

Universidade Estadual Paulista – UNESP

Faculdade de Ciências

Júlio de Mesquita Filho

Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Beatriz Caroline Barra

**TITANATO DE BÁRIO E CÁLCIO: INFLUÊNCIA DA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL  
DO MODIFICADOR DE REDE NAS PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES**

Bauru, SP

2013

Beatriz Caroline Barra

**TITANATO DE BÁRIO E CÁLCIO: INFLUÊNCIA DA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL  
DO MODIFICADOR DE REDE NAS PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção ao título de mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob orientação do Prof. Dr. Elson Longo.

Bauru, SP

2013

Barra, Beatriz Caroline.

Titanato de Bário e Cálcio: Influência da substituição parcial do modificadore de rede nas propriedades fotoluminescentes/ Beatriz Caroline Barra, 2013

75 f.

Orientador: Elson Longo

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2013

Beatriz Caroline Barra

**TITANATO DE BÁRIO E CÁLCIO: INFLUÊNCIA DA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO MODIFICADOR DE REDE NAS PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES**

Dissertação de mestrado apresentada como requisito à obtenção do título de mestre à Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Banca Examinadora:

Nome (orientador) : Prof. Dr. **Elson Longo**

Instituição: Universidade Estadual Paulista – Unesp – Campus de Araraquara, SP

Nome: Profa. Dra. Agda Eunice de Souza Albas

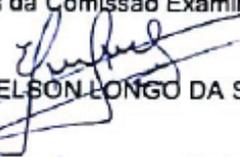
Instituição: Universidade Estadual Paulista – Unesp – Campus de Presidente Prudente, SP

Nome: Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes

Instituição: Universidade Estadual Paulista – Unesp – Campus de Bauru, SP

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado de BEATRIZ CAROLINE BARRA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.**

Aos 29 dias do mês de novembro do ano de 2013, às 14.00 horas, no(a) Instituto de Química de Araraquara - Unesp, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ELSON LONGO DA SILVA do(a) Departamento de Química / Universidade Federal de São Carlos, Profa. Dra. AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de BEATRIZ CAROLINE BARRA, intitulada "TITANATO DE BÁRIO E CÁLCIO: INFLUÊNCIA DA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO MODIFICADOR DE REDE NAS PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES". Após a exposição, a discente foi arguida 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.

  
Prof. Dr. ELSON LONGO DA SILVA

  
Profa. Dra. AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS

  
Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES

À minha família.

## Agradecimentos

Começo meus agradecimentos com uma frase que diz muito de tudo que se passou ao logo do meu mestrado: “Cada pessoa que passa em nossa vida, passa sozinha, é porque cada pessoa é única e nenhuma substitui a outra! Cada pessoa que passa em nossa vida passa sozinha e não nos deixa só porque deixa um pouco de si e leva um pouquinho de nós. Essa é a mais bela responsabilidade da vida e a prova de que as pessoas não se encontram por acaso” (Charles Chaplin).

Portanto, não me furtarei de alongar nos meus agradecimentos, pois este trabalho foi compartilhado com uma gama de pessoas.

Inicialmente gostaria de agradecer ao apoio da minha família, pelo esforço em tentar compreender os meus dias ausentes e o meu trabalho, pois para quem não está imerso neste processo dificilmente entenderá as renúncias que fazemos. Aos meus pais e meus avós, por me apoiarem em todos os momentos, por me orientarem sempre e me ensinar valores e princípios. À minha irmã Sophia, por ser uma eterna companheira. Aos meus tios, por serem meus irmãos de coração e sempre me apoiar e à Sueli.

Ao meu orientador Elson Longo por demonstrar confiança em meu trabalho, por possibilitar ótimas discussões e por ampliar meus horizontes nas trocas riquíssimas de conhecimento durante todo o processo.

Ao Professor Dr. Silvio Rainho, por acreditar na minha capacidade e ter aberto a primeira porta. Por todas as discussões sobre o trabalho, pela sua sabedoria e paciência, e por todos os aconselhamentos.

À Profa. Dra. Agda, pelo exemplo de professora, pela sua capacidade de articular vontades, compreender anseios, pela sua intelectualidade, por ser um ser humano amplo, por todo o tempo dedicado às discussões, por todos os conselhos e pelas horas do café, os quais pude, muitas vezes ordenar meus pensamentos.

Aos professores que participaram da avaliação deste trabalho, Prof. Dr. Fenelon, Profa. Dra. Agda e Prof. Dr. Elson Longo, pelas importantes contribuições, pela leitura minuciosa e bem cuidada e pela disposição em construir, formar e participar com boa vontade da lapidação do material bruto.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Do mesmo programa, também agradeço às secretárias, Gethiely, Andressa.

À Profa. Dra. Miriam Castro, do CONICET (Cosejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas – Mar del Plata), por me orientar durante o estágio e me proporcionar novos conhecimentos.

Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li ( USP – São Carlos) pela competência em ajudar nas medidas de Fotoluminescência, pela dedicação no trabalho e pelas dúvidas sanadas.

Ao amigo João Ricardo por estar sempre ao meu lado, pelo companheirismo, por todas as construções de pensamentos , por ajudar a me entender e a tirar minhas próprias conclusões e perceber que o melhor que eu posso ser é ser eu mesma.

À amiga Regiane, pelos anos de amizade , por me incentivar e apoiar em muitos momentos e por estar sempre presente – À amiga Elaine, por compartilhar do mesmo espaço de convivência, por todas as conversas, por podermos cultivar e construir uma densa amizade, pela humildade e generosidade – À amiga Thalita pela amizade íntegra – Ao amigo Roger – Ao Thomás, por compartilhar momentos e por toda a paciência em me ouvir falar sobre trabalho– Ao amigo Wagner, por todas as discussões e pela amizade – Ao amigo Gleison e todos os outros do grupo de pesquisa de Presidente Prudente e aos novos amigos de trabalho do LIEC por me receberem e me integrarem na família, por me proporcionarem momentos muito agradáveis e por estarem sempre dispostos a tudo.

Ao amigo Mateus por todas as horas de discussões na finalização deste trabalho, por todos os ensinamentos e pela amizade.

Ao amigo Ricas e ao amigo Júlio por estarem sempre dispostos a ajudar e colaborar, e por me fazer enxergar as coisas sempre de um modo mais simples.

Ao amigo Rorivaldo pela paciência e competência para ajudar na obtenção das imagens de FE-SEM.

Aos meus amigos Adriana, Igor, Sebastián e todos os outros que conviveram comigo durante meu estágio em Mar del Plata, por proporcionar momentos de êxtase, por alimentar sonhos e esperanças, que certamente me humanizou mais.

Por fim, agradeço à CAPES, pelo financiamento do Projeto, do qual eu fui bolsista de mestrado.

A grandeza não consiste em receber honras,  
mas em merecê-las. (Aristóteles)

Barra, B.C. **Titanato de Bário e Cálcio: Influência da substituição parcial do modificador de rede nas propriedades fotoluminescentes, 2013 – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru 2013**

## Resumo

Titanatos são óxidos com estrutura do tipo *perovskita*  $ABO_3$  que A pode ser um alcalino terroso e B, o cátion metálico Ti. Como é característico da estrutura *perovskita*, o átomo de Ti é coordenado por seis oxigênios, dando origem ao que chamamos de *cluster* octaédrico  $TiO_6$ . Cada *cluster* octaédrico compartilha seus oxigênios com os sítios cubo-octaedrais  $AO_{12}$ , gerando uma forte dependência estrutural entre eles que irão compor a estrutura *perovskita*. Dentre os titanatos com estrutura *perovskita*, o sistema ternário  $BaTiO_3$  e  $CaTiO_3$  é de considerável importância tecnológica tendo em vista seus comportamentos eletro-ópticos. Alterações causadas na estrutura destes titanatos, como distorções de *clusters* e a presença de defeitos locais ou impurezas, podem modificar consideravelmente as propriedades exibidas por estes compostos.

Neste trabalho, são investigadas a microestrutura e as propriedades fotoluminescentes dos sistemas  $ATiO_3$ , onde o sítio A será parcialmente substituído por átomos  $Ca^{2+}$  e  $Ba^{2+}$  de modo que possamos obter o composto  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  (BCT) com x variando de 0,00 a 100 %. Para obtenção destes materiais, foi utilizado o método de Hidrotermalização Assistido por Micro-ondas com um tempo de síntese relativamente curto. As amostras são caracterizadas na forma de pós. O intuito principal é observar as mudanças nas propriedades que os sistemas ternários ( $BaTiO_3$  e  $CaTiO_3$ ) poderão sofrer com a substituição parcial do cátion A na estrutura *perovskita*, além de investigar a eficiência do método na obtenção de nanopartículas destes materiais.

**Palavras-chave:** Titanatos, fotoluminescência, substituição parcial

## Abstract

Titanates are oxides with perovskite  $ABO_3$ -type structure in which  $A$  can be an alkaline earth metal and  $B$ , the Ti metal cation. As is characteristic of the perovskite structure, the Ti atom is coordinated by six oxygen atoms, giving rise to what we call  $TiO_6$  octahedral *cluster*. Each cluster shares its octahedral oxygens with the cube-octahedral sites  $AO_{12}$ , generating a strong structural dependence between them that will compose the perovskite structure. Among the titanates with perovskite structure, the ternary system  $BaTiO_3$  and  $CaTiO_3$  has considerable technological importance due to their electro-optical behavior. Induced change in the structure of these titanates, such as distortion of clusters and the presence of local defects or impurities can significantly change the properties displayed by these compounds.

Here, we investigated the microstructure and photoluminescent properties of  $ATiO_3$  systems, where the site  $A$  is partly substituted by atoms  $Ca^{2+}$  and  $Ba^{2+}$  to obtain the compound  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  (BCT) with  $x$  ranging 0,00 to 100 %. To obtain these materials, the method Hydrothermal Microwave Assisted is used with a relatively short time of synthesis. The main purpose is to observe the changes in optical properties in ternary systems ( $BaTiO_3$  and  $CaTiO_3$ ) with partial replacement of the cation  $A$  in the perovskite structure, and investigate the influence of carbonates as secondary phases in these properties and verify the efficacy of synthesis method in obtaining nanoparticles of these materials.

