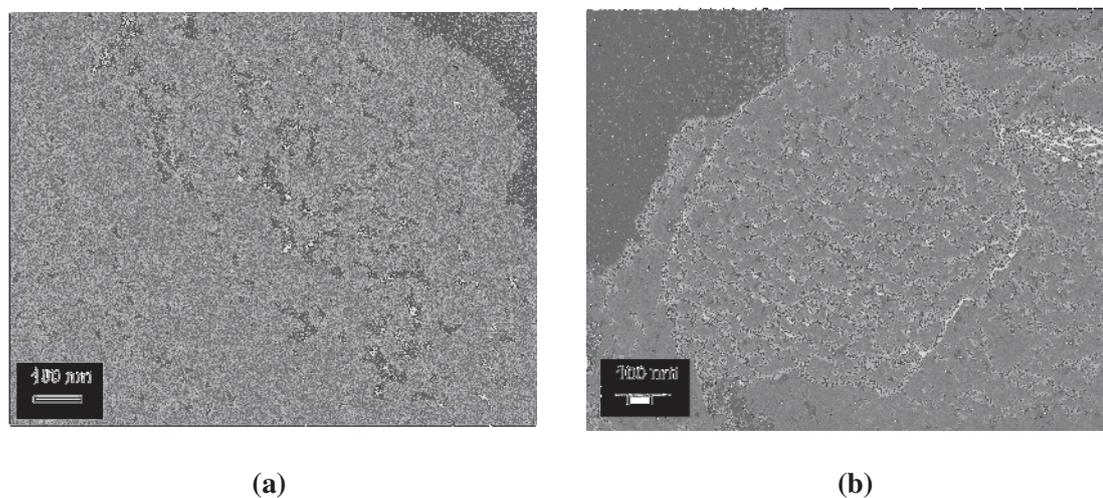
As fotomicrografias dos pós de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopados com as diferentes concentrações de  $\text{Tb}^{3+}$  estão ilustradas nas Figuras 23 a 26. Verifica-se partículas esféricas que formam aglomerados. Os pós calcinados a 800°C apresentam indícios de sinterização, semelhantes aos resultados obtidos para os pós dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ .



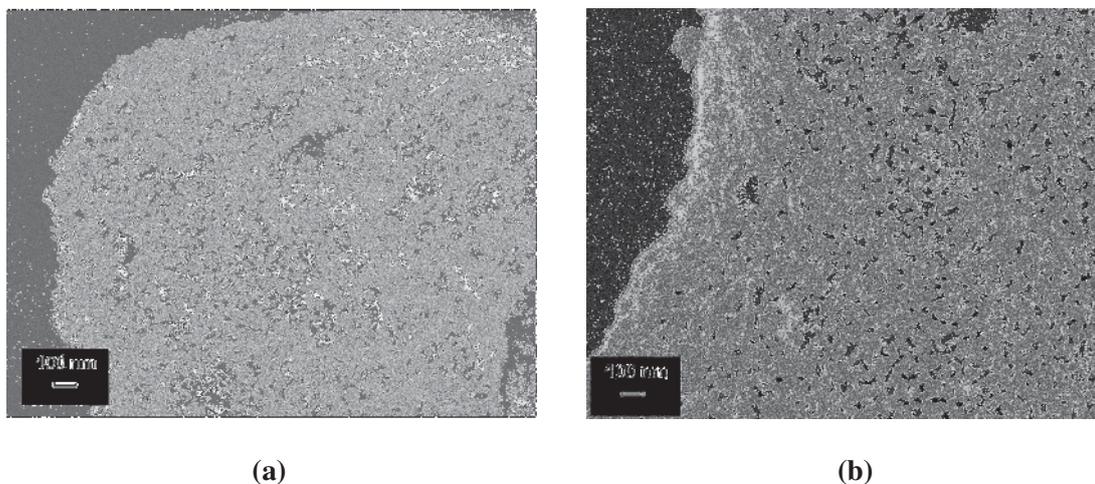
**Figura 23-** Caracterização morfológica por MEV-FEG do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopado com 0,1at.% de  $\text{Tb}^{3+}$  e calcinado à: a) 700°C e b) 800°C .



**Figura 24-** Caracterização morfológica por MEV-FEG do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopado com 0,25at.% de  $\text{Tb}^{3+}$  e calcinado à: a) 700°C e b) 800°C .



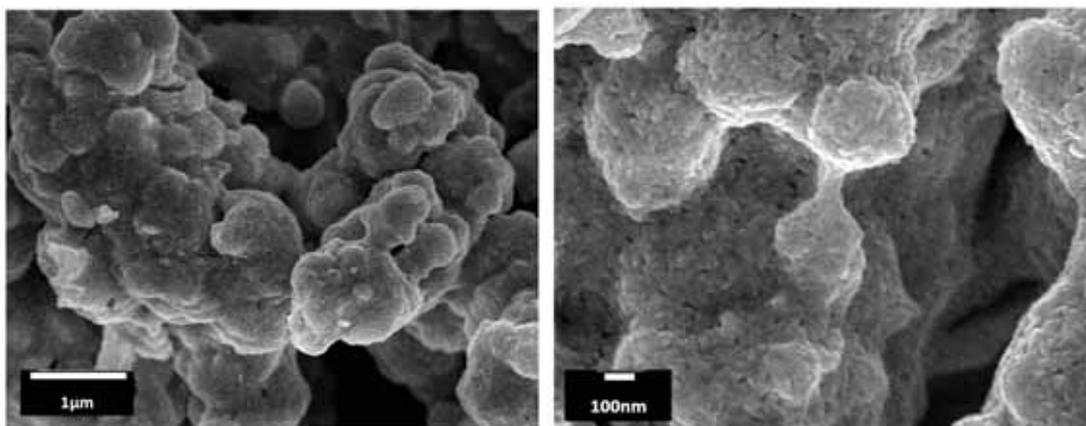
**Figura 25-** Caracterização morfológica por MEV-FEG do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopado com 0,5at.% de  $\text{Tb}^{3+}$  e calcinado à: a) 700°C e b) 800°C .



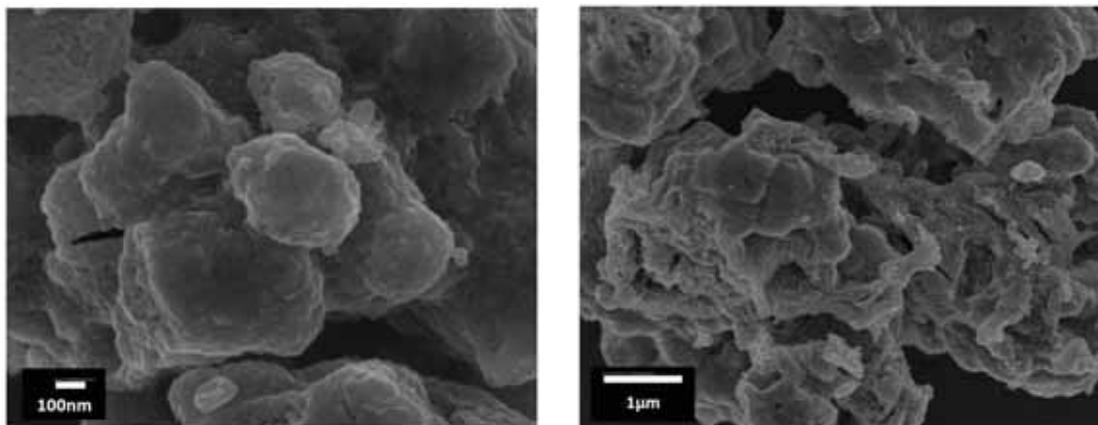
**Figura 26-**Caracterização morfológica por MEV-FEG do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopado com 1,0at.% de  $\text{Tb}^{3+}$  e calcinado à: a) 700°C e b) 800°C .

### *-Sol-gel*

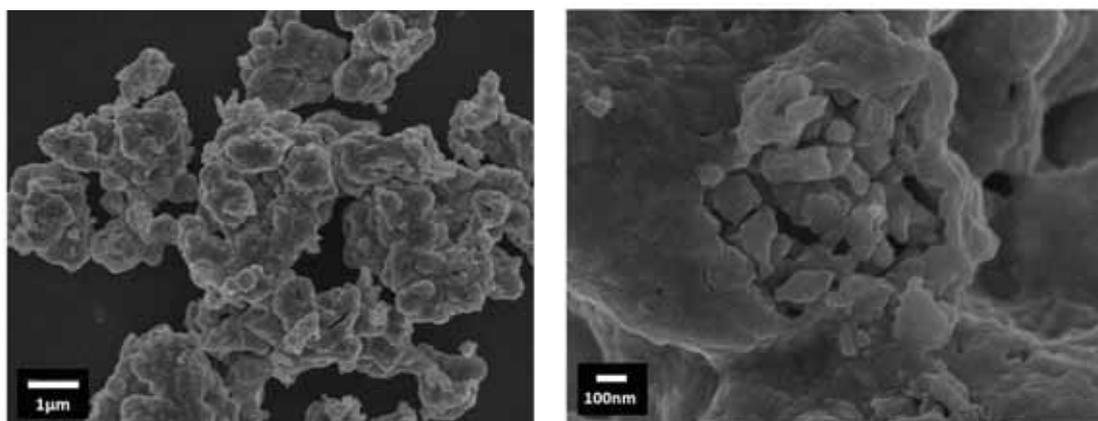
As Figuras 27 a 29 ilustram imagens de microscopia eletrônica de varredura dos pós de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparados por sol-gel. Observam-se partículas aglomeradas para todas as temperaturas de tratamento térmico, 600 a 800°C. Em função do menor tamanho de partícula e superfície mais reativa, os aglomerados são mais densos que os formados pelas partículas obtidas por Pechini.



**Figura 27-** Caracterização morfológica por MEV-FEG do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparado por sol gel e calcinado a 600°C.

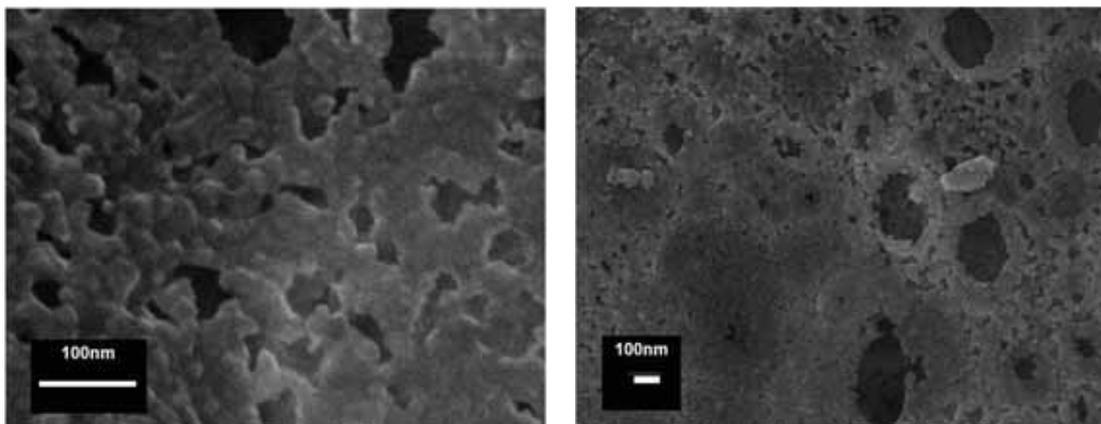


**Figura 28**-Caracterização morfológica por MEV-FEG do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparado por sol-gel e calcinado a  $700^\circ\text{C}$ .



**Figura 29**-Caracterização morfológica por MEV-FEG do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparado por sol-gel e calcinado a  $800^\circ\text{C}$ .

Conforme citado, para a síntese sol-gel foi utilizada apenas concentração 1,0 at.% de  $\text{Eu}^{3+}$ . As imagens de microscopia estão ilustradas na Figura 30 e indicam o formato esférico das partículas nanométricas.



**Figura 30-** Caracterização morfológica por MEV-FEG do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopado com 1,0 at.% de  $\text{Eu}^{3+}$  preparado por sol-gel e calcinado a  $800^\circ\text{C}$ .

#### 8.4 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS)

Materiais semicondutores são caracterizados por espectroscopia de absorção na região de UV-VIS para a determinação do valor da energia de band gap <sup>[35]</sup>. Assim, os compostos de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  foram analisados por UV-VIS, para determinação da energia do band gap e da influência da adição de dopantes na matriz.

A equação proposta por Wood e Tauc <sup>[36]</sup> foi utilizada para estimar o band gap do material. De acordo com os autores a energia do band gap está relacionada com absorbância e a energia do fóton de acordo com a seguinte equação:  $h\nu\alpha \propto (h\nu E_{gap})^2$ , onde  $\alpha$  é a absorbância,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência e  $E$  (gap) é a energia óptica do band gap.

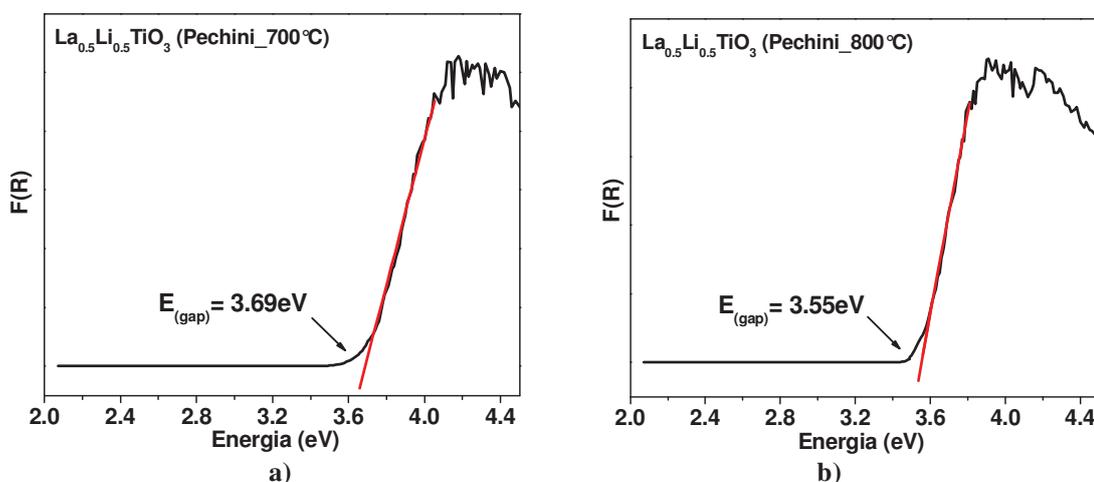
##### **-Pechini**

Para o  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  nominalmente puro e tratado a  $700^\circ\text{C}$  o valor da energia do band gap é 3,69 eV (Figura 31a). Com o aumento da temperatura de tratamento térmico para  $800^\circ\text{C}$  foi observado diminuição do band gap para 3,55 eV (Figura 31b). Este comportamento

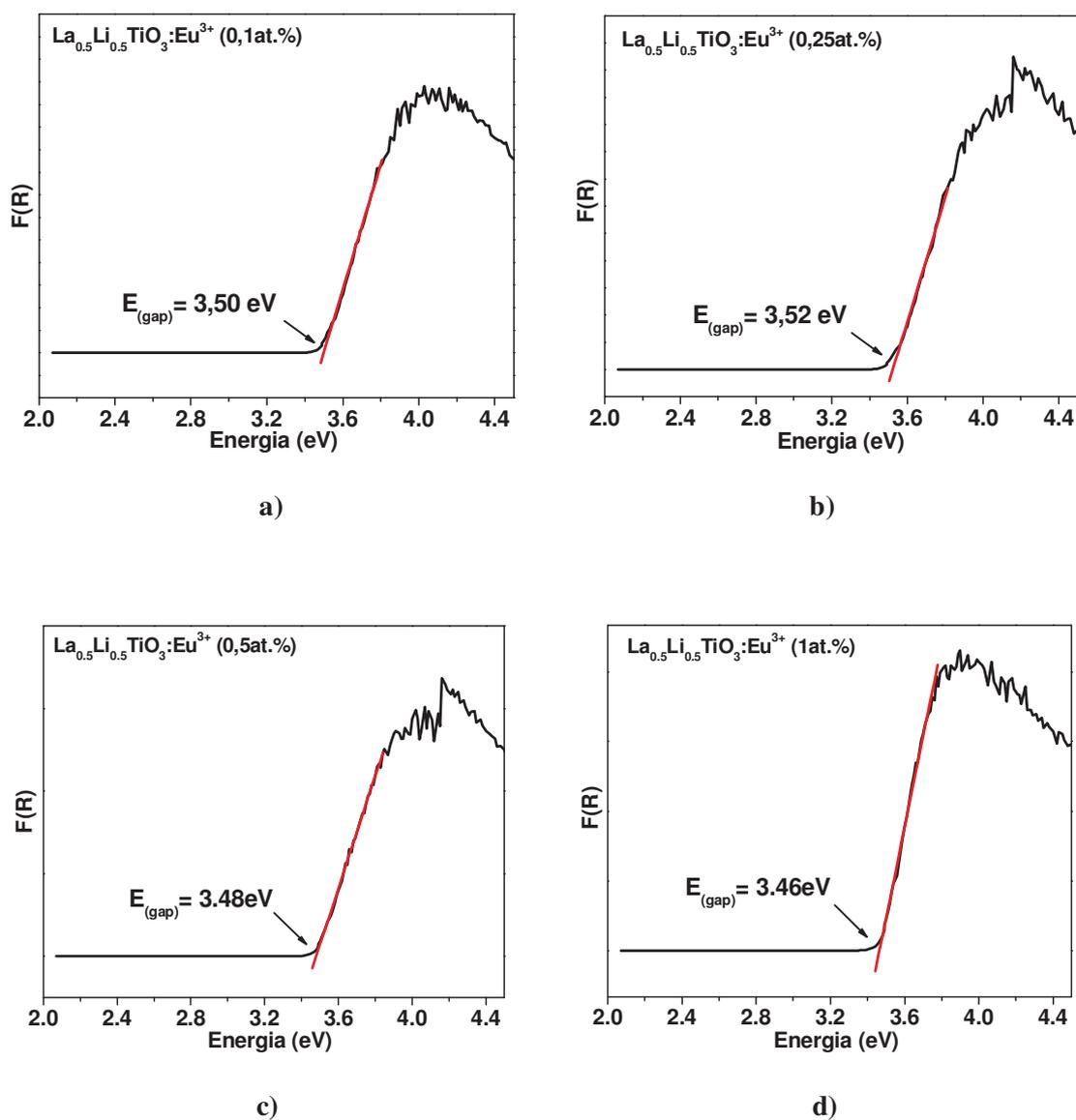
provavelmente se deve ao desenvolvimento de um arranjo cristalino com maior distorção a média distância e maior número de defeitos pela possível evaporação de lítio, que diminui o band gap.

A absorção óptica e a energia da band gap são controladas pela ordem e desordem da estrutura cristalina do material, assim como pela adição de dopantes. A diminuição da energia do band gap está associada ao aumento de defeitos na rede estrutural, que pode criar níveis intermediários entre a banda de valência e a banda de condução. O aumento da temperatura de tratamento térmico pode gerar novos defeitos e afetar a organização estrutural diminuindo a energia do band gap do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  tratado a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  quando comparado com o  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  tratado a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

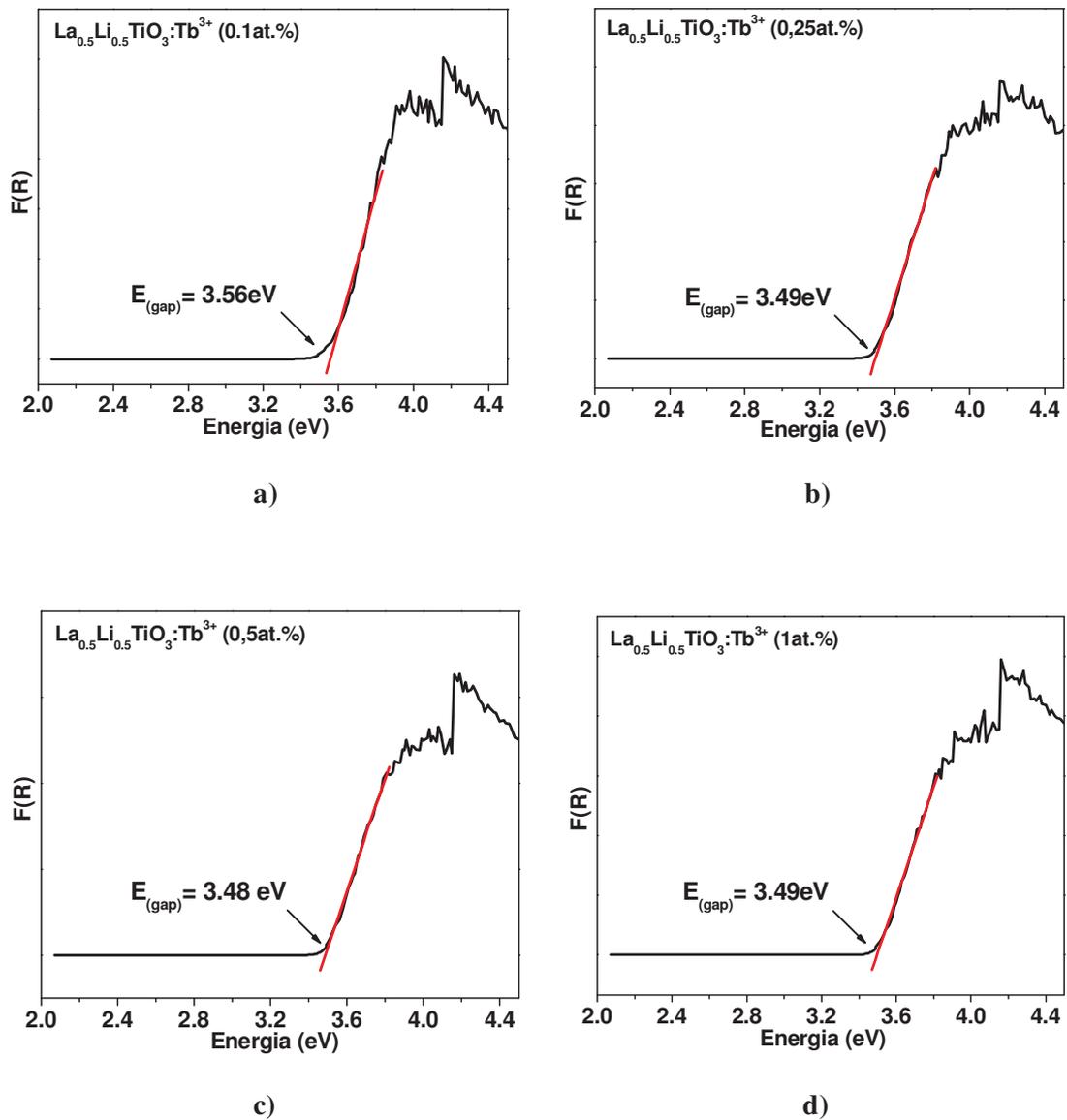
Com a adição de  $\text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Tb}^{3+}$  no sistema, observa-se também a diminuição da energia do band gap, para todas as concentrações, em relação ao material nominalmente puro. A adição de modificadores de rede ( $\text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Tb}^{3+}$ ) gera distorções na rede cristalina, pois estes possuem raio iônico menor que o  $\text{La}^{3+}$  (vale lembrar que os modificadores foram inseridos na matriz substituindo o  $\text{La}^{3+}$ ). Essa distorção cria defeitos na rede diminuindo o band gap dos materiais dopados.



**Figura 31-** Espectros de absorção na região do UV-VIS dos pós de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  puro preparados por Pechini, e tratados: a)  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ; b)  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 32-** Espectros de absorção na região do UV-VIS dos pós de  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ : a) 0,1; b) 0,25; c) 0,5 e d) 1at.%.

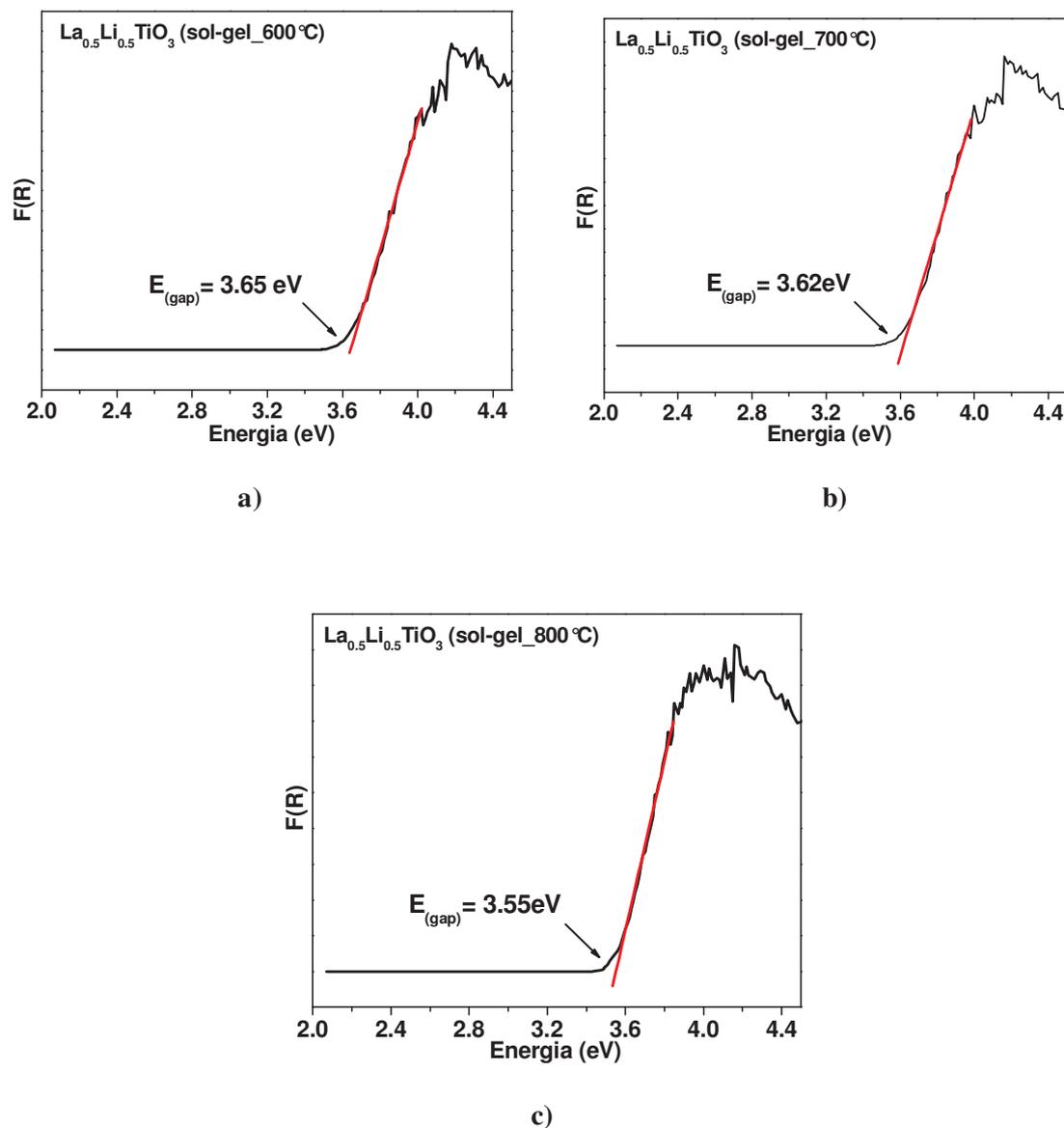


**Figura 33-** Espectros de absorção na região do UV-VIS dos pós de  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  dopados com  $\text{Tb}^{3+}$ : a) 0,1; b) 0,25; c) 0,5 e d) 1at. %.

### -Sol-gel

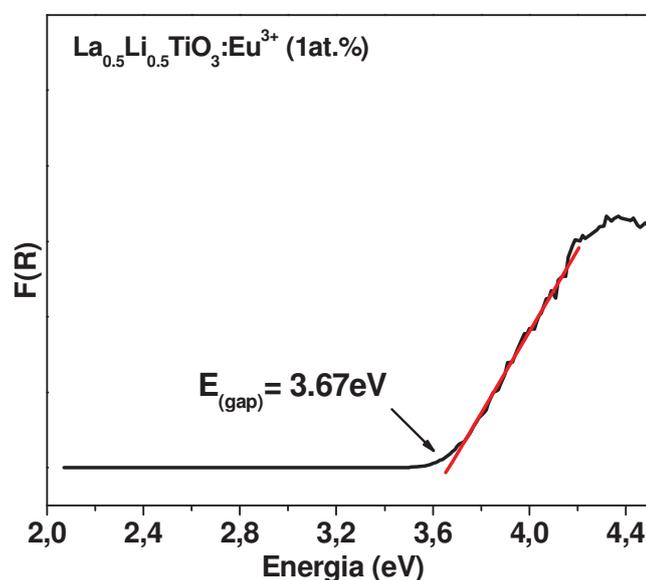
Os resultados de espectroscopia de UV-VIS do  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  nominalmente puro preparado pelo método de sol-gel estão ilustrados na Figura 34 e mostram que a energia do band gap diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico, assim como observado para o material preparado pelo processo Pechini.

Diferentes métodos de síntese podem dar origem a um mesmo material com band gap diferente, pois o método de processamento pode gerar materiais com diferentes tipos de defeitos estruturais. Porém, isso não foi observado para o  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  preparado por Pechini e sol-gel.



**Figura 34-** Espectros de absorção na região do UV-VIS dos pós de  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  puro preparados por sol-gel e tratados a: a) 600; b) 700°C e c) 800 °C.

Como observado no processo Pechini, a presença do dopante causou diminuição na energia do band gap, porém, o  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  preparado por sol-gel apresentou comportamento diferente, ou seja, o composto dopado apresentou maior valor de energia de band gap (Figura 35). Isso pode ser explicado pela presença de uma fase rica em íons  $\text{Ti}^{4+}$  nesse composto, que será melhor discutida no item 8.10.



**Figura 35-** Espectro de absorção na região do UV-VIS do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  tratado a 800 °C.

A tabela 2 resume os valores de band gap dos compostos puros e dopados preparados por ambos os métodos de síntese, Pechini e sol-gel. É possível observar que o maior valor de band gap encontrado foi referente ao material nominalmente puro preparado por Pechini, os quais possuem menos defeitos que os materiais dopados.

**Tabela 2-** Resumo dos valores de band gap dos compostos de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparados pelo método de Pechini.

<u>Síntese Pechini</u>	<u>Band Gap (eV)</u>
Puro (700°C)	3,70
Puro (800°C)	3,55
0,1at.%Eu <sup>3+</sup> (800°C)	3,50
0,25at.%Eu <sup>3+</sup> (800°C)	3,52
0,5at.%Eu <sup>3+</sup> (800°C)	3,48
1at.%Eu <sup>3+</sup> (800°C)	3,46
0,1at.% Tb <sup>3+</sup> (800°C)	3,56
0,25at.% Tb <sup>3+</sup> (800°C)	3,49
0,5at.% Tb <sup>3+</sup> (800°C)	3,48
1at.%Tb <sup>3+</sup> (800°C)	3,49

**Tabela 3-** Resumo dos valores de band gap dos compostos de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparados pelo método sol-gel.