**Keywords:** Titanates, Photoluminescence, Partial replacement

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES:

<b>Figura 1:</b> Esquema espacial da estrutura cristalina <i>perovskita</i> ( $ABO_3$ ).....	8
<b>Figura 2:</b> Comparação entre uma estrutura do tipo <i>perovskita</i> cúbica ideal ( $t = 1$ ) e com defeitos locais ( $t \neq 1$ ).....	9
<b>Figura 3:</b> Representação da estrutura cúbica de uma <i>perovskita</i> $BaTiO_3$ .....	10
<b>Figura 4:</b> Compartilhamento entre os <i>clusters</i> octaédrico $TiO_6$ e cubo octaédrico $AO_{12}$ .....	11
<b>Figura 5:</b> Representação das transições estruturais que ocorrem com a estrutura <i>perovskita</i> com o aumento da temperatura.....	12
<b>Figura 6:</b> Processo de excitação e emissão para um material hipotético.....	14
<b>Figura 7:</b> Representação da localização não centrossimétrica do íon Ti: coexistência dos <i>clusters</i> $[TiO_5]$ e $[TiO_6]$ .....	15
<b>Figura 8:</b> Forno de micro-ondas adaptado para a síntese de materiais cerâmicos.....	18
<b>Figura 9:</b> Difração de raios x em planos atômicos.....	21
<b>Figura 10:</b> Mecanismo de espalhamento Raman.....	22
<b>Figura 11:</b> Difratoograma de raios X das amostras $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ em diferentes concentrações.....	28
<b>Figura 12:</b> Espectros micro-Raman das amostras $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ .....	31
<b>Figura 13:</b> Espectro de UV-Vis no modo absorvância x energia, das amostras BCT.....	33
<b>Figura 14:</b> Espectro de fotoluminescência das amostras BCT.....	36
<b>Figura 15:</b> Diagrama esquemático dos níveis adicionais ao band gap oriundos do deslocamento do Ti na formação dos <i>clusters</i> $[TiO_5]$ - $[TiO_6]$ .....	37
<b>Figura 16 :</b> Deconvolução das amostras BCT até 50% de Ca.....	39
<b>Figura 17:</b> Modelo de banda larga: excitação do elétron e emissão.....	43

<b>Figura 18:</b> Modelo de banda larga: defeitos rasos e profundos.....	44
<b>Figura 19:</b> Difratogramas de raios X do BCT .....	45
<b>Figura 20:</b> Difratogramas de raios X do BCT70, BCT80 e BCT90.....	46
<b>Figura 21:</b> Difratogramas de raios X do BCT70, BCT80 e BCT90 após a purificação com ácido acético.....	46
<b>Figura 22:</b> Espectros micro-Raman das amostras $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ .....	48
<b>Figura 23:</b> Espectro de UV-Vis no modo absorbância x energia das amostras BCT.....	50
<b>Figura 24:</b> Espectro de fotoluminescência das amostras BCT.....	52
<b>Figura 25:</b> Deconvoluções dos espectros de FL das amostras BCT.....	53
<b>Figura 26:</b> Imagens de MEV das amostras $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ : x = 100.....	58
<b>Figura 27:</b> Imagens de MEV das amostras $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ : x = 0.....	60
<b>Figura 28:</b> Imagens de MEV das amostras $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ x = 50.....	62
<b>Figura 29:</b> Imagens de MEV das amostras $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ : x = 70.....	65

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Precursores empregados na síntese do composto $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ .....	17
<b>Tabela 2:</b> Padrões indexados para a identificação das fases das amostras $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ .....	29
<b>Tabela 3:</b> Resultados de $E_{gap}$ dos pós de BCT preparados com diferentes substituições.....	34
<b>Tabela 4:</b> Porcentagem de contribuição das curvas de deconvolução das bandas de FL.....	42
<b>Tabela 5:</b> Padrões indexados para a identificação das fases das amostras $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ .....	47
<b>Tabela 6:</b> Resultados de $E_{gap}$ dos pós de BCT preparados com diferentes substituições.....	51
<b>Tabela 7:</b> Porcentagem de contribuição das curvas de deconvolução das bandas de FL.....	56

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>1) OBJETIVOS.....</b>	<b>4</b>
<b>2) REVISÃO DA LITERATURA</b>	
2.1) Os nanomateriais: Das origens às aplicações.....	5
2.2) A estrutura <i>Perovskita</i> .....	7
2.3) Titanatos.....	9
2.3.1) Titanato de Bário ( $BaTiO_3$ ).....	11
2.3.2) Titanato de Cálcio ( $CaTiO_3$ ).....	12
2.4) Luminescência: fatores que influenciam.....	12
2.5) Hidrotermalização assistida por micro-ondas como método de síntese do $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ .....	15
<b>3) PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>17</b>
<b>4) CARACTERIZAÇÕES</b>	
4.1) Difração de Raios X.....	19
4.2) Espectroscopia micro-Raman.....	21
4.3) Espectroscopia de Fotoluminescência.....	23
4.4) Microscopia Eletrônica de Varredura.....	24
4.5) Espectroscopia de Absorbância do Ultravioleta- Visível.....	24
4.6) Ajuste dos espectros de Fotoluminescência.....	26

<b>5) RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	27
5.1) Parte 1: Ba <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub> com x variando entre 0 e 50 %	
5.1.1) Identificação estrutural das fases.....	27
5.1.2) Espectroscopia de espalhamento micro-Ramam.....	30
5.1.3) Espectroscopia de absorção do UV-Visível.....	33
5.1.4) Fotoluminescência (FL).....	35
5.2) Parte 2: Ba <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub> com x variando entre 50 e 100 %	
5.2.1) Identificação estrutural das fases.....	44
5.2.2) Espectroscopia de espalhamento micro-Ramam.....	47
5.2.3) Espectroscopia de absorção do UV-Visível.....	49
5.2.4) Fotoluminescência (FL).....	51
<b>6) MORFOLOGIA</b> .....	57
<b>7) CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	67
<b>8) SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	68
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	69

## Introdução

Os materiais com estrutura *perovskita*  $ABO_3$  possuem características físicas que podem classificá-los de isolantes a semicondutores, o que permite um alto potencial de aplicações tecnológicas. O amplo conjunto de propriedades destes materiais, governadas pela estrutura *perovskita*, ainda não foi bem definido pela literatura, principalmente se estes materiais forem nanoestruturados (Moreira, 2010). As variações nas redes cristalinas ou deformações destas estruturas geram a formação de defeitos, responsáveis pelas diversas propriedades apresentadas pelos materiais com estrutura *perovskita* (JUNQUEIRA, 2004).

A classe de compostos com estrutura *perovskita*  $ATiO_3$  como  $CaTiO_3$  (CT) e  $BaTiO_3$  (BT) em suas formas cristalinas, apresentam-se como um material semicondutor com propriedades muito interessantes (LAZARO, 2007). O titanato de cálcio ( $CaTiO_3$ ) apresenta algumas propriedades como ferroeletricidade, conversão eletro-mecânica-óptica e ainda, em alguns casos, apresenta o fenômeno de fotoluminescência (DONG, 2001). Devido às suas várias propriedades, o  $CaTiO_3$  oferece uma ampla aplicação tecnológica, podendo ser usado como resistor, ressonadores dielétricos em sistemas de comunicação sem fio (*wireless*) (ZHENG, 94), imobilizador de resíduos nucleares ou fotocatalisadores (SHIMURA, 2010), materiais biomédicos (RODRIGUES, 2009) e dispositivos luminescentes – emissores de luz (MARQUES, 2008).

Titanato de bário ( $BaTiO_3$ ) é um dos óxidos do tipo *perovskita* mais explorados nos últimos anos. Além da ferroeletricidade, o  $BaTiO_3$ , possui alta constante dielétrica, o que lhe oferece atributos para ser um material atrativo nos campos da eletro-cerâmica e da microeletrônica, como capacitores, termistores com coeficientes de temperatura positivos, dispositivos de armazenamento de dados ópticos de alta densidade, transdutores ultrassônicos, dispositivos piezoelétricos e semicondutores (DONG, 2011; CHO, 1998; SREEKANTAN, 2008).

A substituição parcial do átomo A na estrutura *perovskita*  $ATiO_3$  por outro cátion isovalente ( $Ca \leftrightarrow Ba$ ), gera uma solução sólida  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  (BCT), cuja estrutura varia entre

a estrutura tetragonal do  $\text{BaTiO}_3$  e a estrutura ortorrômbica do  $\text{CaTiO}_3$ . Estas substituições parciais do modificador de rede (Ba/Ca) pode modificar algumas propriedades do material, tais como a propriedade dielétrica e a transição ferroelétrica, e também ampliar significativamente a faixa de temperaturas de transição de fase estrutural (PRAMANIK, 2009). Muitos trabalhos como MOTTA, 2009 e YANG, 2009 têm mostrado que  $\text{Ca}^{2+}$  substitui o  $\text{Ba}^{2+}$  no  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  (BCT) para formar uma solução sólida até um limite de solubilidade próximo de 25%, dependendo das condições de preparação. O BCT é considerado um dos principais candidatos para aplicações como modulador eletro-óptico portadores de carga livre e dispositivos de memória. Ele é amplamente usado como capacitor cerâmico (incluindo multicamadas) e apresenta um desempenho dielétrico melhor que o  $\text{BaTiO}_3$  não dopado (PRAMANIK, 2009). BCT oferecem outras aplicações como filtros, antenas, ressonadores e duplicador dielétrico, e ainda, deslocador de fase e dispositivo piezoelétrico. Estes materiais têm aplicações promissoras em sistemas de laser avançados, interconectores ópticos, dispositivos de armazenamento óptico e em aplicações foto refrativas, tais como conjugação de fase ou holográfico intra-cavidade de seleção de modo à laser (PANIGRAHI, 2010).

Os titanatos, com estrutura do tipo *perovskita*, têm sido sintetizados por vários métodos. O método de reação de estado sólido é convencionalmente usado, mas tem se mostrado inadequado para a obtenção de grandes volumes de amostras, devido às aglomerações, grandes tamanhos de partículas e pobre homogeneidade química. Métodos convencionais de preparação sofrem problemas de contaminação e crescimento durante o processo de moagem e calcinação. Nos últimos anos, os métodos químicos úmidos, tais como, sol-gel, processamento Pechini, síntese alcóxida, métodos de precipitação e hidrotermalização foram desenvolvidos para superar as limitações do método convencional de reação de estado sólido para síntese de *perovskita* (ZHU, 2008).

Dentre os métodos químicos, o método de hidrotermalização tem como características importantes o processamento em baixas temperaturas e o fato de ser “não poluente” uma vez que a síntese ocorre em um sistema fechado onde produtos químicos podem ser recuperados e reciclados. O método envolve o aquecimento de suspensões aquosas em um recipiente fechado, acima do ponto de ebulição da água, em pressões maiores que 0,1 Mpa

(VIVEKANANDAN, 1986). Através desse processo, têm sido produzidos pós ultrafinos de óxidos simples ou complexos com elevada pureza, estreita distribuição de tamanhos de partículas, homogeneidade de fase, morfologia de partículas controlada e elevado grau de cristalinidade (VIVEKANANDAN, 1989).

As reações hidrotermais vêm apontando vantagens para síntese de cerâmicas avançadas como a obtenção de fases puras, além do controle preciso sobre vários fatores envolvidos na síntese como concentrações dos cátions, pH e contra íons presentes no meio reacional. Por outro lado, os tempos de reação ainda são considerados longos, variando entre 1h e uma semana. Portanto, a introdução das micro-ondas como fonte de aquecimento gerou um tópico especial nesta área, conhecido como hidrotermalização assistida por micro-ondas. O método levou a novas perspectivas de maiores reduções de tempo e temperaturas sem qualquer prejuízo na qualidade dos compostos finais (KOMAMENI, 1992). Assim a busca de novos materiais apresentando propriedades superiores ou diferentes em relação aos materiais convencionais tem sido baseada, em parte, na utilização de novos métodos de síntese. Entre estas novas metodologias, o método de hidrotermalização assistido por micro-ondas (*Microwave Assisted Hydrothermal ou MAH*) vem se destacando na obtenção de partículas nanométricas com tempos e temperaturas de síntese relativamente curtas (FISCHER, 1986).

A proposta deste trabalho é utilizar o método de hidrotermalização assistida por micro-ondas para sintetizar compostos de  $\text{BaTiO}_3$  com substituição parcial do modificador de rede Ba por Ca e avaliar o limite de substituição parcial de íons Ba/Ca para a formação da fase BCT. Este trabalho envolve ainda, um estudo do comportamento fotoluminescente deste material, uma vez que, no trabalho de SOUZA,2011, a maior emissão fotoluminescente foi da amostra com substituição de 75% de Ca na rede  $\text{BaTiO}_3$ . Portanto este trabalho busca estudar, com maiores detalhes, esta amostra e, além disso, considerar os efeitos causados pela presença de fases secundárias como os carbonatos, propondo desenvolver um trabalho investigativo, a saber, qual a sua contribuição para as propriedades ópticas deste composto. Com este propósito, foram sintetizados e analisados pós de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  (BCT), com uma variação de x entre 0 e 100 %.

## 1) Objetivos

Este trabalho tem como objetivos:

- Sintetizar nanopartículas cerâmicas do sistema BCT utilizando o método de hidrotermalização assistido por micro-ondas.
- Avaliar a influência da substituição parcial do átomo A na estrutura cristalina do composto  $ATiO_3$  e nas propriedades fotoluminescentes desta matriz.
- Investigar o comportamento morfológico deste material.

## 2) Revisão da literatura

### 2.1) Os nanomateriais: Das origens às aplicações

Com o crescente avanço do conhecimento e da ciência, muitos pesquisadores investiram na descoberta de novos materiais. O avanço dos estudos na área de Ciência de Materiais, associada à utilização de equipamentos modernos, como potentes microscópios, está sendo possível manipular materiais e avaliar novas viabilidades de aplicações.

No dia 29 de dezembro de 1959, no Instituto de Tecnologia da Califórnia, o pesquisador Richard P. Feynman ministrou uma palestra no encontro anual da *American Physical Society*. Sua apresentação se tornou um artigo científico clássico no século XX, intitulado como “ *There’s Plenty of Room at the Botton*”. Ele apresentou uma visão tecnológica de miniaturização extrema e também falou sobre as dificuldades de manipulação e de controlar objetos em pequena escala.

A primeira vez que o termo nano foi empregado ocorreu em 1974 pelo professor Norio Taniguchi que a definiu como “ Nanotecnologia consiste no processo de separação, consolidação e deformação de materiais, átomo por átomo ou molécula por molécula”

A partir da década de 80, com o desenvolvimento de microscópios especiais, várias invenções e descobertas na fabricação de nano-objetos provaram que a visão de Feynman fazia sentido.

Duas abordagens são utilizadas para o desenvolvimento de nano estruturas: a *top-down* que consiste na redução das dimensões de dispositivos, ou miniaturização (abordagem física); e o *bottom-up* que é a montagem de estruturas a partir de átomos e moléculas (abordagem química) (SUNAGAWA, 1999).

Nano em grego significa anão, o nanômetro equivale a bilionésima parte do metro.

A nanotecnologia reduz a escala dos componentes, envolve produção e aplicação em sistemas físicos, químicos e biológicos em escalas que variam de um átomo individual à moléculas ou partículas de cerca de 100 nanômetros.

Também é importante ressaltar que em escalas nanométricas os materiais mudam algumas de suas propriedades. A energia de superfície das nanopartículas, por exemplo, difere daquelas dos sólidos. A forma, o ponto de fusão e a estrutura de bandas também são geralmente afetadas à medida que ela vai atingindo escala nanométrica. Em suma, os materiais nanoestruturados apresentam propriedades com comportamento quântico que diferem drasticamente daquelas apresentadas pelo mesmo material de mesma composição química em escalas maiores (SOUZA,2011).

O titanato de Bário (BT) e o titanato de cálcio (CT), presentes no estudo deste trabalho possuem propriedades interessantes para aplicações em diversas áreas tecnológicas e ratificam a ideia de mudança de características físicas conforme variamos o tamanho da estrutura.

A nanotecnologia está presente em produtos muito diversos. Ciência e tecnologia continuam avançando na fabricação de micro/nano dispositivos e sistemas com possibilidade de aplicação em várias áreas da indústria, comércio e biomedicina. Exemplos que podem ser citados são protetores solares, onde muitos contêm nanopartículas de óxido de zinco ou de óxido de titânio, dispositivos MEMS ( Micro Electro Mechanical Systems), uma grande variedade de sensores, entre outros.

A nanotecnologia apresenta um enorme potencial para revolucionar o desenvolvimento de novos produtos e, conseqüentemente, causar uma mudança determinante nos processos produtivos em relação à forma como são executados atualmente.

## 2.2) A estrutura *Perovskita*

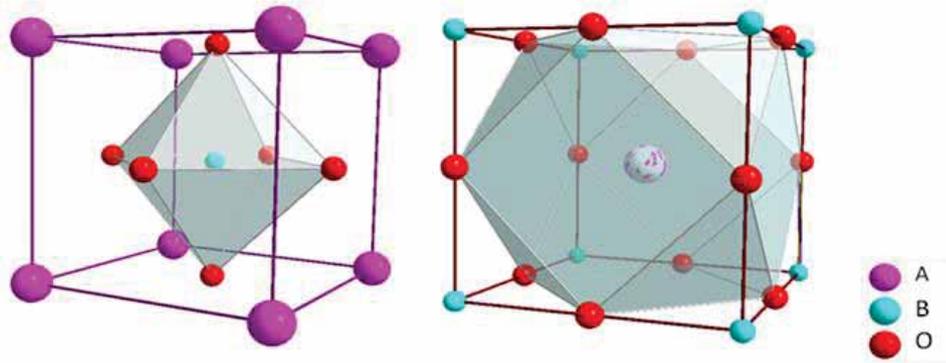
De acordo com dados históricos, foi no século XVIII e XIX em que houve o grande avanço das sociedades científicas e também dos mineralogistas. Gustav Rose (1798-1873) em 1839 descobriu um tipo de mineral específico e o nomeou *perovskita*, os quais eram amostras retiradas dos Montes Urais, na Rússia. O nome desta classe de minerais foi dado em forma de homenagem, em referência ao famoso mineralogista *Count Lev Aleksevich von Perovski* (1792-1856), secretário do interior russo em 1842 (LUCENA, 2004). Estes minerais eram constituídos, principalmente, de titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), relativamente raro na crosta terrestre.

Posteriormente, com os avanços científicos e tecnológicos no século XX, verificou-se que a estrutura CT era comum para um grande número de materiais e, portanto, foi criada uma nova classe de estruturas, a classe das *perovskitas*.

Os materiais cerâmicos possuem estruturas do tipo  $A_mB_nX_p$ , onde A e B são cátions e X um ânion, e  $m$ ,  $n$  e  $p$  são os índices estequiométricos. Podemos considerar a classe das *perovskitas* como um caso especial que possui uma estrutura do tipo  $\text{ABX}_3$ . Esta estrutura apresenta um empacotamento atômico, em relação ao ânion, do tipo CFC (cúbica de face centrada), onde os átomos do cátion A estão localizados nos vértices da célula unitária, os do ânion X estão em cada face da mesma célula e, finalmente, os do cátion B, geralmente menores, estão localizados no centro da estrutura.

As *perovskitas*, em sua grande maioria, são óxidos e estes, por sua vez, são basicamente de dois tipos: óxidos ternários do tipo  $\text{ABO}_3$  e óxidos complexos do tipo  $\text{A}(\text{B}'_x\text{B}''_y)\text{O}_3$ , onde B' e B'' são dois elementos diferentes e em diferentes estados de oxidação com  $x + y = 1$ . Além destes, existem também as fases deficientes de oxigênio e de cátions (óxidos não estequiométricos). A luminescência depende fortemente da escolha dos cátions A e B [24]. Alguns exemplos desta classe são:  $\text{BaTiO}_3$  (BT),  $\text{CaTiO}_3$  (CT),  $\text{BaCaTiO}_3$  (BCT),  $\text{CaSrZrO}_3$  (SZO).

A Figura 1 representa a estrutura cristalina perovskita para o óxido  $\text{ABX}_3$ .



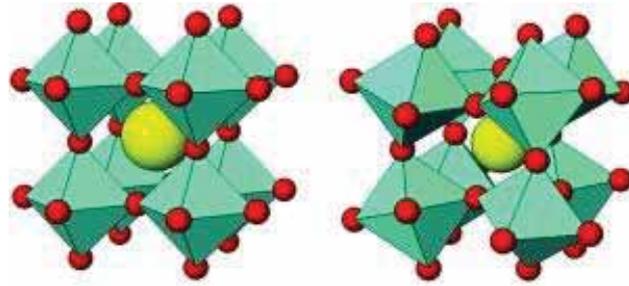
**Figura 1** – Esquema espacial da estrutura cristalina *perovskita* ( $ABO_3$ ). À esquerda, o *cluster*  $BO_6$  (octaédrico), e à direita o *cluster*  $AO_{12}$  (cubo-octaédrico) (SOUZA,2011).

O íon  $A$ , da estrutura  $ABO_3$ , por exemplo, pode ser um íon terra-rara, metal alcalino, alcalino terroso ou muitos outros íons grandes como  $Pb^{2+}$  e  $Bi^{3+}$ . Os íons  $B$  podem ser metais de transição 3d, 4d e 5d, os quais ocupam sítios octaédricos. As estruturas *perovskitas* podem sofrer distorções devido às diferenças nos tamanhos dos raios iônicos, provocando deformação na rede que variam da simetria cúbica para ortorrômbica ou romboédrica. São justamente estas deformações as responsáveis pelas diversas propriedades apresentadas pelos materiais com estrutura *perovskita*. Em geral, a estrutura *perovskita* é formada se o fator de tolerância,  $t$ , estiver entre 0,8 – 1,0, que pode ser expresso pela equação (1) (SOUZA,2011).