<u>Síntese Sol-gel</u>	<u>Band Gap (eV)</u>
Puro (600°C)	3,65
Puro (700°C)	3,62
Puro (800°C)	3,55
1at.%Eu <sup>3+</sup> (800°C)	3,67

### 8.5 Caracterização dos pós por Espectroscopia de Fotoluminescência

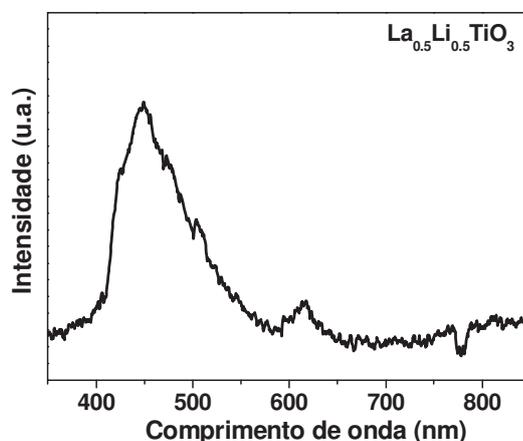
A fotoluminescência é o fenômeno no qual a energia do processo de excitação ocorre por meio de fótons, cujos comprimentos de onda estão localizados na região do visível ou ultravioleta do espectro eletromagnético.

### -Pechini

Os pós de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  puro e dopados com 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1at.% de  $\text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Tb}^{3+}$  foram caracterizados por espectroscopia de fotoluminescência. Foram usadas diferentes concentrações a fim de investigar se existe alteração na estruturas e propriedades do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  com a variação da concentração do dopante.

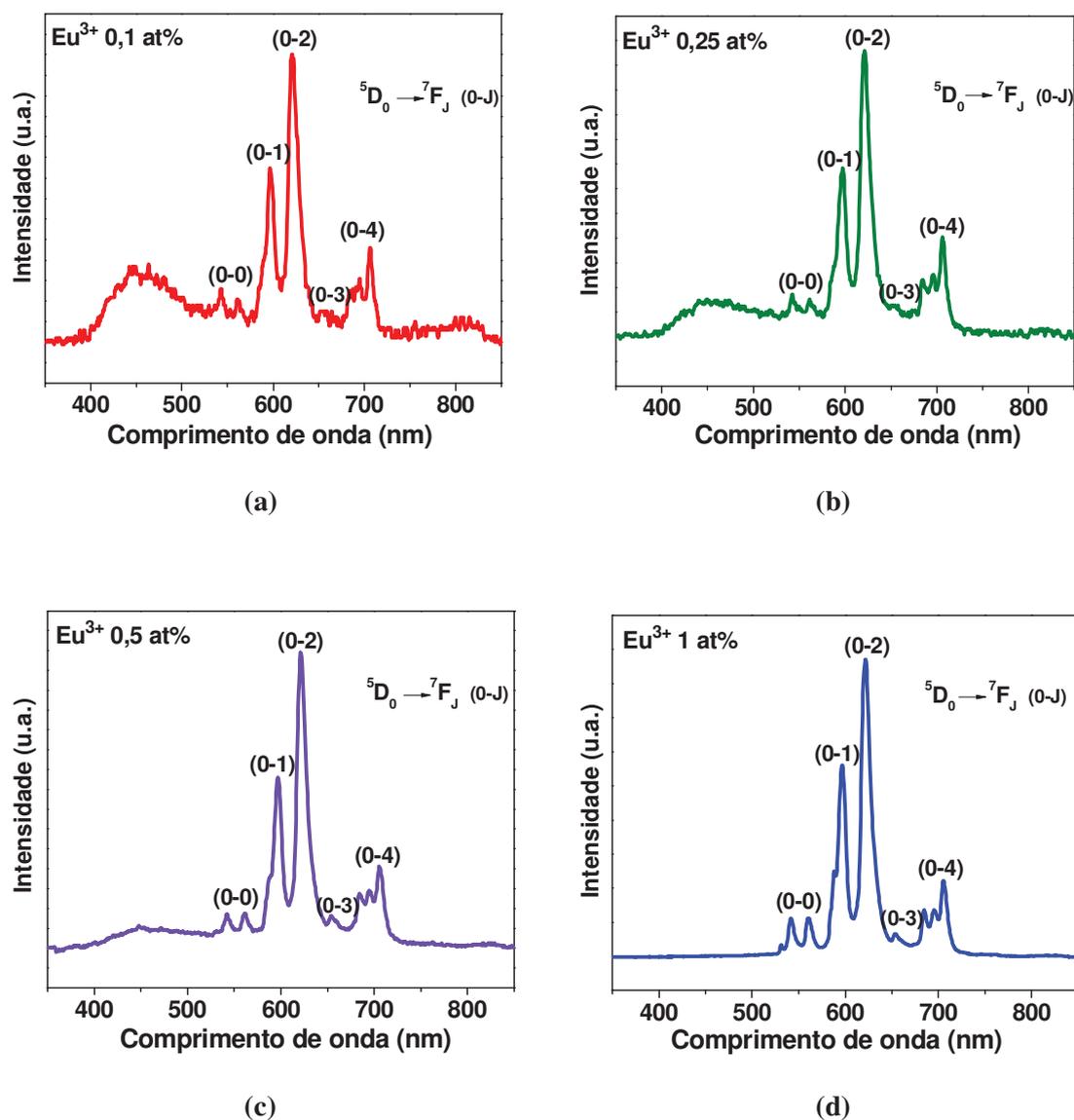
A Figura 36 apresenta o espectro de emissão do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  nominalmente puro. É possível observar uma banda entre 400-600 nm, a qual pode ser atribuída à transferência de carga entre as espécies  $\text{O}^{2-}\text{-Ti}^{4+}$  [35]. Uma segunda banda, de intensidade menor, é observada no comprimento de onda de 612 nm. Essa banda pode estar relacionada a emissão da fase espúria de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  ou pode ser proveniente da contaminação da amostra por  $\text{Eu}^{3+}$ , visto que emissões em 612 nm são características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

Quando analisados os espectros de emissão dos materiais dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ , a banda relacionada a emissão da matriz é observada somente para as menores concentrações de  $\text{Eu}^{3+}$ . O aumento da concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  resulta no desaparecimento da banda de emissão da matriz. É importante ressaltar que apenas é observada a transição da matriz porque a concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  é pequena. Quando o  $\text{Eu}^{3+}$  está presente em maior quantidade, a via de relaxação da excitação se dá preferencialmente através do dopante, pois a emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  é favorecida em relação à emissão da matriz.



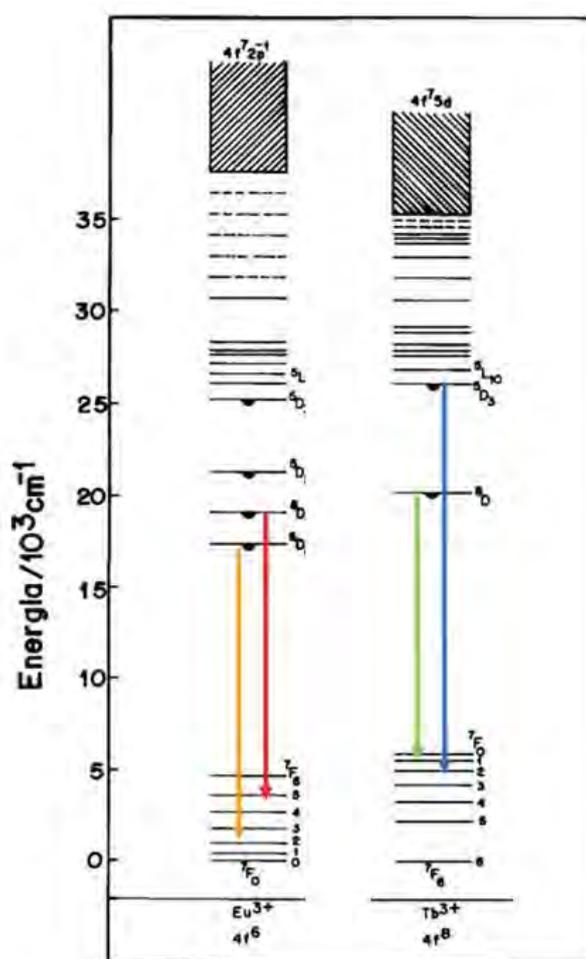
**Figura 36-** Espectro de emissão do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparado por Pechini e tratado a  $800^\circ\text{C}$ .

Os espectros de emissão dos compostos dopados estão ilustrados na Figura 37 abaixo.



**Figura 37**-Espectros de emissão do pó de  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  tratado a  $800^\circ\text{C}$  e dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ : a) 0,1%; b) 0,25%; c) 0,5% e d) 1at.%.

Em geral, compostos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  apresentam emissões associadas às transições intraconfiguracionais  $4f^6 \rightarrow 4f^6$ , nas quais o nível emissor é o  $^5D_0$ , e as linhas observadas no espectro são  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ). Essas transições estão representadas na Figura 38.



**Figura 38-** Diagrama representando as transições intraconfiguracionais dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ .

As linhas com  $J = 5, 6$  possuem intensidade baixa e não foram observadas. Como os níveis envolvidos nas transições derivam da mesma configuração ( $4f^6$ ) era de se esperar que todas fossem proibidas. No entanto, o campo ligante (parte ímpar) associado ao ambiente químico em que se localiza o íon  $\text{Eu}^{3+}$  tem a propriedade de misturar níveis de configurações de paridade

oposta, relaxando as regras de seleção para as transições de dipolo elétrico. Este fato se reflete em todas as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  (0-J) sendo mais notado na transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (0-2), a qual também é conhecida como hipersensitiva, pois sente muito a interação com o ambiente químico. Isso ocorre em sítios de íons  $\text{Eu}^{3+}$  que não apresentam centro de inversão (em geral, baixa simetria). Por outro lado, a única exceção a esse efeito é a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (0-1), que é uma transição essencialmente de dipolo magnético. Portanto, independentemente do ambiente químico ocupado pelo íon  $\text{Eu}^{3+}$ , a transição (0-1) ocorre com intensidade conhecida e deve prevalecer quando  $\text{Eu}^{3+}$  está em sítios centrossimétricos. Conforme se observa nos gráficos, para todas as amostras, a transição (0-2) é mais intensa, isso indica que a dopagem com  $\text{Eu}^{3+}$  apresenta um perfil característico dos dopantes ocupando sítios sem centro de simetria.

Além disso, a razão entre essas transições (0-2) e (0-1) revela se, com a mudança na concentração do dopante, ocorre mudança no sítio ocupado pelo  $\text{Eu}^{3+}$ . Como observado nos gráficos, não existe diferença significativa na razão entre essas linhas.

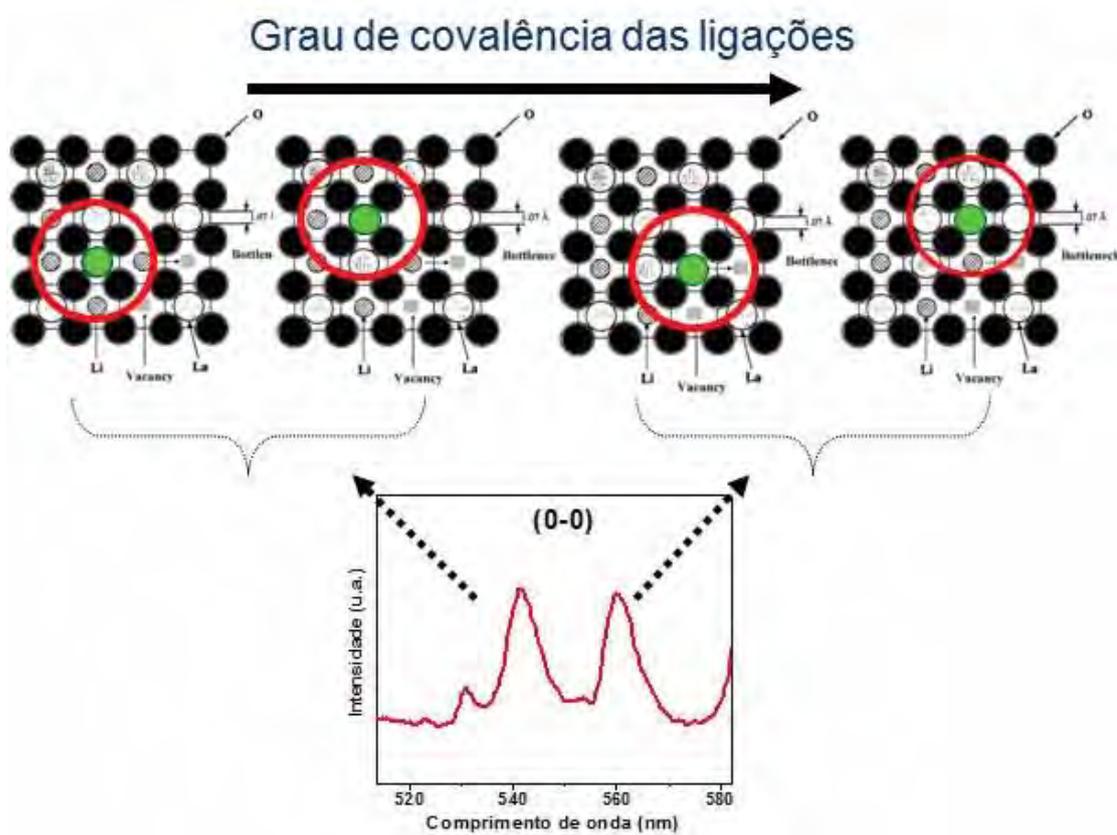
Nota-se que, para todas as amostras, existem duas transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  (0-0) mais intensas. Uma transição (0-0) vem de um nível  $J = 0$  e vai para outro nível de  $J = 0$ , assim, não seria esperado que apresentasse desdobramentos. No entanto, ao invés de uma única linha são observadas pelo menos duas linhas de emissão (0-0). Cada componente vista no espectro é relativa a um tipo de íon  $\text{Eu}^{3+}$  presente na estrutura. Isso sugere que o  $\text{Eu}^{3+}$ , quando inserido na matriz do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ , ocupa pelo menos dois ambientes químicos diferentes. De fato, alguns autores <sup>[37]</sup> afirmam que a estrutura do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  é composta por camadas, uma rica em íons  $\text{La}^{3+}$  e outra com vacâncias desses íons. Assim, quando inserido na estrutura do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ , os íons trivalentes de  $\text{Eu}^{3+}$  substituem os íons também trivalentes de  $\text{La}^{3+}$ , e os diferentes ambientes químicos são sentidos pelo  $\text{Eu}^{3+}$ , originando as linhas  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  observadas nos espectros.

Uma análise mais detalhada, porém, revela a presença de outras prováveis transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  (0-0), menos intensas, também relacionadas ao ambiente químico ocupado pelo íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

O  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  é uma perovskita tipo  $\text{ABO}_3$ , onde a substituição dos íons divalentes, localizados nos sítios A, por íons trivalentes como o  $\text{La}^{3+}$  dá origem a vacâncias nos sítios A. Quando uma porcentagem  $x$  dos íons  $\text{La}^{3+}$  foi substituída por íons  $\text{Li}^+$ , esperava-se que o  $\text{Li}^+$  ocupasse os sítios A da estrutura, com coordenação 12, porém, as características do íon lítio não são favoráveis para ocupar esses sítios e sim para se localizem nos interstícios da estrutura  $\text{ABO}_3$ . Em resumo, o que se tem são vacâncias de  $\text{La}^{3+}$  irregulares e íons  $\text{Li}^+$  ocupando os interstícios da estrutura e se deslocando para dar origem a diferentes ambientes químicos. Todos esses eventos são sentidos pelos íons  $\text{Eu}^{3+}$  distribuídos ao longo da estrutura do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ , que respondem a excitação em diferentes comprimentos de onda. Os íons  $\text{Eu}^{3+}$  inseridos em ambientes químicos que são cercados por ligações mais iônicas, respondem em comprimentos de ondas menores, e íons  $\text{Eu}^{3+}$  inseridos em ambientes com ligações de maior grau de covalência respondem em comprimentos de ondas maiores. Ou seja, o grau de covalência das ligações que cercam os íons  $\text{Eu}^{3+}$  inseridos na estrutura do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  é identificado por um ligeiro aumento do comprimento de onda de resposta a excitação.

A figura 39 ilustra os possíveis e diferentes ambientes que o  $\text{Eu}^{3+}$  pode estar ocupando. Conforme citado, os íons de lítio possuem raio iônico de  $0,6\text{\AA}$ , assim quando formam ligações com o oxigênio, a diferença de eletronegatividade entre esses dois elementos faz a ligação Li-O ser mais iônica quando comparada com a ligação La-O. Assim, o ambiente químico sentido pelo  $\text{Eu}^{3+}$  observado através da emissão 0-0 tendendo à menores comprimentos de onda pode ser aquele onde o  $\text{Eu}^{3+}$  é rodeado por uma quantidade maior de íons  $\text{Li}^+$ , dois ou três, como representado na Figura 36. Esses seriam os ambientes de menor grau de covalência, devido ao menor grau de covalência das ligações Li-O. Um segundo

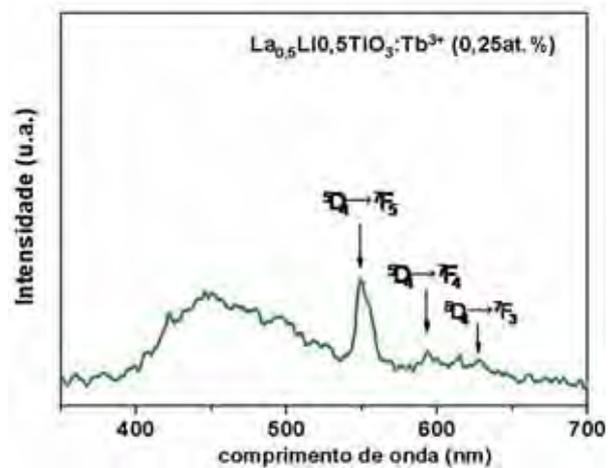
ambiente sentido pelo  $\text{Eu}^{3+}$  pode ter íons  $\text{Li}^+$  em menor quantidade, podendo até apresentar ausência de ligações de Li-O. Esse ambiente possui maior grau de covalência e é observado através da emissão 0-0 tendendo a maiores comprimentos de onda. É importante ressaltar aqui também que linhas observadas abaixo de 580 nm podem estar associadas a transições a partir do  $^5\text{D}_1$ .



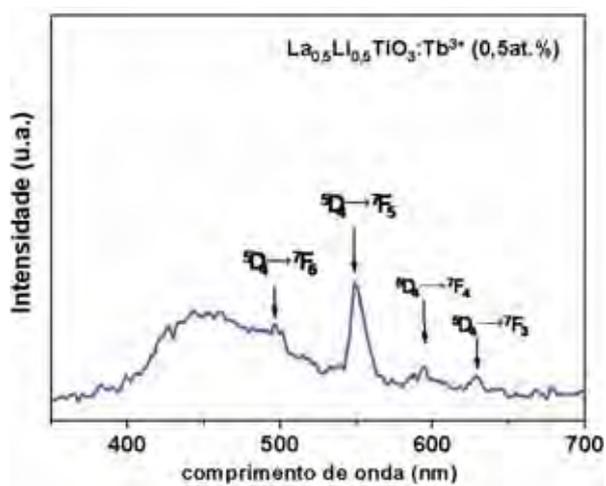
**Figura 39-** Esquema representativo dos diferentes ambientes químicos ocupados pelo  $\text{Eu}^{3+}$  identificados pela emissão na região entre 500-580 nm.

Os compostos dopados com  $Tb^{3+}$  podem apresentar transições tanto na região azul (transições  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ ) como na região verde (transições  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ) do espectro eletromagnético. Os espectros de emissão das amostras de  $La_{0,5}Li_{0,5}TiO_3$  contendo diferentes concentrações de  $Tb^{3+}$  são mostrados na Figura 40. Analisando os resultados da fotoluminescência, é possível observar nitidamente as transições associadas ao nível  ${}^5D_4$ , porém, a visualização das transições relativas ao nível  ${}^5D_3$  fica comprometida pela emissão da matriz que ocorre no mesmo comprimento de onda (400-500 nm). É possível observar também que as transições  ${}^5D_4$  são favorecidas com o aumento da concentração de  $Tb^{3+}$  na matriz.

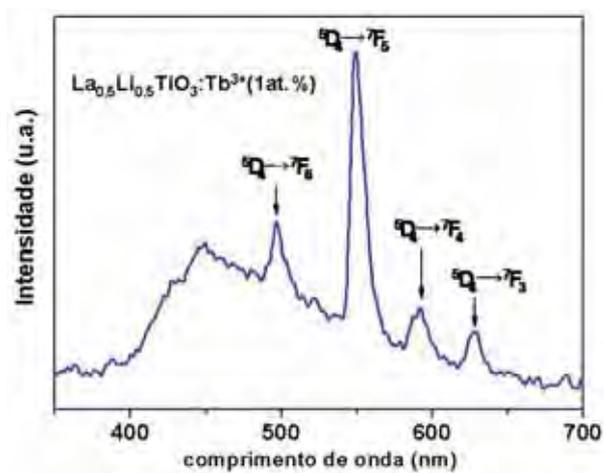
No espectro de emissão do composto dopado com 0,1at.%  $Tb^{3+}$  não foi possível identificar as linhas de emissão devido aos ruídos presentes na medida.



a)



b)

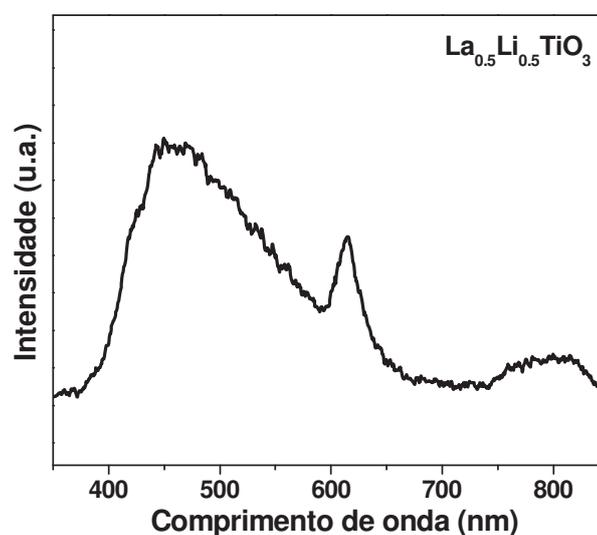


c)

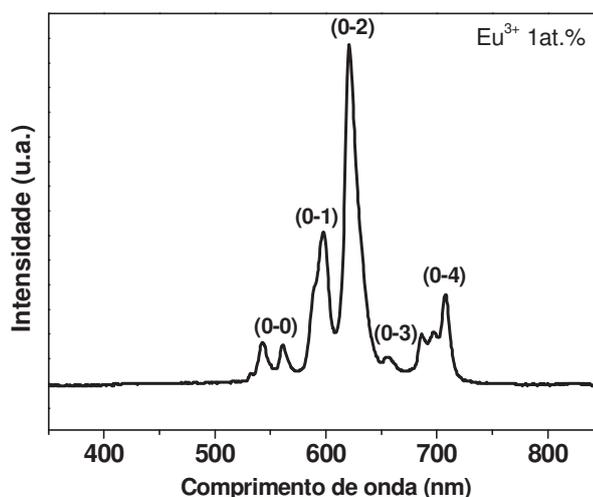
**Figura 40-** Espectros de emissão dos pós de La<sub>0.5</sub>Li<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> tratados a 800°C e dopados com Tb<sup>3+</sup>: a) 0,25%; b) 0,5% e c) 1,0at. %.

**-Sol-gel**

O resultado das análises de fotoluminescência do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  e do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  preparados por sol-gel estão ilustrados nas Figuras 41 e 42, respectivamente. Não é observada influência do método de síntese no comportamento das amostras quando submetidas às medidas de luminescência. A emissão da matriz ocorre no mesmo comprimento de onda. As linhas referentes ao ambiente químico ocupado pelo  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  são as mesmas observadas para o composto preparado por Pechini e sugerem pelo menos dois sítios diferentes de ocupação do dopante. Não foi possível observar a emissão da matriz no composto dopado, pois a concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  usada no composto preparado por sol-gel foi 1,0 at. %



**Figura 41-** Espectro de emissão do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparado por sol-gel e tratado a  $800^\circ\text{C}$ .



**Figura 42-** Espectro de emissão do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  preparado por sol-gel tratado a  $800^\circ\text{C}$ .

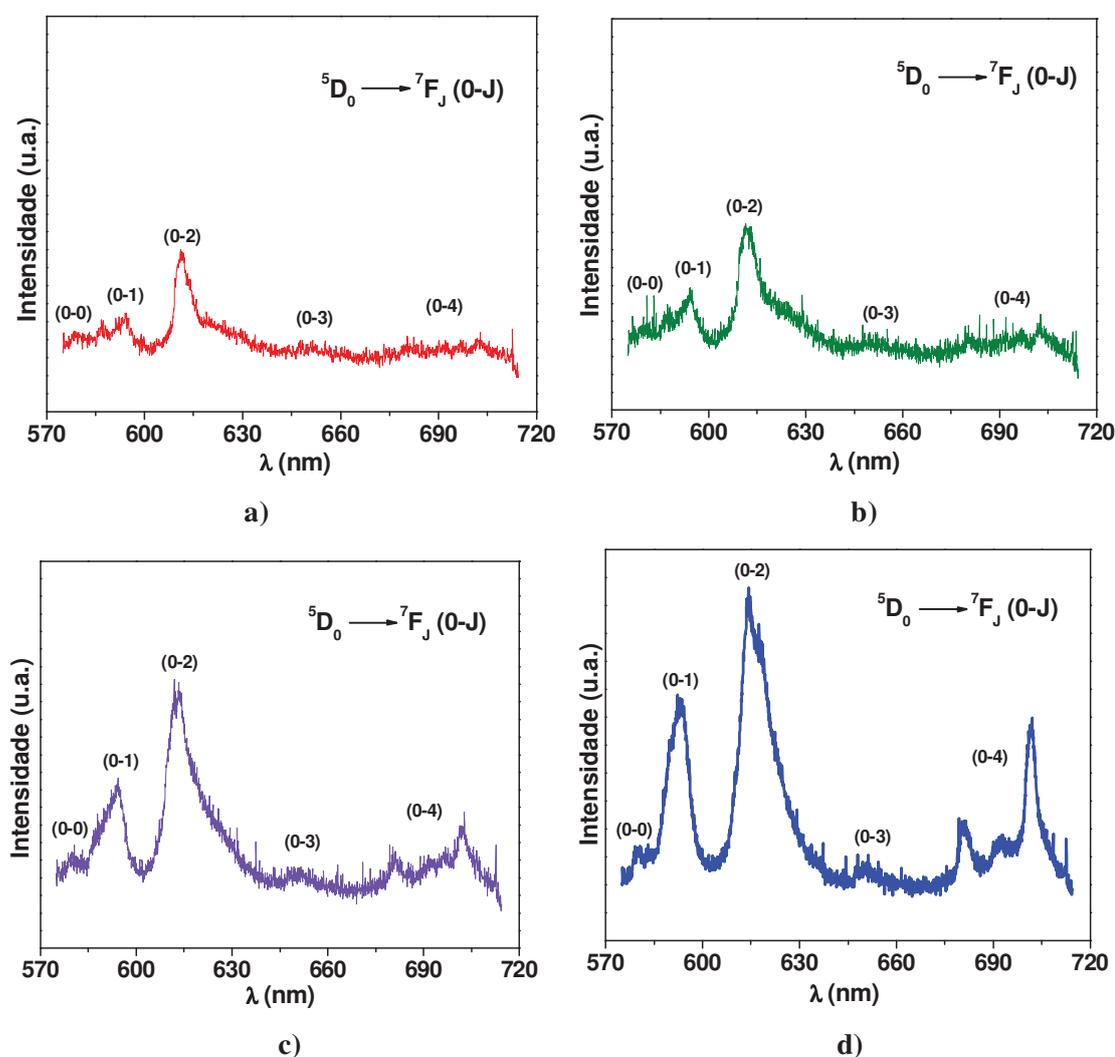
### 8.6 Caracterização dos pós por Luminescência com Excitação por Raios X (XEOL)

As medidas de luminescência com excitação por raios X (XEOL – *X-rays Excited Optical Luminescence*) são obtidas pela irradiação da amostra com raios X de baixa energia (raios X moles, 1-30 keV). O sinal de luminescência é coletado por uma fibra óptica acoplada a um espectrômetro Andor Shamrock 303i munido de grades de difração de diferentes resoluções e uma câmera CCD de 2048x1024 pixels (NEWTON USB DU940N-BV, Andor Tech.).

Conforme citado, o íon  $\text{Eu}^{3+}$  serve como sonda estrutural e pode fornecer informações sobre os sítios dos materiais dopados. Já a dopagem com o íon  $\text{Tb}^{3+}$ , visto que este possui maior intensidade de emissão, foi realizada com a finalidade de avaliar as respostas de cintilação do material. Com essa finalidade os materiais dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  foram caracterizados por medidas de luminescência com excitação por raios X.

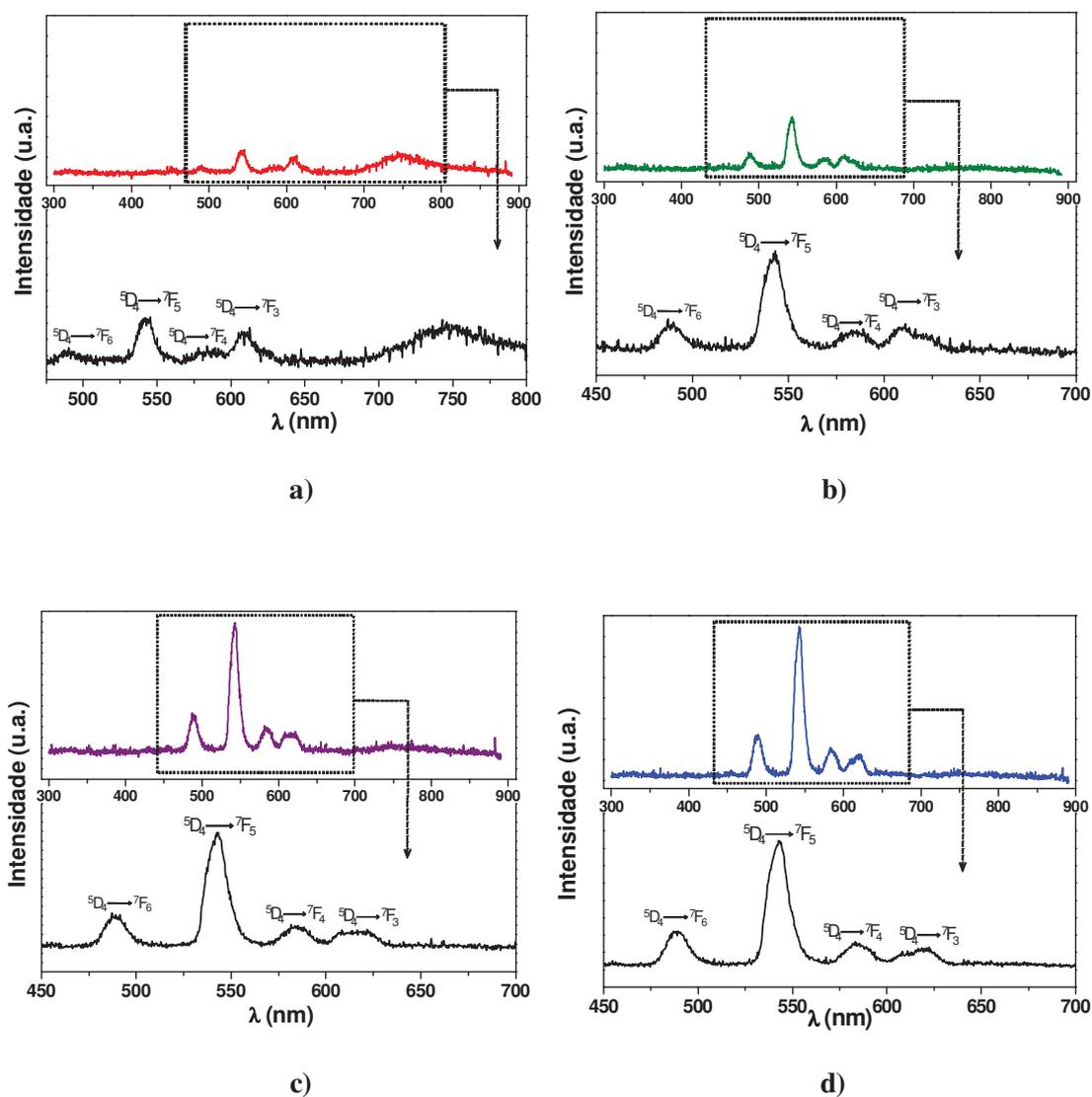
Nas amostras dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  são observadas apenas linhas associadas ao íon  $\text{Eu}^{3+}$  com perfil semelhante ao das medidas de luminescência com excitação por laser (350 nm), isto é, emissões a partir do  $^5\text{D}_0$  gerando linhas associadas às transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  (0-J). O aumento da

concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  aumenta a intensidade das linhas (0-J) e deixa evidente um alargamento das linhas (ou sobreposição de várias linhas) associadas a essas transições. Os espectros obtidos por medidas de XEOL têm maior resolução que as medidas de fotoluminescência, isto indica que vários sítios de  $\text{Eu}^{3+}$  podem emitir simultaneamente, revelando conjuntos de linhas assimétricas e de maior largura a meia altura. Durante o processo de absorção de raios X, vários processos de relaxação da energia de excitação podem ocorrer levando a emissão de mais de um centro luminescente. Nesses casos, as medidas de XEOL são menos seletivas que as medidas de fotoluminescência.