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(r_a + r_o)}{r_b + r_o} \quad (1)$$

onde  $r_a$  é o raio iônico de  $A$ ,  $r_b$  o de  $B$  e  $r_o$  o raio do íon oxigênio.

A estrutura *perovskita* cúbica ideal acontece para fatores de tolerância iguais à unidade. Para raios iônicos que divergem do ideal, o fator de tolerância  $t$  torna-se diferente da unidade, ocorrendo comumente distorções para a estrutura romboédrica ou para ortorrômbica. Se  $t$  tem um valor próximo da unidade, pode haver uma leve distorção para a estrutura romboédrica devido a uma rotação do octaedro  $BO_6$ , enquanto para valores mais afastados da unidade surge uma estrutura ortorrômbica como representado na Figura 2 (JUNQUEIRA, 2004).



**Figura 2**– Comparação entre uma estrutura do tipo *perovskita* cúbica ideal ( $t = 1$ ) e com defeitos locais ( $t \neq 1$ ). As estruturas em azul claro representam os *clusters* octaédricos ( $\text{BO}_6$  ou  $\text{BX}_6$ ).

## 2.3) Titanatos

### 2.3.1) Titanato de Bário ( $\text{BaTiO}_3$ )

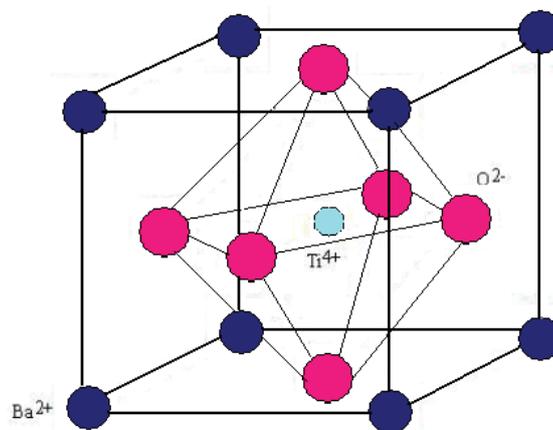
O BT é um material bastante estudado e muito explorado nos últimos anos. Por volta de 70 anos foi publicada uma patente que apresentava resultados de propriedades peculiares deste material (WAINER, 1971). As propriedades de ferroeletricidade e piezoeletricidade do titanato de bário foram relatadas em 1947 por ROBERTS e MATHIAS.

Por possuir uma constante dielétrica elevada, o titanato de bário se tornou um dos materiais ferroelétricos mais estudados, tendo como principais aplicações o emprego na fabricação de capacitores, transdutores, dispositivos eletro-ópticos, termistores de coeficientes positivos de temperatura, baixa densidade óptica de armazenamento de dados, dispositivos pizeoelétricos e semi-condutores (WOO-SEOK, 1998).

Este material tem várias modificações cristalográficas com muitas transições de fase (PANIGRAHI, 2010). BT existe em uma fase ferroelétrica tetragonal, com baixa constante dielétrica em temperatura ambiente, e sofre uma transição de fase em aproximadamente  $120^\circ\text{C}$ , com sua estrutura tornando-se cúbica. Tem sido discutidos na literatura, resultados interessantes sobre transformações de estrutura cristalina de tetragonal para cúbica em nanopartículas de BT em temperatura ambiente, à medida que o tamanho dos cristais diminui.

Pós com nanopartículas que contém BT tem um sistema muito atrativo para desenvolver novos dispositivos cerâmicos, com propriedades físicas dependentes do tamanho da partícula. Por estas razões, também é importante estudar a nucleação de grãos, importante para definir e controlar o tamanho de partícula (PANIGRAHI, 2010).

As estruturas cúbica e tetragonal são as mais estudadas. A seguir é representada a estrutura cúbica de uma *perovskita* BT.

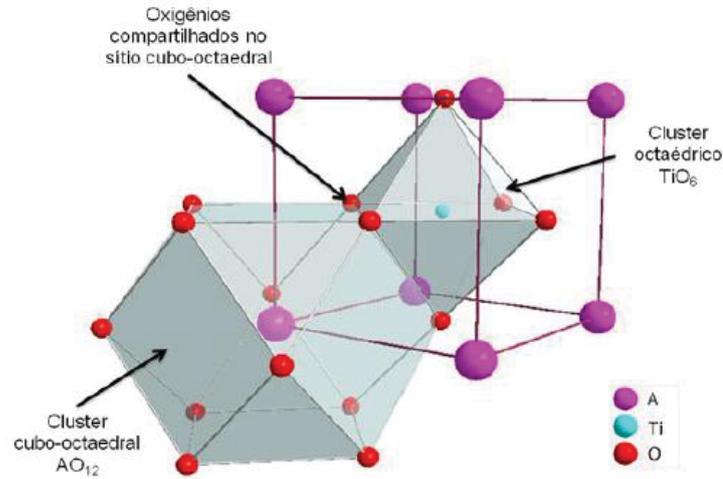


**Figura 3:** Representação da estrutura cúbica de uma *perovskita* BaTiO<sub>3</sub>.

Acima de 120 °C as vibrações da rede da estrutura BT promovem o deslocamento aleatório do íon Ti<sup>4+</sup> em torno de sua posição central não resultando em assimetria ou polarização observáveis. Este comportamento caracteriza a estrutura cúbica.

Quando os octaedros de oxigênio estão acoplados na rede cristalina, as células unitárias vizinhas também serão polarizadas, dando origem a uma estrutura contendo domínios. Os domínios são pequenos volumes do material cujos momentos de dipolo elétrico se alinham em uma mesma direção. Este fenômeno caracteriza a estrutura tetragonal, que é ferroelétrica (LEONEL, 2010).

Na figura 4 temos a representação de uma figura onde o Ti é coordenado por seis oxigênios, A representa um metal alcalino terroso e B o cátion metálico Ti.

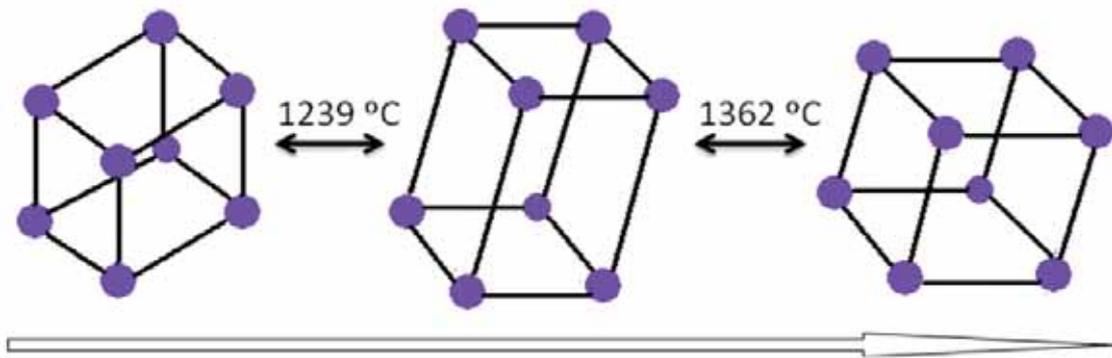


**Figura 4:** Compartilhamento entre os clusters octaédrico  $TiO_6$  e cubo octaédrico  $AO_{12}$  (SOUZA,2011).

### 2.3.2 Titanato de Cálcio ( $CaTiO_3$ )

Atualmente o  $CaTiO_3$  é um dos materiais mais estudados devido à importância da sua propriedade ferroelétrica. Este composto pode apresentar estrutura cúbica, monoclinica, tetragonal ou ortorrômbica, dependendo das condições de síntese empregada (MOREIRA, 2010).

A Figura 5 representa as transições estruturais que ocorrem com o aumento da temperatura. O titanato de cálcio,  $CaTiO_3$ , possui uma estrutura ortorrômbica à temperatura ambiente. Sofre transição de fase em 1239 °C para tetragonal e, em 1362 °C passa à fase cúbica (KENNEDY, 1999).



**Figura 5:** Representação das transições estruturais que ocorrem com a estrutura *perovskita* com o aumento da temperatura. Da esquerda para a direita temos as estruturas : ortorrômbica, tetragonal e cúbica.

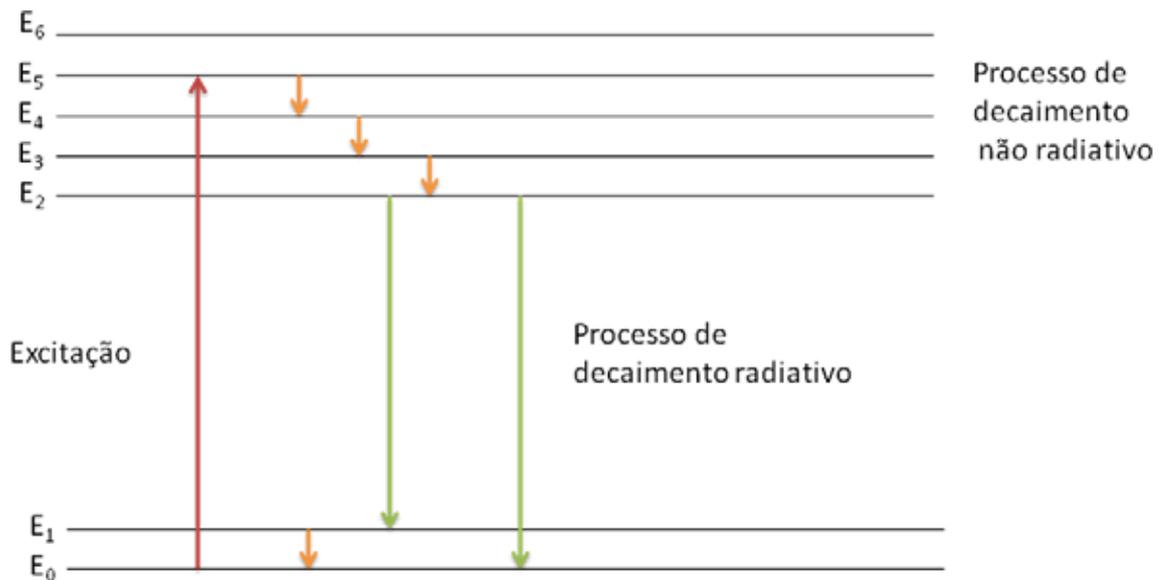
O desenvolvimento de materiais fotoluminescentes novos é muito atrativo para a tecnologia atual. A aplicação do CT tem sido muito estudada, pois a ordem e desordem na estrutura cristalina do material causa um aumento da fotoluminescência. Este material pode ser utilizado em sistemas de comunicação de rede sem fio, por exemplo (ZHENG, 2003).