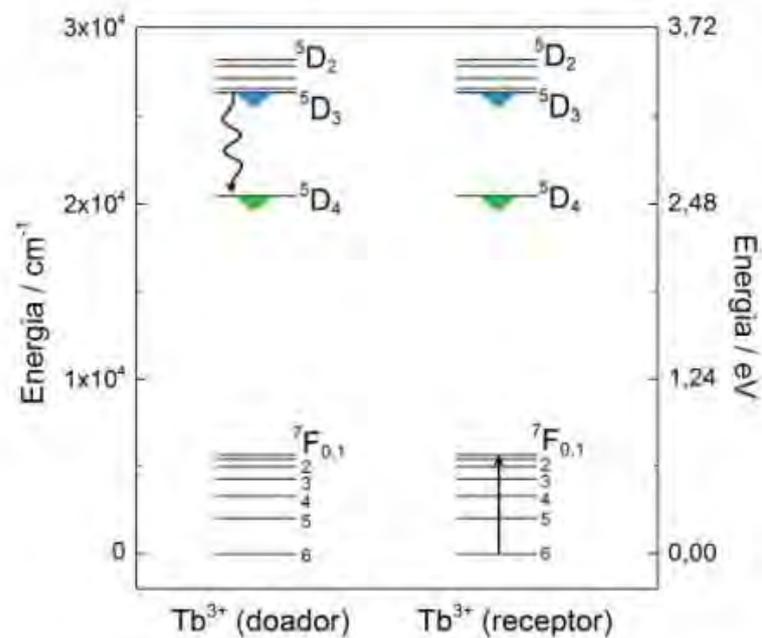
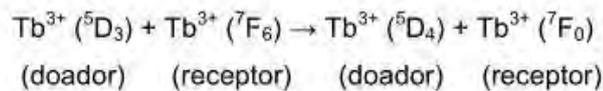
**Figura 43-** Espectros de luminescência com excitação por raios X (XEOL) dos pós de  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  tratados a  $800^\circ\text{C}$  e dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  : a) 0,1; b) 0,25; c) 0,5 e d) 1,0at. %.

A Figura 44 apresenta emissões dos compostos de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopado com diferentes concentrações de  $\text{Tb}^{3+}$ . Analisando os resultados, é possível observar que esses compostos apresentaram apenas emissões relativas ao nível  $^5\text{D}_4$ , sendo todas classificadas como  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $J = 6,5,4,3$ ).



**Figura 44-** Espectros de luminescência com Excitação por Raios X (XEOL) dos pós de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  tratados a  $800^\circ\text{C}$  e dopados com  $\text{Tb}^{3+}$ : a) 0,1; b) 0,25; c) 0,5 e d) 1at.%.

As emissões observadas são relativas ao nível emissor  ${}^5D_4$ . É interessante notar que não foram observadas transições a partir do  ${}^5D_3$ , sugerindo que a excitação com raios X estimula a supressão das emissões a partir desse nível por processos de transferência de energia não radiativa, isto é, processos de relaxação cruzada <sup>[38]</sup>. Esse processo leva a perda de energia do  ${}^5D_3$  para o  ${}^5D_4$  mediante a excitação de um íon  $Tb^{3+}$  ( ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_0$ ) e perdas não radiativas dessa energia. O fenômeno de relaxação cruzada pode ser representado pelo esquema mostrado na Figura 45.



**Figura 45-** Representação do fenômeno de relaxação cruzada entre íons  $Tb^{3+}$  esquematizado no diagrama de níveis de energia <sup>[38]</sup>.

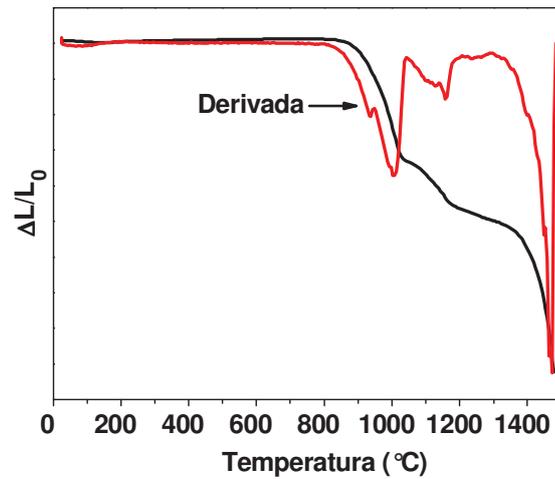
### 8.7 Dilatometria

Os pós de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  foram prensados em forma de pastilha e submetidos a tratamento térmico em um forno equipado com análise dilatométrica para acompanhar o comportamento do material durante o processo de sinterização. Isto porque as propriedades elétricas são propriedades de volume. Portanto, é necessário obter o material na forma de um corpo denso.

As próximas etapas apresentam as caracterizações estruturais, morfológicas e elétricas de corpos sinterizados. Para as medidas elétricas foram usados apenas os materiais dopados com 1,0 at.%  $\text{Eu}^{3+}$  por apresentarem modificações mais importantes nas propriedades. Considerando que a literatura aponta trabalhos que indicam que o  $\text{Eu}^{3+}$  e o  $\text{Tb}^{3+}$  quando inseridos na matriz do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ , influenciam a condutividade de maneira muito semelhante, nesta pesquisa as medidas elétricas foram feitas apenas para amostras dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$ .

#### **-Pechini**

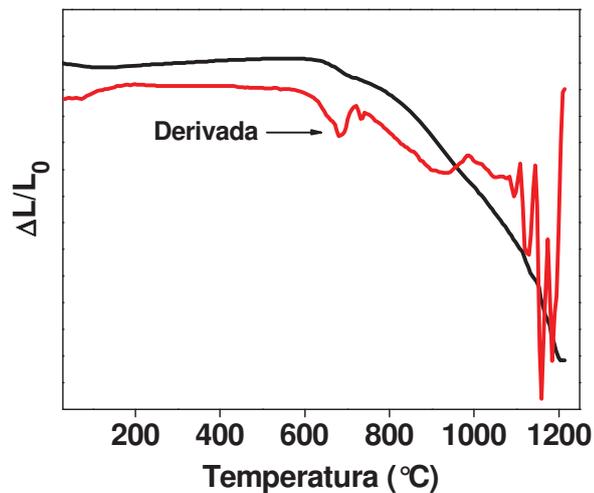
A curva de dilatometria (Figura 46) da pastilha de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ , preparado por Pechini, apresenta uma retração da amostra no intervalo de 950 a 1050°C, temperatura onde começa a ocorrer o processo de sinterização e pode ser atribuída ao processo de sinterização no interior dos aglomerados. Entre 1050 e 1200°C observa-se outra retração da amostra, atribuída a sinterização entre esses aglomerados. Acima de 1300°C a alta temperatura promoveu a difusão dos íons lítio do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  para alumina do porta amostra com conseqüente fusão dos dois materiais.



**Figura 46-** Curva de dilatométrica da pastilha de  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  preparada por Pechini.

#### *-Sol-Gel*

A curva de dilatométrica da pastilha de  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  preparado por sol-gel está apresentada na Figura 47. Observa-se que a amostra começa a retrair em torno de 700°C, esta retração é atribuída ao processo de sinterização no interior dos aglomerados. Este comportamento pode ser observado nas imagens de microscopia eletrônica do pó calcinado nessa temperatura (Figura 28). É possível observar outras duas retrações em temperaturas menores que 1200°C, relacionadas com a sinterização entre os aglomerados.



**Figura 47-** Curva de dilatométrica da pastilha de  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  preparada por sol-gel.

Assim, a análise da curva de dilatométrica dos compostos de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  permitiu a determinação da temperatura a ser usada no processo de sinterização do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ . Optou-se por  $1250^\circ\text{C}$ , pois nessa temperatura o processo de sinterização está completo e a máxima densidade pode ser atingida.

### **8.8 Compactação e sinterização dos pós de $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ em forno convencional.**

Os pós de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparados por ambos os métodos foram prensados em forma de pastilha que foram colocadas em um cadinho forrado com pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ . O cadinho foi tampado e selado, criando assim uma atmosfera rica em íons lítio, para minimizar a perda de lítio e conseqüentemente a perda da estequiometria por volatilização desses íons. O cadinho foi colocado num forno convencional e aquecido a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . até  $1250^\circ\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura por 3 horas. A densidade relativa foi calculada usando a expressão  $d=m/v$ . A densidade teórica usada como referência foi  $4,84\text{g}/\text{cm}^2$  [39]. A tabela 4 apresenta os valores das densidades das pastilhas após sinterização.

#### **-Pechini**

O valor da densidade aparente da pastilha de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  nominalmente pura, preparada por Pechini, foi  $4,45\text{ g}/\text{cm}^3$ , densidade relativa de 91%. Já a pastilha de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopado com 1 at.%  $\text{Eu}^{3+}$  apresentou densidade aparente de  $4,65\text{g}/\text{cm}^3$ , densidade relativa de 96%. A maior densidade da pastilha de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  sugere que a inserção de  $\text{Eu}^{3+}$  favorece a mobilidade e o processo de sinterização do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ , pois a adição de  $\text{Eu}^{3+}$  gera mais instabilidade na rede, facilitando o processo de sinterização das partículas, o que foi observado nas imagens de microscopia eletrônica mostrada na Figura 22b.

**-Sol-gel**

A pastilha  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  puro, preparada por sol-gel, apresentou densidade relativa de 94%, maior que a densidade da pastilha preparada por Pechini. A maior densidade pode ser explicada pelo fato de que os pós de partidas têm menor tamanho de partículas (Figuras 27 a 29), são mais reativos e permitem uma densidade a verde maior, o que indica mais interação entre as partículas e melhor densificação.

A pastilha de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopado com 1,0 at.%  $\text{Eu}^{3+}$  apresentou a menor densidade, 90%. Considerando que a inserção de  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  diminui o tamanho de partículas do pó, e promove o processo de sinterização dos aglomerados, conforme observado através das imagens de microscopia dos pós, esperava-se que o material dopado preparado por sol-gel apresentasse a maior densidade relativa de todas as amostras. Porém, isso não foi observado, o  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopado preparado por sol-gel apresentou a menor densidade. Uma análise usando EDS (Figura 30) revelou a presença de uma fase rica em íons  $\text{Ti}^{4+}$  e que apresenta pouco  $\text{La}^{3+}$ , esta fase pode ter levado a uma menor densidade, pois os materiais ricos em titânio são refratários com altas temperaturas de densificação. Devemos considerar também que a presença de fases secundárias modifica o processo de difusão, que no titanato de lantânio e lítio é predominante.

**Tabela 4:** Valores das densidades do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  após sinterização a 1250°C por 3h; densidade teórica é 4,45g/cm<sup>3</sup>.

Amostra	Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Densificação Relativa (%)
$\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ (Pechini)	4,45	91
$\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ (sol-gel)	4,54	94
$\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0 at.% (Pechini)	4,65	96
$\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0 at.% (sol-gel)	4,34	90

### 8.9 Difratomia de raios X das pastilhas de $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ sinterizadas

As pastilhas de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  sinterizadas e preparadas por ambos os métodos foram analisadas por Difratomia de raios X, a fim de verificar a influência da temperatura de sinterização na estrutura cristalina e na pureza da fase  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ . Os difratogramas, Figuras 48-51, apresentam difrações que permitem identificar a fase cristalina de titanato de lítio e lantânio. É importante ressaltar que à alta temperatura de sinterização ( $1250^\circ\text{C}$ ) favoreceu a eliminação da fase espúria de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  em  $2\theta=43,5^\circ$ , observada para todos os pós tratados a  $700$  e a  $800^\circ\text{C}$ . A maior temperatura usada na etapa de sinterização promoveu maior difusão dos íons lítio (resultados de dilatomia, Figura 46) e a eliminação da fase  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .

É importante ressaltar também que quando comparados os materiais puros com os materiais dopados, para ambos os métodos de síntese foi observado que a adição de  $\text{Eu}^{3+}$  promove um aumento bastante significativo na difração (004)(200), confirmando que o dopante está em solução sólida.