#### 2.4) Luminescência: fatores que influenciam

Podemos dizer que luminescência é o processo conhecido em materiais capazes de absorver energia de uma radiação incidente e emití-la novamente (CAVALCANTE, 2007). A luminescência é classificada de acordo com os modos de excitação. A *fotoluminescência* ocorre devido à excitação por radiação eletromagnética (fluorescência e fosforescência); a *catodoluminescência* por feixe de elétrons de alta energia ou raios catódicos; a *eletroluminescência* por uma voltagem aplicada; a *triboluminescência* pela excitação mecânica; *quimiluminescência* pela energia proveniente de uma reação química e *termoluminescência*, que não se refere à excitação térmica, mas à estimulação térmica de emissão luminescente a qual foi excitada por outro meio (SOUZA, 2011). Em particular, dos inúmeros tipos de luminescência, a fotoluminescência é uma das mais estudadas. Esta

propriedade óptica é frequentemente verificada em materiais com características semicondutoras.

A figura 6 ilustra um esquema simples de excitação e emissão de um material sólido, com a representação esquemática dos níveis de energia.  $E_0$  é o estado fundamental e de  $E_1$  a  $E_5$ , estão representados os estados excitados. Em baixas temperaturas, na ausência de uma energia de excitação, só o nível  $E_0$  é ocupado. Após a excitação, elétrons podem ser ativados para o nível de energia  $E_5$ . Os intervalos de energia entre os níveis adjacentes de  $E_2$  ao  $E_5$  são pequenos, enquanto que o intervalo entre  $E_2$  e  $E_1$  é grande. Se o intervalo entre um nível excitado e o mais próximo adjacente é pequeno, o material excitado tende a apresentar um decaimento não radiativo pela emissão de fônon, liberando energia na forma de calor. A radiação eletromagnética, que é resultante de um decaimento radiativo de um nível eletrônico superior para o estado fundamental, pela emissão de um fóton, só ocorre quando o intervalo para o nível de energia adjacente mais baixo está acima de um valor crítico. Quando o elétron é excitado para o nível de energia  $E_5$ , este perde energia até atingir o nível  $E_2$ . Como o intervalo de energia entre os níveis  $E_2$  e  $E_1$  está acima do valor crítico, então o material decai radiativamente do nível de energia  $E_2$ , emitindo um fóton, alcançando o nível  $E_1$  ou  $E_0$ . Se o material decai radiativamente para o nível  $E_1$ , este então, decai não radiativamente por intermédio do pequeno intervalo para o estado fundamental (LUCENA, 2004).



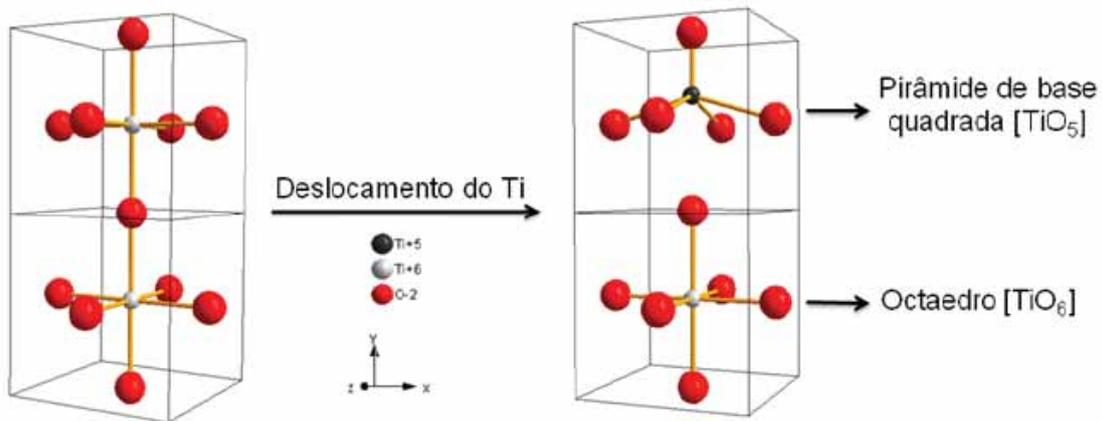
**Figura 6** : Processo de excitação e emissão para um material hipotético.

Muitos estudos têm sido direcionados às propriedades luminescentes dos materiais, pois há uma vasta área de aplicações tecnológicas, como por exemplo para sensores de radiação ultravioleta, LEDs ( Light Emitting Diodes), LASERs em diversas frequências na região da luz visível (BERGH, 2001).

Para os materiais semicondutores, a luminescência está relacionada à transição de elétrons entre a banda de valência e a banda de condução separada por um *gap* de energia proibida. Quando esta energia é absorvida pelo elétron da banda de valência (BV) do semicondutor ele passa a um estado excitado migrando para a banda de condução (BC) promovendo buracos (níveis não preenchidos) na BV. A emissão de energia eletromagnética ocorre devido à recombinação do par elétron-buraco (ROSA, 2007).

A propriedade fotoluminescente está diretamente relacionada à composição química do material. Os componentes químicos podem gerar níveis intermediários de energia entre a banda de condução e a banda de valência e provocar uma não uniformidade na estrutura eletrônica do material. Estados intermediários no *band gap* surgem desta não uniformidade (LEITE, 2003).

No caso dos titanatos, além das impurezas, a estrutura de bandas também pode sofrer alterações devido à localização não centrossimétrica do átomo de Ti na rede. Neste caso, o deslocamento do Ti pode provocar a coexistência de dois tipos de *cluster*: uma pirâmide de base quadrada com o íon Ti em coordenação com cinco oxigênios [TiO<sub>5</sub>] e outro octaédrico [TiO<sub>6</sub>] em coordenação com seis oxigênios esquematizado pela Figura 7 (LONGO, 2004). A coexistência destes dois tipos de *clusters* provoca um desequilíbrio de carga na rede, favorecendo o aprisionamento de elétrons e buracos em estados intermediários ao *band gap*. A recombinação dos pares elétron- buraco ocorre num decaimento radiativo com a emissão de um fóton com energia igual à diferença de energia entre os estados envolvidos (SOUZA, 2011).



**Figura 7:** Representação da localização não centrossimétrica do íon Ti: coexistência dos *clusters* [TiO<sub>5</sub>] e [TiO<sub>6</sub>] [22].

## 2.5) Hidrotermalização assistida por micro-ondas como método de síntese do Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>

A hidrotermalização assistida por micro-ondas vem sendo utilizada para produzir uma grande variedade de materiais cerâmicos (KEYSON, 2006), dentre eles, o material aqui estudado.

É definido como método hidrotérmico qualquer reação química heterogênea na presença de um solvente (aquoso) acima da temperatura ambiente e a uma pressão maior que 1 atm, em um sistema fechado (BYRAPA, 2001).

O processo de hidrotermalização assistida por micro-ondas surgiu como um método alternativo para que haja uma maior homogeneidade e uniformidade no tamanho de partículas em baixas temperaturas (TRANQUILIN, 2009). Os principais pontos positivos deste tipo de síntese são as temperaturas mais brandas que são alcançadas no processo (de 120°C a 200°C) e a homogeneidade do produto final. Entretanto, a hidrotermalização convencional geralmente é um processo lento, que dura de 12 a 72 horas. Neste método de processamento, são usados equipamentos simples com menor consumo de energia elétrica. Contudo, os tempos de síntese podem chegar a uma semana (SOUZA, 2011).

Um dos aspectos primordiais no método de hidrotermalização assistido por micro-ondas é a capacidade do composto (solvente ou reagente) absorver a energia da radiação de micro-ondas e convertê-la em calor. De maneira geral, este efeito decorre do acoplamento direto das moléculas do solvente com o campo eletromagnético na região das microondas de 2,45 GHz. Portanto, a irradiação por micro-ondas induz a uma rotação molecular decorrente do alinhamento de dipolo do solvente (polar) com o campo eletromagnético oscilante externo (FERRER, 2011).

A energia eletromagnética das micro-ondas atua na faixa de frequência de 0,3 a 300 GHz (correspondentes aos comprimentos de onda de 1 mm a 1 m). O comprimento de onda comum de operação para os fornos micro-ondas doméstico é de 12,2 cm o qual corresponde à frequência de 2,45 GHz (ZHU, 2011).

O aquecimento por micro-ondas apresenta várias vantagens sobre o aquecimento convencional para síntese química: (1) alta taxa de aquecimento e assim aumento da taxa de reação; (2) contato não direto entre a fonte de aquecimento e os reagentes; (3) excelente controle dos parâmetros de reação; (4) aquecimento seletivo, se a mistura de reação contém compostos com diferentes propriedades de absorção de microondas; (5) altos campos; (6) melhor seletividade devido ao campo de reação reduzido; (7) melhora na reprodutibilidade e (8) automatização e alto rendimento da síntese (SOUZA, 2011).

Apesar de certos fenômenos associados com a radiação de micro-ondas terem sido teoricamente e/ou experimentalmente explicados, ainda há vários que não foram plenamente esclarecidos, especialmente aqueles associados ao crescimento de cristais. Porém, independente da natureza do efeito das micro-ondas (térmico ou não-térmico), apenas pode-se dizer que estas podem promover modificações na morfologia das partículas ou induzir um crescimento preferencial em certos materiais (SAZANCOSI, 2011).

### 3) Procedimentos experimentais:

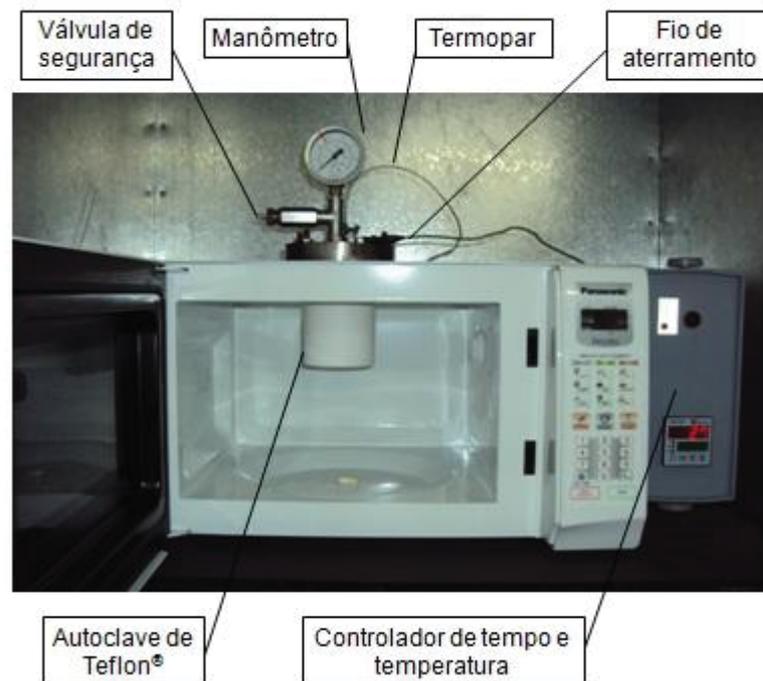
O composto  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  foi preparado nas concentrações de ( $x = 0,10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90$  e  $100\%$ ) para  $0,01$  mol dos compostos. A Tabela 1 ilustra os precursores utilizados na síntese. A fonte de titânio utilizada neste trabalho foi o tetraisopropanalato de titânio e cloretos foram utilizados como fontes de Ca e Ba. Como agente mineralizador foi utilizado o KOH que atua como co-precipitador dos hidróxidos durante a fase inicial da síntese.

**TABELA 1:** Precursores empregados na síntese do composto  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$

Precursor	Fórmula	Pureza (%)	Forma física	Fabricante
Cloreto de Bário	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	99	Sólido (pó)	Synth
Cloreto de Cálcio	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	99	Sólido (pó)	Synth
Tetraisopropanalato de titânio	$C_{12}H_{28}TiO_4$	97	Líquido	Aldrich
Hidróxido de potássio	KOH	85	Sólido (pastilhas)	Cinética

A síntese dos pós cerâmicos foi realizada pelo método de hidrotermalização assistida por micro-ondas e foi preparada na seguinte ordem: primeiramente foram pesadas numa balança analítica as massas de cloretos equivalentes a  $0,01$  mol de (Ba+Ca). Após isto foi

colocado 20 ml água deionizada em temperatura ambiente, no interior de um copo de Teflon<sup>®</sup>, o qual permaneceu em constante agitação recebendo um fluxo de gás nitrogênio procurando minimizar a carbonatação da amostra. Após aproximadamente 5 minutos foram acrescentados os cloretos precursores e, rapidamente, adicionado à solução, ainda sob constante agitação, o tetraisopropanalato de titânio ( $C_{12}H_{28}TiO_4$ ) e 50 ml de KOH, preparados previamente pela dissolução de pastilhas em água deionizada. A solução ficou por aproximadamente 3 minutos sob agitação e depois completado com água deionizada até aproximadamente 100 ml de solução total. Posteriormente, o recipiente de Teflon<sup>®</sup> foi colocado no interior da célula reacional, hermeticamente fechada e levada ao forno de micro-ondas comercial adaptado. Este equipamento foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa do LIEC/UFSCar, São Carlos – SP e é composto por um termopar, uma junta de vedação de silicone, parafusos para fixação, válvula de segurança e um controlador de temperatura, mostrado na Figura 8.



**Figura 8:** Forno de micro-ondas adaptado para a síntese de materias cerâmicos.

A taxa de aquecimento utilizada durante a síntese foi de 140°C/min para atingir um patamar de 140°C. O tempo de permanência utilizado foi de 40 minutos em todas as amostras. Durante o processo, a pressão máxima registrada foi de 4 bar.

Após o tempo de 40 minutos, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente para abertura do recipiente. Como resultado da síntese, foi obtido um pó cerâmico branco com um sobrenadante incolor, o qual foi descartado. Posteriormente, o precipitado foi colocado em um bécker com água deionizada e após cada precipitação a água foi trocada até que o pH da solução estivesse neutralizado (pH~7). O composto obtido foi então mantido em estufa para secar, por 12 horas à 110 °C. Depois de seco, os pós foram desaglomerados usando um almofariz de ágata, e então armazenados em tubos plásticos para posteriores caracterizações.

Para a purificação das amostras BCT70, BCT80 e BCT90 com ácido acético, após de sintetizadas e secas, as amostras foram imersas em 100 ml de água deionizada sob constante agitação e foram acrescentados gotas de ácido acético até que não houvesse mais a liberação de gases. Feito isto, as amostras foram lavadas com água deionizada novamente até que o pH estivesse neutralizado, e então o composto passou pelo mesmo processo de secagem e armazenamento para as novas caracterizações.

## **4) Caracterizações**

### **4.1) Difração de Raios X**

A difratometria de raios X (DRX) é utilizada para estudar as estruturas cristalinas dos materiais, onde o método de difração mede diretamente a distância entre planos paralelos de pontos de reticulado cristalino. O método de difração também permite calcular os ângulos entre os planos do reticulado. Estes são usados para determinar os ângulos interaxiais de um cristal. Um material pode exibir diferentes graus de organização estrutural, ou seja, pode variar desde amorfo (desordenado) até um padrão periódico (cristalino). Com relação à ordem-desordem estrutural a longa distância, pesquisas científicas têm demonstrado que a técnica de DRX pode ser uma ferramenta muito útil para extrair este tipo de informação (SCZANCOSKI, 2011).

Com esta técnica é possível também acompanhar quando a estrutura cristalina de um material é alterada por uma transição de fase, através das substituições dos átomos. É possível extrair informações sobre sua estrutura atômica e molecular e com as variações da composição dos compostos cerâmicos *perovskitas* é possível acompanhar as mudanças estruturais decorrentes.

Neste trabalho, as medidas foram realizadas num equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. A varredura foi feita num intervalo  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ . As fases de cada composto foram indexadas usando as fichas cristalográficas JCPDS-ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data*) disponíveis no *software Crystallographica Search Match* versão 2.1.

Na figura 9 temos a representação de uma estrutura disposta em planos cristalinos cuja distância entre os planos é ( $d_{hkl}$ ). Na identificação das fases cristalinas o ângulo de incidência é sempre igual ao ângulo difratado no difratômetro e a interferência construtiva ocorre quando a diferença de caminho percorrido é igual a um número inteiro de comprimentos de onda  $\lambda$ .

Consideremos agora os raios X incidentes 1 e 2, como se indica na Figura 1 Para que estes raios estejam em fase, a distância adicional percorrida pelo raio 2, que é igual a  $(\overline{PQ} + \overline{QR})$ , tem de ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda, ou seja,

$$n\lambda = \overline{PQ} + \overline{QR} \quad (2)$$

Em que  $n$  é um número inteiro ( $n=1,2,3\dots$ ).

Tomando  $d_{hkl}$  como a hipotenusa do triângulo retângulo SPQ, pode-se usar trigonometria para relacionar  $d$  e  $\theta$  à distância  $(\overline{PQ} + \overline{QR})$ .

Como a distância  $\overline{PQ}$  é oposta à  $\theta$ , podemos descreve-la da seguinte forma:

$$\overline{PQ} = d_{hkl} \text{sen}\theta \quad (3)$$

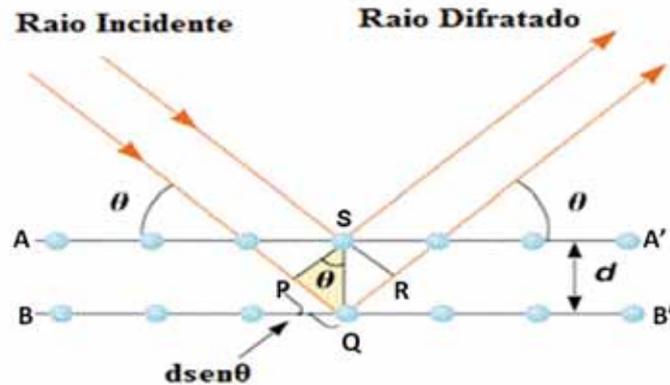
Como  $\overline{PQ} = \overline{QR}$ , a podemos descrever a equação acima como:

$$n\lambda = 2 \overline{PQ} \quad (4)$$

Substituindo a equação (3) em (4), temos:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (5)$$

A Equação (5) é a representação matemática da Lei de Bragg.



**Figura 9:** Difração de raios X em planos atômicos

#### 4.2) Espectroscopia micro-Raman

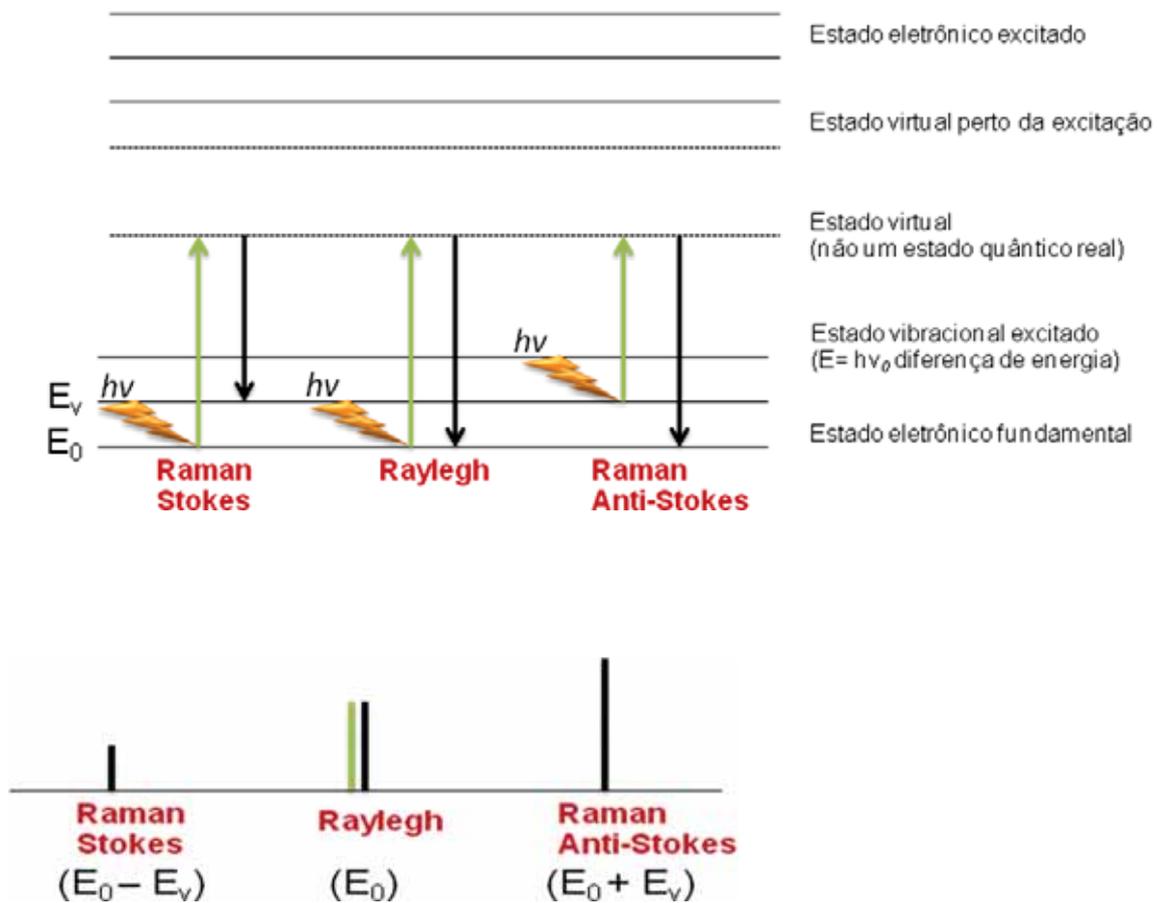
A espectroscopia Raman ocorre devido ao espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide em uma molécula. Cada material responde com um tipo de radiação monocromática.