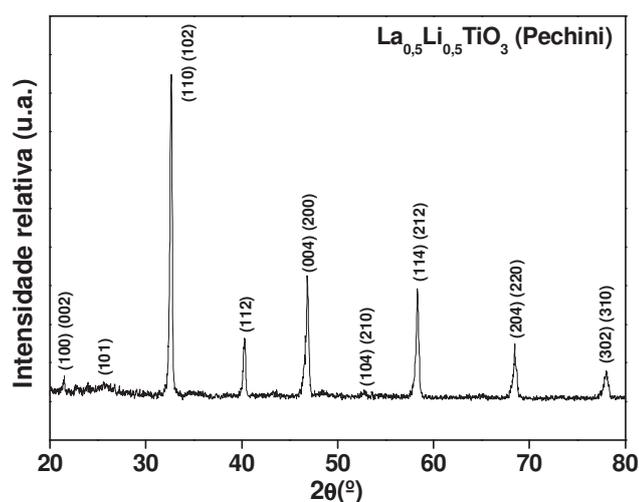
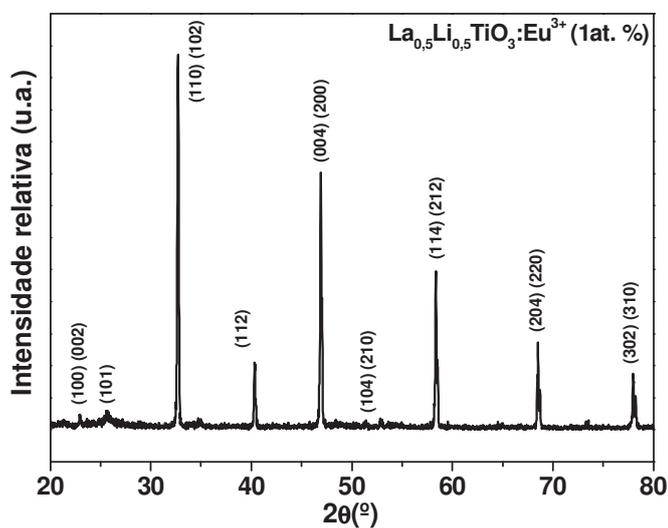
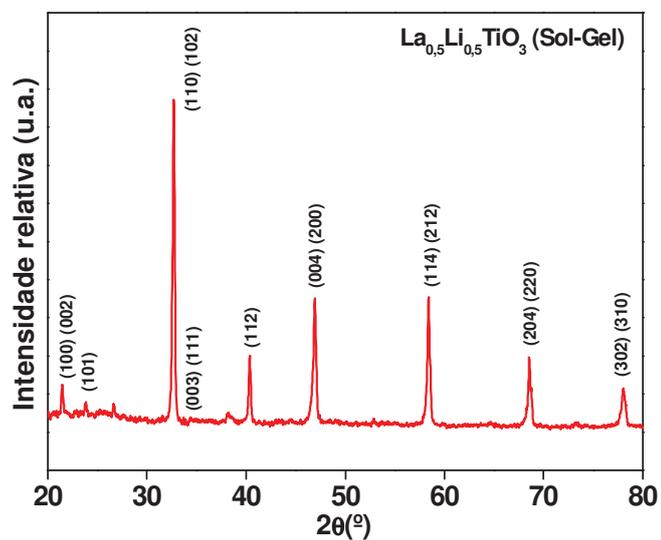


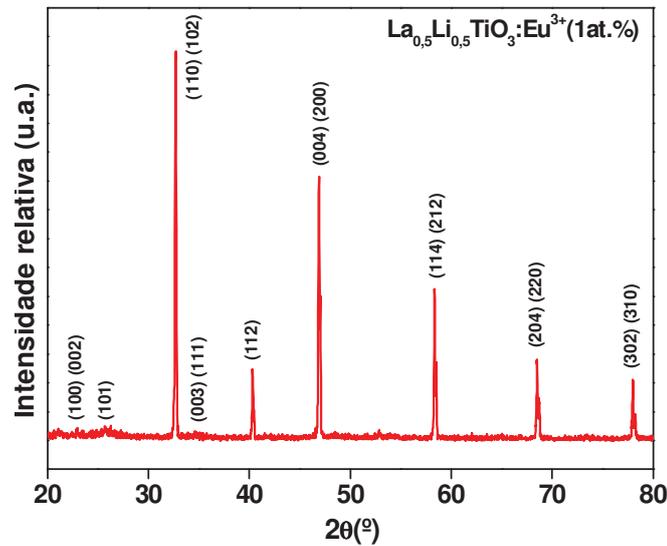
Figura 48-Difratograma de raios X do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparado por Pechini e sinterizado a  $1250^\circ\text{C}/3\text{h}$ .



**Figura 49-** Difratoograma de raios X do  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  dopado com 1,0at.% de  $\text{Eu}^{3+}$  preparado por Pechini e sinterizado a  $1250^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ .



**Figura 50-** Difratoograma de raios X do  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  preparado por sol-gel e sinterizado a  $1250^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ .



**Figura 51-** Difratoograma de raios X do  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  dopado com 1at%  $\text{Eu}^{3+}$  preparado por sol-gel e sinterizado a 1250 °C/3h.

### 8.10 Microscopia eletrônica de alta resolução (MEV-FEG) das pastilhas de $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$

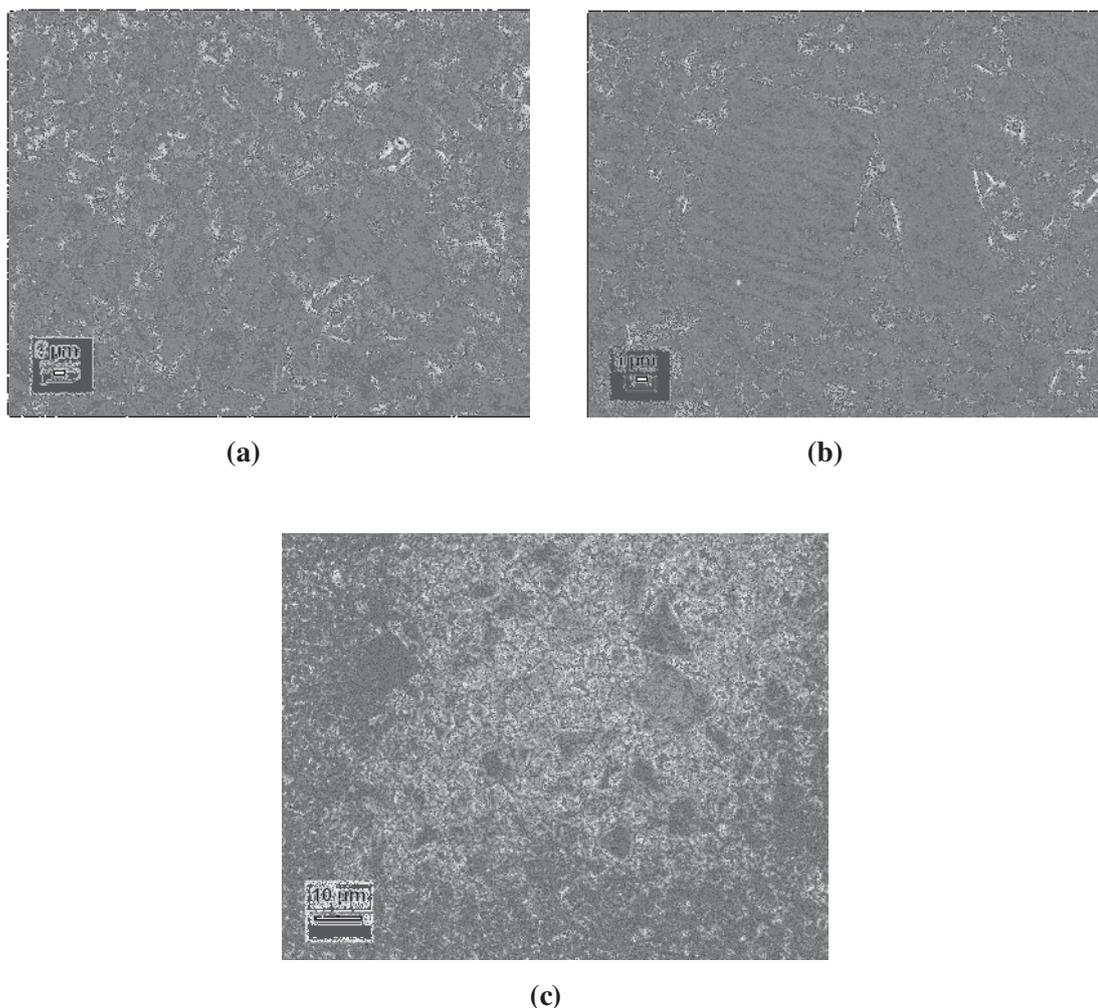
As pastilhas de  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  foram caracterizadas por microscopia eletrônica de alta resolução, MEV-FEG, a fim de investigar a microestrutura da cerâmica sinterizada. As fotomicrografias indicam que há uma distribuição bimodal de tamanho de grãos, sendo que alguns têm um crescimento anômalo, provavelmente em função do alto coeficiente de difusão do lítio. A forma dos grãos, independente do tamanho, é de um paralelepípedo com crescimento anisotrópico acentuado numa das direções.

#### *-Pechini*

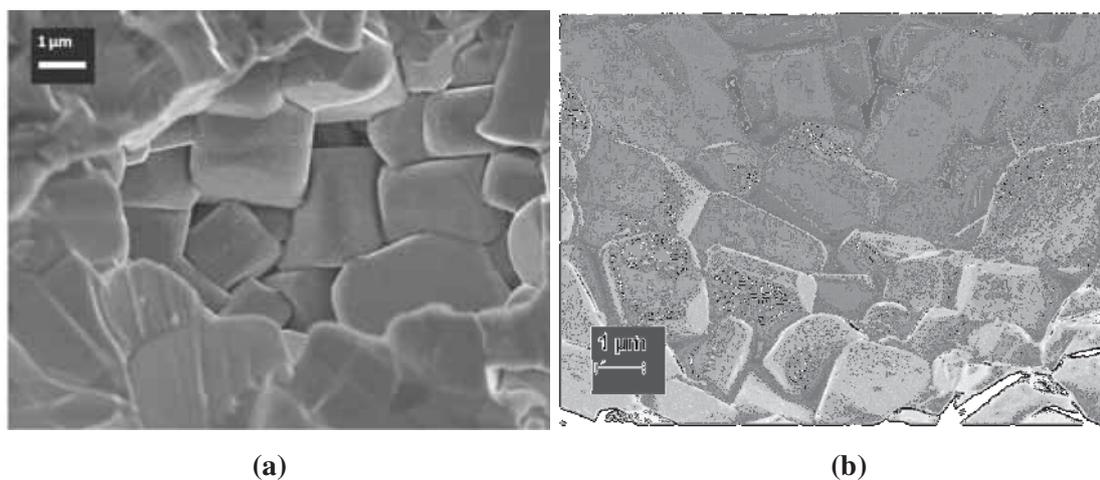
As imagens apresentadas na Figura 52 são fotomicrografias da superfície polida da pastilha de  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ . É possível notar através das imagens que o  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  sinterizado possui distribuição de tamanho de grãos “bimodal”, ou seja, é formado por grãos

grandes e grãos pequenos distribuídos homogeneamente ao longo do material, Figura 52 (c). Usando a imagem da Figura 52(a) calculou-se o tamanho médio do grão, que para o  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparado por Pechini é  $1,62\mu\text{m}$ .

As fotomicrografias da fratura da pastilha são mostradas na Figura 53 (a e b) e podem confirmar a eficiência do processo de sinterização e os elevados valores obtidos para a densidade desses compostos. Fica bem claro o formato de paralelepípedo dos grãos. Além disso, as fotomicrografias da fratura mostram o plano preferencial de crescimento do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  (Figura 51a).

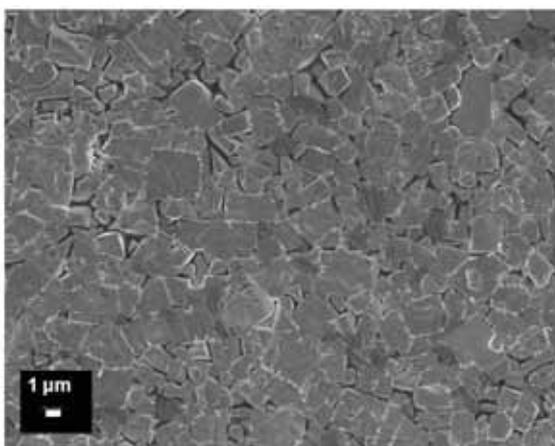


**Figura 52-** Fotomicrografia da superfície da pastilha de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ , polida e atacada termicamente a  $1150^\circ\text{C}$  por 15min. Amostra preparada por Pechini e sinterizada a  $1250^\circ\text{C}$  por 3h.



**Figura 53-** Fotomicrografias da fratura da pastilha de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparada por Pechini e sinterizada a  $1250^\circ\text{C}$  por 3h.

A imagem mostrada na Figura 54 é referente à pastilha do pó de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopado com 1,0 at.%  $\text{Eu}^{3+}$ . Os cálculos para determinação do tamanho de grão foram realizados e o tamanho médio do grão para o composto dopado é de 1,20  $\mu\text{m}$ . A adição de  $\text{Eu}^{3+}$ , conforme citado antes, promove o processo de sinterização e inibe o crescimento de grãos.

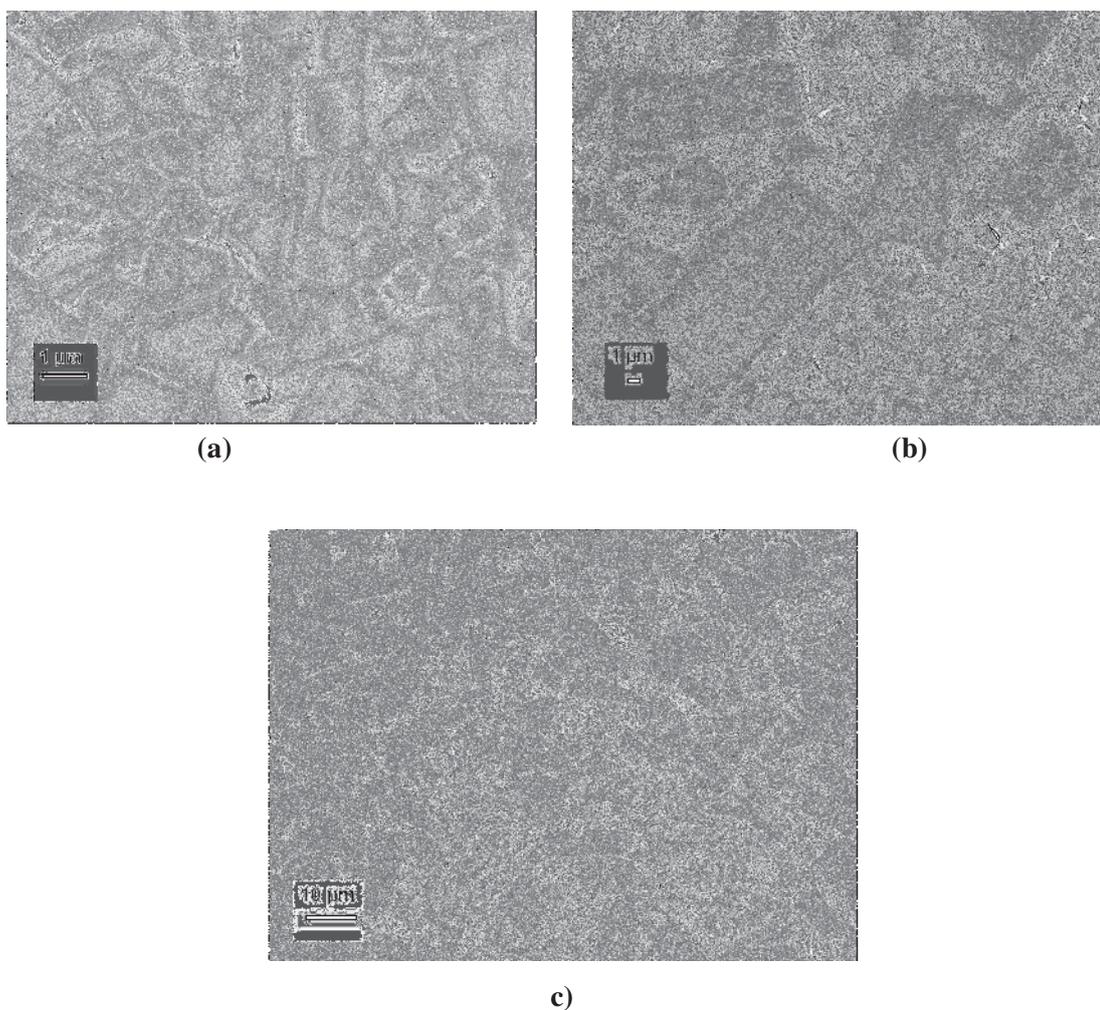


**Figura 54-** Fotomicrografia da superfície da pastilha de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  (1at.%), polida e atacada termicamente a  $1150^\circ\text{C}$  por 15min. Amostra preparada por Pechini e sinterizada a  $1250^\circ\text{C}$  por 3h.