No efeito Raman esta atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação. Há uma variação da polarizabilidade nas moléculas com a vibração.

A espectroscopia Raman utiliza luz espalhada para obter informações sobre vibrações moleculares que podem fornecer informações à respeito da estrutura, simetria, ambiente eletrônico e ligação das moléculas, permitindo-se assim analisar os compostos qualitativa e quantitativamente (SALA, 1996).

Nesta técnica, quando a radiação interage com a molécula, podem ocorrer dois tipos de espalhamento da luz, elástico e inelástico.

No espalhamento elástico não há alteração da frequência do fóton incidente sobre a molécula ao ser espalhado, assim, a energia e o comprimento de onda do fóton incidente e espalhado permanecem constantes. Por outro lado, quando os fótons são espalhados com uma frequência superior ou inferior à frequência incidente, o espalhamento é dito inelástico. Este efeito decorrente é denominado de efeito Raman. Neste fenômeno o fóton incidente pode ganhar ou perder certa quantidade de energia. Assim, três fenômenos podem ocorrer. A representação do fenômeno de espalhamento Raman é ilustrada na figura 10.



**Figura 10:** Mecanismo de espalhamento Raman

No espalhamento Raman Stokes a molécula sofre colisão com um fóton de energia  $E_0$ , passa por um estado intermediário, não necessariamente um estado estacionário e decai para um estado de energia vibracionalmente excitado  $E_v$ , assim o fóton dispersado tem uma energia menor que a incidente, descrita por  $E_0 - E_v$ . No espalhamento Rayleigh, o fóton interage com a molécula, porém o fóton volta para o mesmo estado energético inicial, portanto não há modificação na frequência, logo  $E = E_0$ . No espalhamento Raman Anti-Stokes, o fóton incidente encontra a molécula já no seu estado excitado, e após a interação o fóton é disperso para o estado fundamental. Com isso, a diferença de energia é cedida ao fóton, sendo espalhado com energia  $E_0 + E_v$  (SALA, 1996).

Neste trabalho foi utilizado um equipamento micro-Raman Renishaw modelo inVia equipado com um microscópio Leica, com uma objetiva de 50x com, aproximadamente,  $1\mu\text{m}^2$  de resolução espacial e um detector CCD. Os espectros foram varridos entre 100 e  $1300\text{ cm}^{-1}$  com 3 acumulações, usando um laser de He-Ne de comprimento de onda 633 nm.

### 4.3) Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)

A fotoluminescência é uma técnica muito importante para o estudo das propriedades ópticas de materiais semicondutores. Essa técnica, associada a outras técnicas de caracterização estrutural, permite uma avaliação do grau de ordem e desordem de curto alcance imposta ao sistema durante os processos de síntese. Isso é possível pelo fato da luminescência estar diretamente relacionada com o conjunto de estados de transições eletrônicas que é alterado pelos vários tipos de defeitos.

Para avaliar a fotoluminescência (FL) dos materiais foi utilizada uma luz coerente (laser) de comprimento de onda de 350,7 nm e potência de saída de 200 mW. A energia de excitação corresponde à de um laser de íons de Kriptônio (Cohenrent Innova).

Utilizou-se um monocromador Thermal Jarrel-Ash Monoscope 27 com uma célula fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um *lock-in* SR-530.

As amostras para este tipo de medição foram utilizadas na forma de pó e as medições foram realizadas em temperatura ambiente. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo- campus de São Carlos.

#### **4.4) Microscopia Eletrônica de Varredura**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), é uma técnica utilizada para análise microestrutural de materiais sólidos. Possui uma alta ampliação e resolução diferentemente do microscópio óptico. Não obstante, a diferença básica aparece nos seus sistemas de iluminação, enquanto o MEV utiliza um feixe de elétrons, o microscópio óptico utiliza luz visível proveniente de uma lâmpada (SOUSA, 2012).

Neste tipo de microscópio, os elétrons são acelerados por uma diferença de potencial de 1kV a 30 kV e guiado através de uma coluna com duas ou três lentes eletromagnéticas. Essas lentes obrigam o feixe de elétrons colimados a atingir a superfície da amostra, tendo a sua extremidade um diâmetro extremamente pequeno, de cerca de 5nm. Bobinas de varredura fazem o feixe varrer a superfície da amostra e os sinais emitidos a partir desta, atingem um detector. No circuito eletrônico do microscópio, os sinais são amplificados, sendo então utilizados para formar uma ou mais imagens (SOUSA, 2012).

Quando o feixe de elétrons interage com a superfície da amostra analisada, são emitidos vários tipos de radiação, tais como raios X característicos, fótons, elétrons secundários, elétrons retroespalhados, etc., que podem ser utilizados para outras análises.

#### **4.5) Espectroscopia de Absorbância do UV- Visível**

As medidas de absorbância de Ultra-violeta-Visível (UV-Vis) foram realizadas em temperatura ambiente por reflectância difusa, usando um espectrofotômetro Cary 5G Varian (UV-Vis NIR) e modo de reflexão total. O equipamento foi calibrado com dois padrões de reflectância Labsphere, SRS 94-010 (de cor branca, 99% de reflexão) e SRD 02-010 (de cor preta, 0,2% de reflexão). A região analisada foi de 800 a 200 nm com passo de 600 nm/min e

com troca de lâmpada (Visível- UltraVioleta) em 350 nm. As amostras em pó foram analisadas diretamente, sem a necessidade de compactação ou adição de aglutinantes.

Os espectros ópticos de UV-Vis foram interpretados segundo a metodologia de Wood e Tauc (WOOD & TAUC, 1972) que permite obter informações sobre o comportamento da estrutura de bandas eletrônicas de um sólido. Uma característica peculiar das curvas de absorção de UV-Vis, na região de menor energia, é a existência de um decaimento exponencial chamado de “cauda” de Urbach. O perfil deste decaimento basicamente reflete na densidade de estados de energia existentes na região proibida ou do *band gap*. Quanto menor for a inclinação da extrapolação linear realizada sobre esta cauda, mais desordenado está o material (DONG, 2011).

O *band gap* óptico ( $E_g$ ) de cada amostra, como mencionado anteriormente, foi obtido pelo método de Wood e Tauc (WOOD & TAUC, 1972). Nesse método, o valor de  $E_g$  está relacionado com a absorbância e a energia dos fótons e pode ser empregado no estudo de materiais cristalinos. A teoria da quantização de Energia, fundamentada por Planck, afirma que um único fóton de energia  $E$  (J ou eV) é determinada usando a equação:

$$E = hv = h \left( \frac{c}{\lambda} \right) \quad (6)$$

Em que  $\lambda$  é o comprimento de onda (m),  $h$  é a constante de Planck ( $h=6,6262 \times 10^{-34}$  J.s),  $v$  é a frequência ( $s^{-1}$ ),  $c$  é a velocidade da luz ( $c = 2,997 \times 10^8$  m/s).

O coeficiente de absorção foi calculado pelo modelo matemático de Kubelka-Munk[49] que relaciona os coeficientes de absorção ( $K$ ) e o espalhamento ( $S$ ) da luz por unidade de comprimento, com a reflectância ( $R_\infty$ ) da camada de um material totalmente opaco, de acordo com a equação (7).

$$\alpha = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2 R_\infty} \quad (7)$$

Para determinar o valor do *gap* óptico aplicou-se a equação (8), em que  $\alpha$  é multiplicado pela energia  $hv$ , tornando a absorbância um elemento quantizado.

$$(\alpha hv) = A (hv - E_g)^n \quad (8)$$

Onde  $\nu$  é a frequência de radiação (UV-Vis),  $A$  uma constante,  $E_g$  o valor do *gap* óptico e  $n$  indica o tipo de transição entre as bandas, podendo assumir valores de 1/2 (transição direta), 2 (transição indireta), 1/3 (transição direta proibida) ou 3 (transição indireta proibida).

Neste trabalho, o valor de  $n$  utilizado para o cálculo do *band gap* foi 2 (transição indireta).

#### 4.6) Ajuste dos espectros de Fotoluminescência

Muitas vezes recorremos a métodos numéricos ou ferramentas matemáticas, para fornecer dados significativos para explicar os fenômenos experimentalmente observados. Neste trabalho para compreender as modificações ocorridas nos espectros de FL dos materiais, foi utilizado o *software PeakFit*.

Este *software* foi utilizado para ajustar os espectros de FL dos pós cerâmicos. Ele simula o perfil experimental da curva de FL por intermédio de uma série de picos sobrepostos. A contribuição individual de cada uma destas componentes é avaliada por meio de suas respectivas intensidades. No caso dos espectros de FL dos compostos BCT, a função matemática que melhor se ajustou a banda de FL foi a função de Voigt que é definida pela deconvolução de uma função gaussiana e uma lorentziana, a qual é descrita por (NICCI, 2008):

$$y=y_0+A_v \frac{2\ln 2}{\pi^{3/2}} \frac{W_L}{W_G^2} \int \frac{e^{-t^2}}{\left(\sqrt{\ln 2} \frac{W_L}{W_G}\right)^2 + \left(\sqrt{4\ln 2} \frac{x-x_c}{W_G} - t\right)^2} dt \quad (9)$$

Onde  $y_0$  é a linha de base,  $A_v$  é a área da função de Voigt,  $w_G$  é a largura da função Gaussiana,  $w_L$  é a largura da função Lorentziana,  $x_c$  é o centro do pico,  $x$  é a frequência,  $t$  é um termo de integração.