**-Sol-gel**

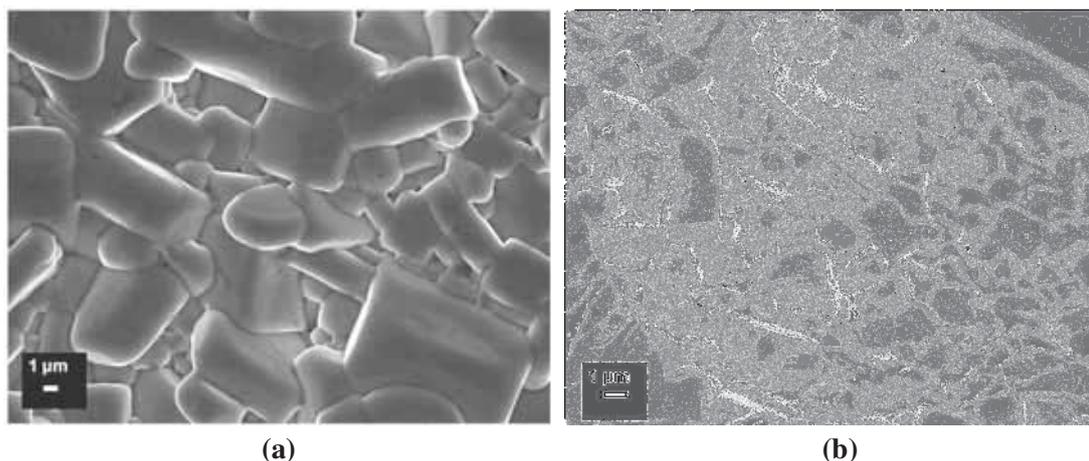
As Figuras 55 (a,b,c) apresentam as fotomicrografias da pastilha de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparada por sol-gel. Assim como na pastilha de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparado por Pechini, os grãos do material possuem tamanhos da ordem de micrômetros ( $\mu\text{m}$ ), apresentando distribuição bimodal com morfologia de paralelepípedos e faces bem definidas.

Os compostos preparados por sol-gel apresentam tamanho médio de grão de  $1,16\mu\text{m}$ , os cálculos foram realizados usando a fotomicrografia da Figura 55 a.



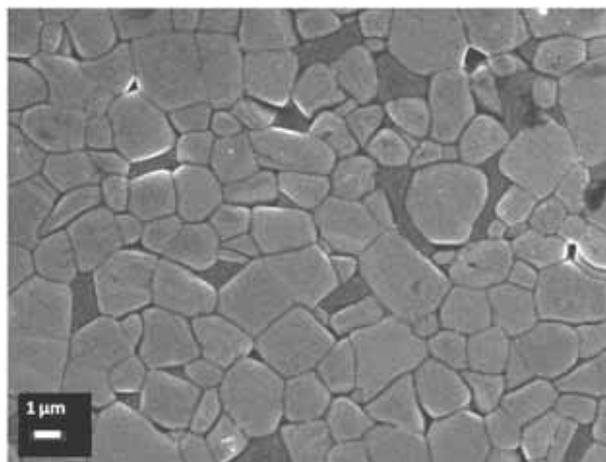
**Figura 55-** Fotomicrografias da superfície da pastilha de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  polida e atacada termicamente a  $1150^\circ\text{C}$  por 15 min. Amostra preparada por sol-gel.

A Figura 56 (a e b) são imagens feitas da fratura da pastilha e revelam que o formato dos grãos é mais alongado quando o  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  é preparado por sol-gel, os paralelepípedos são bem alongados com características de uma placa.



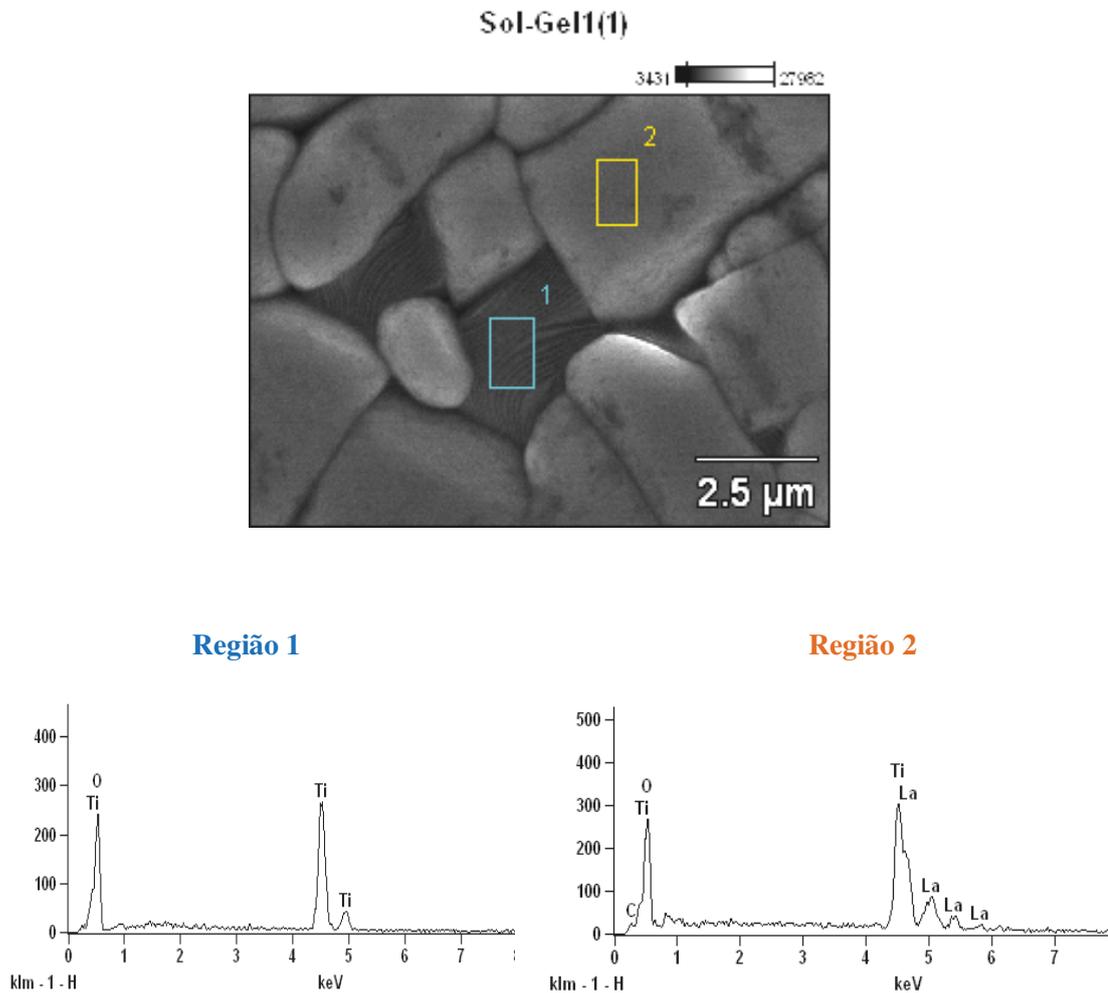
**Figura 56** - Fotomicrografias da fratura da pastilha de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparada por Sol-Gel, sinterizada a  $1250^\circ\text{C}$  por 3h.

A fotomicrografia da pastilha preparada com o pó dopado com 1,0 at.%  $\text{Eu}^{3+}$  está ilustrada na Figura 57, e pode ser observada a presença de grãos de cor mais escura, distribuídos por toda área analisada. Também é possível dizer que há distribuição bimodal de tamanho de grãos e anisotropia. Esta imagem foi utilizada para os cálculos de tamanho médio de grão, onde foi encontrado o valor de  $1,2 \mu\text{m}$ . Esse valor foi igual ao valor do tamanho médio de grão da amostra pura.



**Figura 57-** Fotomicrografia da superfície da pastilha de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  (1at.%), polida e atacada termicamente a 1150C por 15min. Amostra preparada por sol-gel e sinterizada a 1250°C por 3h.

Uma análise feita por EDS (energy dispersive x-ray detector) revelou que os grãos mais escuros encontrados correspondem a formação de uma fase rica em íons  $\text{Ti}^{4+}$  (Figura 58). Porém, vale ressaltar que através dos resultados de DRX não foi identificada nenhuma difração de fase espúria, somente os picos referentes ao titanato de lítio e lantânio foram observados.



**Figura 58-** Fotomicrografia da superfície polida da pastilha de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  (1at. %) preparada por sol-gel com os resultados de EDS obtidos das regiões marcadas.

Quando comparados os tamanhos de grão dos materiais puros preparado pelos dois métodos de síntese, observa-se que o tamanho médio de grão é maior para o material preparado por Pechini. Isso pode ser explicado pelo fato do pó preparado por sol-gel e usado como material de partida pra preparação das pastilhas ter menor tamanho de partículas, o que permite um equilíbrio da difusão em tempos menores evitando o crescimento de grãos. É importante ressaltar que apesar do composto de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparado por sol-gel apresentar tamanho médio de partículas menor, esse material apresenta maior densidade

relativa, pois o fato do pó de partida possuir partículas menores possibilita o maior contato entre elas quando o material é compactado pra sinterização.

### 8.11 Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia por impedância é uma técnica muito utilizada na caracterização de sistemas elétricos e auxilia na obtenção de informações a respeito dos mecanismos de transporte de um material. Assim, as medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas a fim de investigar os mecanismos de condução e as contribuições do dopante na condutividade do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ , e correlacionar os resultados com os diferentes métodos de síntese, Pechini e sol-gel, utilizados neste trabalho.

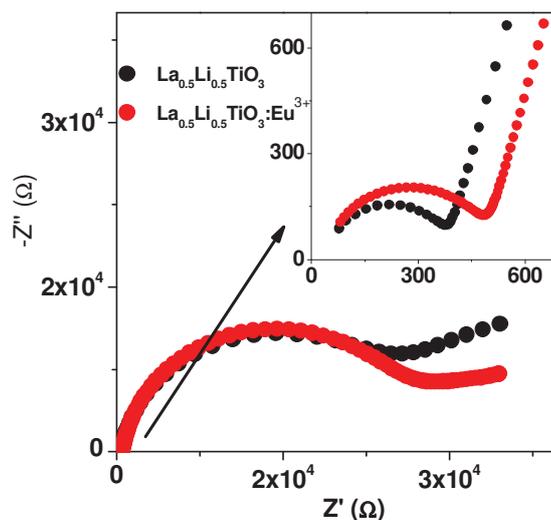
A espectroscopia de impedância mede a corrente total macroscópica que flui em resposta a um potencial aplicado. Essa corrente é a soma de muitas correntes microscópicas que atravessam o material de um eletrodo para o outro. As origens dessas correntes são de diferentes naturezas, como polarizações de pequenos dipolos presentes ou gerados na estrutura, mas deve-se principalmente a mobilidade dos íons lítio através da matriz <sup>[40]</sup>. Nas medidas de impedância, sob a ação de um campo elétrico, esses íons lítio móveis na estrutura vão migrar de um eletrodo para outro, passando através dos grãos e contornos de grãos para finalmente alcançar a interface do eletrodo. Esses três eventos dão origem aos três semicírculos observados nos gráficos de impedância, os quais ilustram a parte imaginária ( $Z''$ ) versus a parte real ( $Z'$ ) da impedância. Em altas frequências é possível observar o semicírculo referente aos processos de relaxação que ocorrem no grão. Por outro lado, em frequências intermediárias, observa-se um semicírculo referente aos processos de relaxação que ocorrem no contorno de grão do material. O semicírculo correspondente a baixas frequências é atribuído a efeitos de eletrodos <sup>[40]</sup>.

Analisando os gráficos é possível notar que a resistência no contorno de grão é muito maior que no grão; isto é observado para todas as amostras. Conforme citado, a condutividade do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  se dá principalmente pela mobilidade dos íons lítio ao longo da estrutura do material e nesse caso os contornos de grão agem como barreiras que dificultam a passagem desses íons, aumentando a resistividade nesses locais.

#### **-Pechini**

Os espectros do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  e  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ , ambos preparados por Pechini, estão ilustrados na Figura 59, onde é possível notar o aumento na resistência do grão do material dopado. Nalini e colaboradores<sup>[37]</sup> investigaram a condutividade do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  quando dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  e relataram que a substituição de íons  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Eu}^{3+}$  contribui, em geral, para a diminuição da condutividade, atribuindo isso a uma ligeira diminuição no comprimento das ligações contribuindo para o fortalecimento das ligações Li-O. Isto acarreta a diminuição da mobilidade dos íons lítio. Além disso, a inserção do dopante de menor raio iônico contribui para o estreitamento dos “*bottlenecks*”, ou seja, dos caminhos formados pelos íons de oxigênios através dos quais os íons de  $\text{Li}^+$  se movem.

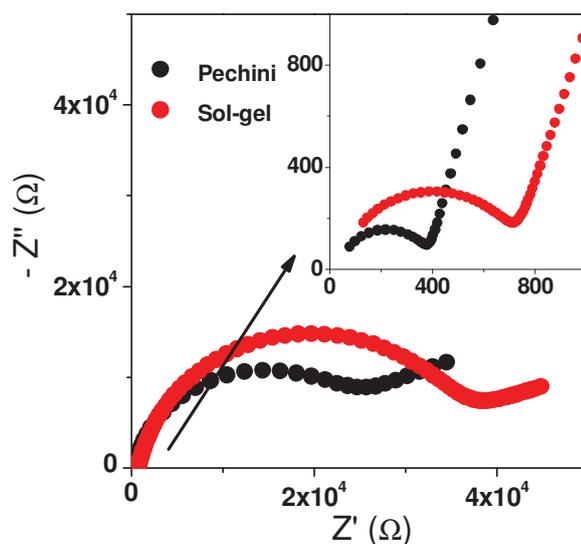
É importante observar que não há diferenças nos semicírculos relativos aos contornos de grão do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  puro e do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopado com  $\text{Eu}^{3+}$ . Isso sugere que a inserção de Európio na matriz de titanato de lítio e lantânio se dá no grão, com a formação de solução sólida e não formação de precipitados nos contornos de grão, o que está de acordo com os difratogramas de raios X apresentados nas Figuras 11 e 12.



**Figura 59-** Espectros de Impedância da parte imaginária ( $Z''$ ) pela parte real ( $Z'$ ) das pastilhas de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  e  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  preparadas por Pechini, sinterizadas a 1250C por 3h.

### **-Sol-gel**

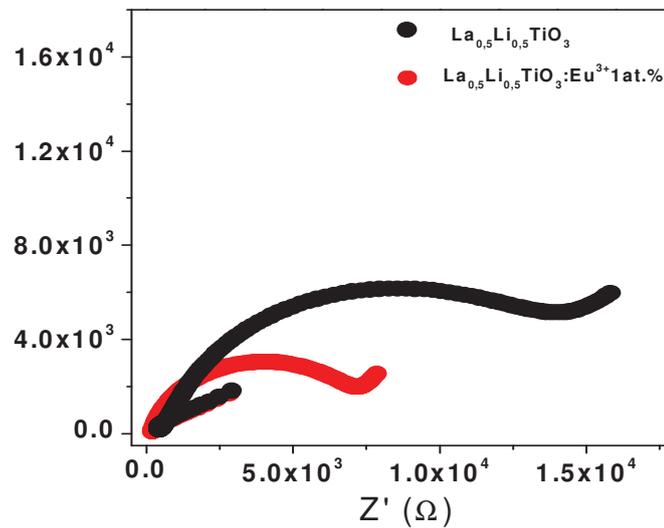
A Figura 60 ilustra os resultados de impedância do composto preparado por ambos os métodos de síntese. É possível notar que tanto o grão quanto o contorno de grão apresentam resistência maior para o material preparado por sol-gel. Chang e colaboradores relataram a influência do tamanho de grão na condutividade do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ . Esses autores observaram o aumento da condutividade com o aumento da temperatura de sinterização devido ao crescimento dos grãos e conseqüente diminuição da área dos contornos de grão. De fato, o tamanho médio de grão para o composto preparado por sol-gel é menor do que o tamanho médio do grão dos compostos preparados por Pechini, isso pode explicar a diminuição da condutividade devido a presença de uma maior área de contornos de grãos, os quais são mais resistivos que o grão.



**Figura 60-** Espectros de Impedância da parte imaginária ( $Z''$ ) pela parte real ( $Z'$ ) das pastilhas de  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  preparadas por sol-gel e Pechini.

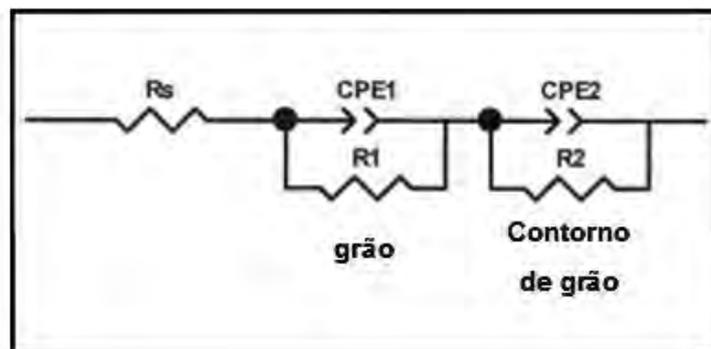
Nas medidas de espectroscopia de impedância realizadas com o composto preparado por sol-gel e dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  não foi possível a observação do semicírculo relacionado à resistividade do grão. A ausência desse semicírculo pode ter sido devido a problemas com o impedancímetro, pois, as análises com as pastilhas preparadas anteriormente para as quais foram observados os três semicírculos, foram repetidas nessa ocasião, mas o semicírculo referente ao grão também não foi observado. Mesmo assim, é possível analisar o material dopado e compará-lo com o do  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  puro, em termos de resistividade de contorno de grão, a qual é muito menor para composto dopado que para o material puro, ambos preparados por sol-gel, conforme observado na figura 61. Como o  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  apresentou tamanho médio de grão igual ao composto dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  preparado por Pechini (e esse apresentou a menor condutividade) essa elevada condutividade não pode ser justificada em termos de área de contornos de grão. A única diferença encontrada no  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  é a presença da fase rica em  $\text{Ti}^{4+}$ , o que pode ter criado de alguma maneira, novos caminhos de condução facilitado o movimento dos íons lítio, porém, estudos

mais aprofundados precisam ser realizados no sentido de compreender essa diferença em termos de condutividade da amostra dopada preparada por sol-gel.



**Figura 61-** Espectros de Impedância da parte imaginária ( $Z''$ ) pela parte real ( $Z'$ ) das pastilhas de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  puro e dopado preparadas por sol-gel.

Cálculos foram realizados através do software ZView, utilizando as curvas de impedância experimentais. Um circuito elétrico equivalente foi montado e está ilustrado na Figura 62. As duas regiões através das quais os íons lítio atravessam aparecem em série no circuito elétrico.



**Figura 62-** Circuito elétrico equivalente esquematizando os eventos que ocorrem no material.

O interesse maior nesses cálculos está, contudo, nos valores determinados das resistências referentes aos grãos e contornos de grãos, os quais estão apresentados na tabela 5. A resistência do grão para o material preparado por sol-gel ( $6,6 \times 10^2 \Omega$ ) é praticamente o dobro da observada para o material preparado por Pechini ( $3,2 \times 10^2 \Omega$ ). Além disso, a resistência nos contornos de grãos é  $2,7 \times 10^4 \Omega$  para o material preparado por Pechini e  $3,8 \times 10^4 \Omega$  para o material preparado por sol-gel.

A diferença nas resistências do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  e  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  é mais significativa em termos de grãos, onde se observa  $3,2 \times 10^2 \Omega$  para o material puro e  $4,4 \times 10^2 \Omega$  para o material dopado com  $\text{Eu}^{3+}$ .

Os valores reais das resistividades do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  preparado por sol-gel não puderam ser analisados e comparados com os demais devido a ausência do semicírculo relacionado ao grão.

**Tabela 5-** Resistências dos materiais obtidas através de cálculos usando o software ZView.

Resistência	$\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ (Pechini)	$\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ (Sol-Gel)	$\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}$
Grãos	$3,2 \times 10^2 \Omega$	$6,6 \times 10^2 \Omega$	$4,4 \times 10^2 \Omega$
Contornos de grãos	$2,7 \times 10^4 \Omega$	$3,8 \times 10^4 \Omega$	$2,7 \times 10^4 \Omega$

### 8.12 Histerese Ferroelétrica

Materiais ferroelétricos são caracterizados por apresentarem dipolos com polarização espontânea que pode ser polarizada e revertida pela aplicação de um campo elétrico, com sentido contrário ao do campo utilizado para a polarização. Este comportamento estabelece uma relação não linear entre a polarização e campo aplicado dando origem a uma

curva típica conhecida como histerese ferroelétrica. Quando se aplica um campo elétrico, tem-se a orientação dos dipolos formando domínios (polarização) e quando o campo é retirado, a polarização permanece (os domínios continuam alinhados). Após um ciclo de polarização e despolarização, a resposta é uma histerese.

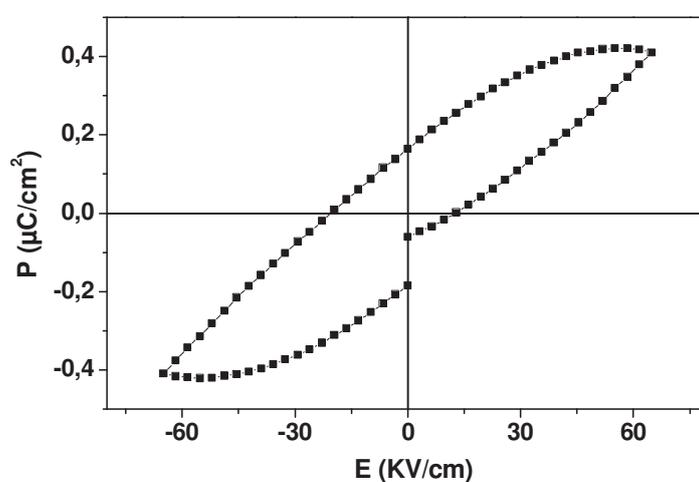
Devido aos primeiros estudos realizados com esses materiais terem apresentados respostas ferroelétricas em medidas de histerese, a pastilha de  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  foi caracterizada e o resultado está apresentado na Figura 63.

Apesar de a curva exibida ser pouco saturada, o gráfico mostra curva característica de um material ferroelétrico. A pouca saturação é característica de materiais ferroelétricos que apresentam certa condutividade pela presença de defeitos de diversas origens, além de apresentarem fases adicionais que aprisionam os domínios ferroelétricos impedindo a saturação da curva de histerese.

É importante discutir a origem dos dipolos presentes no  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ . Todos os átomos presentes na estrutura desse material (átomos móveis ou não) transportam cargas, positivas ou negativas e formam pequenos dipolos. Mesmo se essa polarização não é relacionada diretamente com a mobilidade dos íons de lítios, ela pode ser resultado da medida dos relaxamentos elétricos em alta frequência. Além disso, o movimento dos íons de lítio sob o efeito do campo elétrico também cria uma corrente entre os dois eletrodos da célula utilizada para nas medidas. Esses íons se movem através da matriz do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  “saltando” de uma vacância a outra. Cada salto leva ao relaxamento da matriz nas vizinhanças que esse átomo estava localizado, levando a uma mudança na polarização. O salto dos íons lítio de sua posição inicial para uma vacância também pode induzir novos dipolos. É possível também que ocorra a captura de alguns lítios na estrutura perovskita. Esses íons “aprisionados” não realizam movimentos de longo alcance, mas podem formar dipolos

elétricos nos íons vizinhos que podem se orientar com a aplicação do campo elétrico pela migração local de íons <sup>[39]</sup>.

A Figura 63 apresenta a curva de histerese com potencial variando de -70 a 70 kV/cm. O valor obtido para a polarização remanescente foi 0,16  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e um campo coercitivo de aproximadamente 12kV/cm.



**Figura 63-** Curva de Histerese Ferroelétrica do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparados por Pechini.

Assim, nas condições em que as medidas foram realizadas, o  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  não apresenta resposta para ser utilizado como um ferroelétrico. Também não foi possível determinar a constante dielétrica desses compostos, visto que em temperatura ambiente este material apresenta condutividade.

## 9. CONCLUSÕES

As condições de síntese utilizadas em ambos os métodos, Pechini e sol-gel, permitiram obtenção da fase  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  cristalina.

Quando comparados os dois métodos de síntese, ficou evidente que a temperatura de formação da fase do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  puro é menor para o composto preparado por sol-gel.

As medidas ópticas revelaram que independente do método de síntese utilizado, o valor de energia do band gap é o mesmo. Porém, a diferença mais significativa entre os compostos preparados pelos dois métodos está nas medidas elétricas, onde foi observada menor resistividade para o  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparado por Pechini, assim, esse material teria melhor desempenho para uma possível aplicação como eletrodo em baterias de lítio.

Em relação ao  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  dopado, para ambos os métodos de síntese, foi possível observar que a dopagem do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  com concentrações de até 1at.% não acarretou em mudanças significativas na estrutura do material, sugerindo uma completa distribuição dos dopantes na rede da matriz, com formação de solução sólida  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Ln}$  ( $\text{Ln}=\text{Eu},\text{Tb}$ ).

No  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparado por Pechini, a adição do dopante gerou defeitos na rede cristalina, os quais foram responsáveis pela criação de possíveis níveis de energia entre as bandas de condução e a banda de valência, acarretando na diminuição da energia do band gap. Não foram observadas diferenças no comportamento óptico entre os materiais dopados com as diferentes concentrações de dopante. Além disso, com a inserção do dopante foi possível, através das medidas de luminescência, a observação de pelo menos dois sítios diferentes ocupados pelo  $\text{Eu}^{3+}$  na estrutura do  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ . A criação de defeitos e distorções na rede cristalina pela adição dos dopantes foi responsável pela diminuição dos “*bottlenecks*”, resultando no aumento da resistividade desses compostos.

No  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  preparado por sol-gel a adição do dopante resultou num aumento da condutividade do material, o que provavelmente foi causado pela formação de uma fase rica em  $\text{Ti}^{4+}$ .

---

---

**REFERÊNCIAS**

1. WASER, R. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, pg 655-664, 1999.
2. GOEL, M. **Ceramics International**, v. 19, p.1147-1154, 2004.
3. KONG, L. B; ZHANG, T.S; MA, J; BOEY, F. **Progress in Materials Science**, v. 53, p. 207-322, 2008.
4. BROUS, J.; FANKUCHEN, I.; BANKS, E. **Acta Crystallography**, v.6, p.67, 1953.
5. INAGUMA, Y.; LIQUAN, C.; ITOH, M.; NAKAMURA, T.; UCHIDA, T.; IKUTA, H.; WAKIHARA, M. **Solid State Communications**, v. 86, p. 689-693, 1993.
6. TSURUI, T.; KATSUMATA, T.; INAGUMA, Y. **Solid State Communications**, v.180, p. 607-611, 2009.
7. GOLDBERG, P. **Luminescence of Inorganics Solids**, New York: Academic Press, p. 156, 1996.
8. PIZANI, P.S.; LEITE, E.R.; PONTES, F.M.; PARIS, E.C.; RANGEL, J.H.; LEE, E.; LONGO, E.; DELEGA, P.; VARELA, J.A. **Applied Physics Letter**, v. 77, p. 824–826, 2000.
9. VARAPRASAD, A. M.; SHASHI MOHAN, A. L.; CHAKRABARTY, D. K.; BISWAS, A. B. **J. Phys. C: Solid State Phys**, v. 12, p. 465, 1979.
10. BELOUS, A. G.; NOVITSKAYA, G. N.; POLYANETSKAYA, S. V.; GORNIKOV, YU. I. **Inorg. Mater**, v.23, p. 412, 1987.
11. CALZADA, A. C. R. **Movilidad iónica en conductores superiônicos: movilidad local, percolación, y relajación vibracional**. 2003. 142f. Tese (Doutorado em Ciências Físicas) – Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2003.
12. KAWAI, H.; KUWANO, J. **Journal of Electrochemistry Society**, v. 141, p. L78-L81, 1994.
13. ROBERTSON, A. D.; GARCÍA-MARTÍN, S.; COATS, A.; WEST, A. R. **Journal of Materials Chemistry**, v. 5, p. 1405-1411, 1995.

- 
14. FOURQUET, J. L.; DUROY, H.; CROSNIER-LOPEZ, M. P. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 127, p. 283-289, 1996.
15. IBARRA, J.; VÁREZ, A.; LEÓN, C.; SANTAMARÍA, J.; TORRES-MARTÍNEZ, L. M.; SANZ, J. **Solid State Ionics**, v. 134, p. 219-228, 2000.
16. VÁREZ, A.; GARCÍA-ALVARADO, F.; MORÁN, E.; ALARIO-FRANCO, M. A. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 118, p. 78-83, 1995.
17. ALONSO, J. A.; SANZ, J.; SANTAMARÍA, J.; LEON, C.; VÁREZ, A.; FERNÁNDEZ-DIAZ, M. T. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, p. 1157-1164, 2004.
18. BOHNKE, O.; DUROY, H.; FOURQUET, J. L.; RONCHETTI, S.; MAZZA, D. **Solid State Ionics**, v. 149, p. 217-226, 2002.
19. STRAMARE, S.; THANGADURAI, V.; WEPPNER, W. **Chem. Mater.** v. 15, p. 3974-3990, 2003.
20. INAGUMA, Y.; CHEN, L.; ITOH, M.; NAKAMURA, T. **Solid State Ionics**, v. 70-71, p. 196. 1994.
21. ITOH, M.; INAGUMA, Y.; JUNG, W. H.; CHEN, L.; NAKAMURA, T. **Solid State Ionics**, v. 70-71, p. 203-207, 1994.
22. INAGUMA, Y.; YU, J.; SHAN, Y.-J.; ITOH, M.; NAKAMURA, T. **J. Electrochem. Soc.**, v. 142, 1995.
23. CHUNG, H. T.; KIM, J. G.; KIM, H. G. **Solid State Ionics**, v. 107, p. 153-160, 1998.
24. INAGUMA, Y.; ITOH, M. **Solid State Ionics**, v. 86-88, p. 257-260, 1996.
25. INAGUMA, Y.; KATSUMATA, T.; ITOH, M.; MORII, Y. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 166, p. 67-72, 2002.
26. PARÍS, M. A.; SANZ, J.; LEÓN, C.; SANTAMARÍA, J.; IBARRA, J.; VÁREZ, A. **Chemistry Materials**, v. 12, p. 1694-1701, 2000.
27. MARSH, A. M.; HARKNESS, S. D.; QIAN F.; SINGH, R. K. **Appl. Phys. Lett.**, v.62, p. 952, 1993.

- 
28. WERNBERG, A. A.; GYSLING, H. J.; FILO, A. J.; BLANTON, T. N. **Appl. Phys Lett.**, v.62, p. 946, 1993.
29. LEE, B. I.; POPE, J. A. **Chemical processing of ceramics**. New York, Marcel Dekker Inc., 1994.
30. KLEIN, L. C.; **Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and speciality shapes**, p. 296, 1988.
31. PECHINI, M. P.; US Patent 3, 330, 697, July 11, 1967.
32. WENDLANT, W. W. **Thermal methods of analysis**. 2nd ed. New York: John Wiley-Interscience, p.505, 1974.
33. MOURÃO, H. A. J. L., MENDONÇA, V. R., MALAGUTTI, A. R., RIBEIRO, C.; **Química Nova**, v. 32, p. 2181-2184, 2009.
34. CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, p. 811, 1994.
35. TEIXEIRA, G. F., **Otimização das propriedades fotoluminescentes de nanoestruturas preparadas via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas**. 2011. f89. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 2011.
36. TAUC, J.; WOD, D. L. **Physical Review B**, v. 5, n. 5, p. 3144-3151, 1972.
37. NALINI B., TAKEUCHI T., KAGEYAMA, H. **Solid State Ionics**, v. 154-155, p. 629-634, 2002.
38. OLIVEIRA, H. H. S., **Propriedades e mecanismos de cintilação dos materiais GdAlO<sub>3</sub> e (Gd,Lu)AlO<sub>3</sub> dopados com Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> e Pr<sup>3+</sup>**. 2011. F101. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 2011.
39. GENG, H.X.; MEI, A.; DONG, C.; LIN, Y.H.; NAN, C. W. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 481, p. 555-558, 2009.
40. BOHNKE O., EMERY J., FOURQUET J. L. **Solid State Ionics**, v.158, p. 119-132, 2003.