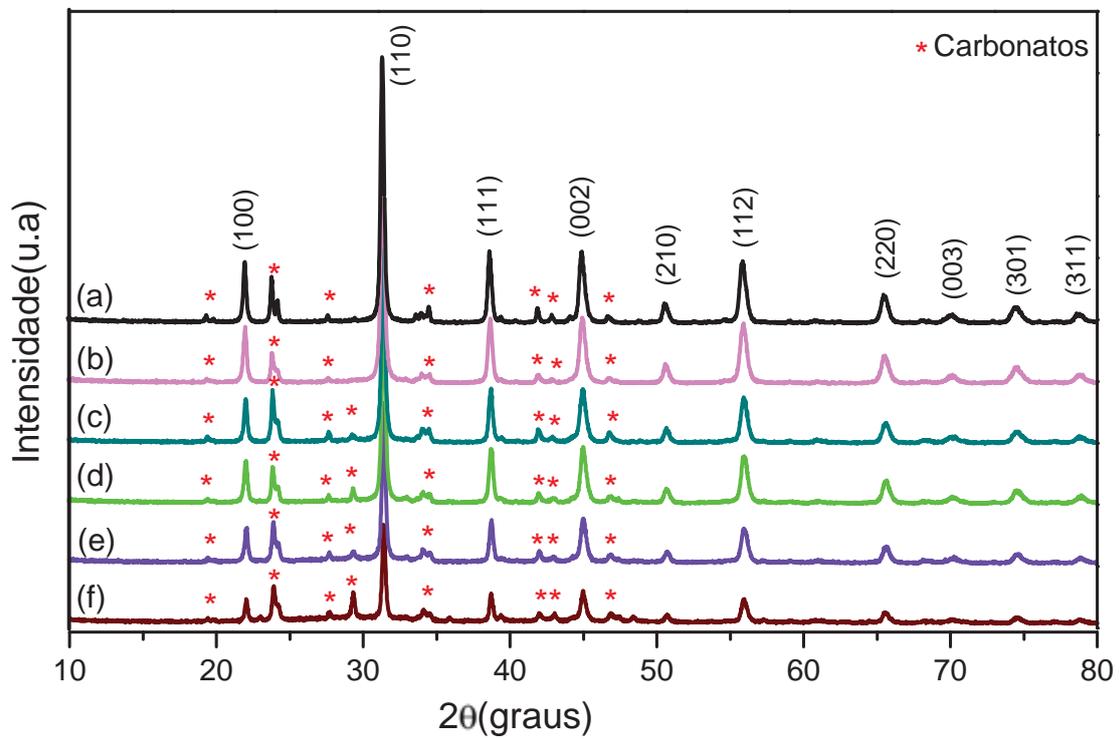
## 5) Resultados e discussão

As discussões dos resultados deste trabalho estão divididas de duas partes para melhor interpretação e compreensão. Na parte 1 serão tratados os dados provenientes das amostras  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  (BCT) com uma variação de x entre 0 e 50 % e na parte 2, as discussões serão em torno das amostras BCT com x variando entre 50 e 100 %.

### 5.1) Parte 1: $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ com x variando entre 0 e 50 %

#### 5.1.1) Identificação estrutural das fases

Na síntese de BCT pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, foram utilizadas baixas temperaturas e tempo relativamente curto. As fases e as estruturas dos cristais das amostras BCT sintetizadas foram examinadas pelos padrões de difração de raios X. A Figura 11 mostra os difratogramas das amostras  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  até  $x = 50$  da concentração de Ca. É observada a formação de duas fases: a fase BCT e carbonatos, mostrando que o nitrogênio borbulhado durante o processo de síntese foi insatisfatório para prevenir a formação desta fase secundária. Estes carbonatos podem ter sido formados pela própria reação do composto com o carbono atmosférico ou ainda, devido à presença do carbono pertencente no precursor de titânio ( $C_{12}H_{28}TiO_4$ ). Durante o processamento, este precursor libera moléculas de isopropanol, que por sua vez podem sofrer reações secundárias devido ao aquecimento por microondas no método hidrotérmico e originar as fases de carbonatos. A tabela 2 exhibe com detalhes as amostras, seus sistemas cristalinos e a identificação JCPDS das fases.



**Figura 11:** Difratoogramas de raios X do BCT. (a) BT, (b) BCT10, (c) BCT20, (d) BCT30, (e) BCT40, (f) BCT50.

**Tabela 2:** Padrões indexados para a identificação das fases das amostras  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ .

Concentração (x)	Amostra	Nomenclatura da fase identificada	Sistema cristalino	JCPDS
0	BT	Titanato de Bário	Tetragonal	74-1959
10	BCT10	Titanato de Bário e Cálcio	Tetragonal	81-1289
20	BCT20	Titanato de Bário e Cálcio	Tetragonal	81-1289
30	BCT30	Titanato de Bário e Cálcio	Tetragonal	81-1289
40	BCT40	Titanato de Bário e Cálcio	Tetragonal	81-1289
50	BCT50	Titanato de Bário e Cálcio	Tetragonal	81-1289

Na Figura 11, pode-se observar os padrões de DRX pode-se observar que além da formação das fases esperadas também houve a formação do carbonato de bário (Witherite, PDF 44-1487) em todas as amostras.

Para a amostra com a concentração  $x = 0$  (BT) foi observada a formação da fase  $BaTiO_3$  tetragonal (PDF 74-1959). A formação da fase tetragonal deste titanato é caracterizada pelo desdobramento do pico correspondente ao plano (200) da fase cúbica, próximo de  $2\theta = 45^\circ$  em um dubleto relacionado aos planos (200) e (002). Este desdobramento é quase imperceptível no difratograma desta amostra (Figura 13) devido à pequena diferença entre os parâmetros de rede da fase tetragonal. Entretanto, esta

tetragonalidade é confirmada pelos dados de espectroscopia Raman que serão discutidos adiante.

Nas amostras para  $x = 10$ ;  $x = 20$ ;  $x = 30$ ;  $x = 40$  e  $x = 50$  (Figura 13 (b), (c), (d), (e) e (f)), foram observadas a formação da fase BCT (PDF 81-1289) que manteve a estrutura tetragonal.

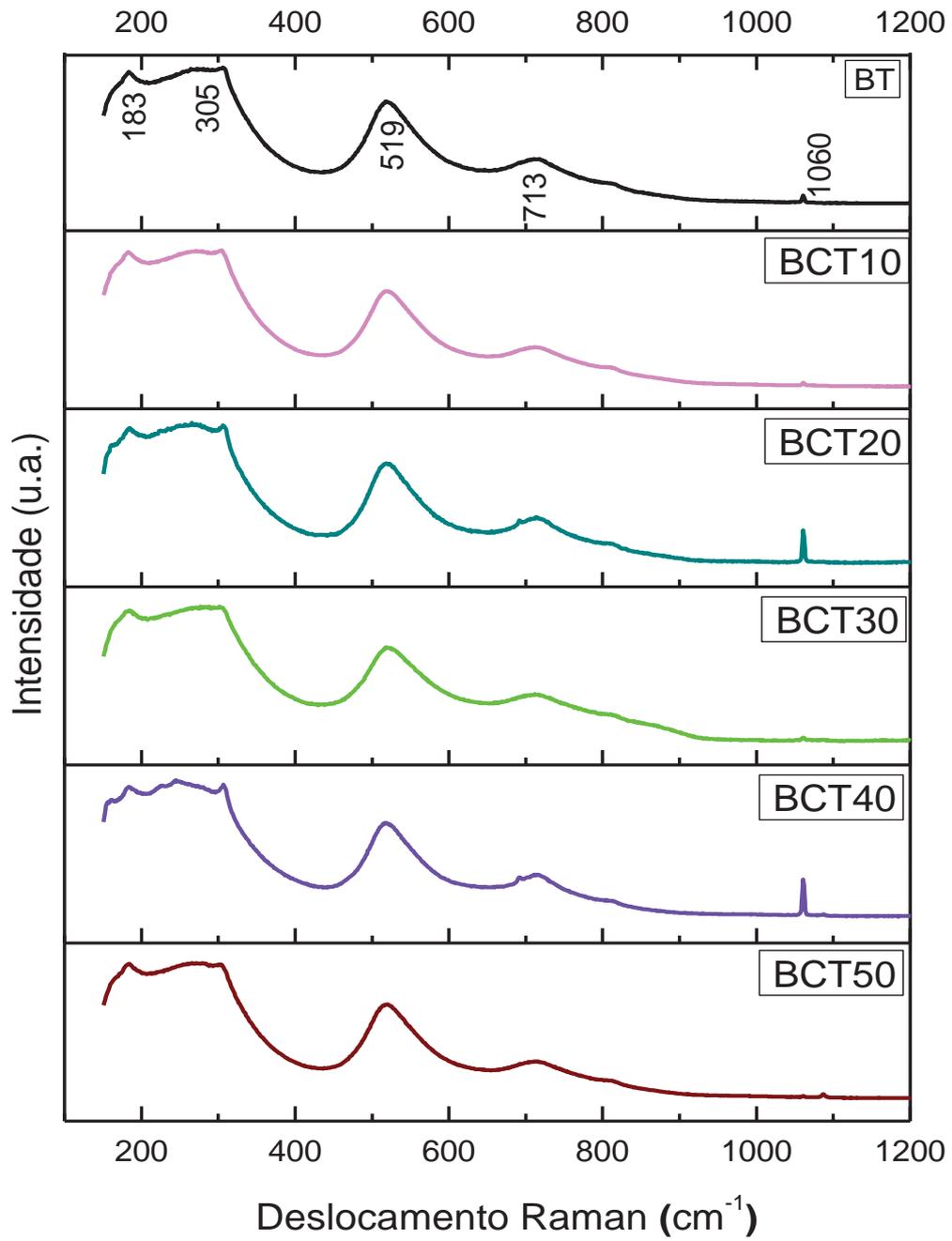
Um fator importante que pode ser observado são os picos de difração estreitos e bem definidos, o que caracteriza sólidos com ordenamento a longo alcance, evidente em todos os difratogramas.

### 5.1.2) Espectroscopia de espalhamento Micro-Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva que faz uso das frequências características de vibração dos átomos ou moléculas presentes no material. Para esta caracterização, é utilizada luz espalhada e dela obtêm-se informações sobre vibrações moleculares que podem fornecer informações à respeito de suas propriedades químicas e/ou estruturais, incluindo: composição, simetria, identificação estrutural, transições de fase, grau de cristalinidade e organização local, permitindo-se assim analisar os compostos qualitativa e quantitativamente (SALA, 1996; KEYSON, 2006). As amostras de BCT foram submetidas à caracterização por espectroscopia Micro - Raman.

A Figura 12 mostra os espectros de Micro - Raman das amostras BCT. Neles são observadas bandas que caracterizam modos vibracionais das fases formadas além de uma banda próximo a  $1060 \text{ cm}^{-1}$ , característica da presença de carbonatos, confirmando os dados de DRX (LONGO, 2010).

Os modos vibracionais para as amostras com  $x$  variando de  $x = 0$  até  $x = 50$  são bastante semelhantes.



**Figura 12:** Espectros micro-Raman das amostras  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ .

A banda próxima a  $183\text{ cm}^{-1}$  pode estar associada à presença de impurezas ou defeitos da rede e pode sofrer pequenos deslocamentos na posição para partículas com tamanhos de poucos nanômetros. A banda em  $305\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à sobreposição dos modos degenerados bidimensionais transversal e longitudinal ( $E(\text{TO}_3) + E(\text{LO}_2)$ ) e do modo unidimensional ( $B_1$ ) [50]. A banda em  $519\text{ cm}^{-1}$  corresponde aos modos transversais ativos, degenerado e não degenerado ( $E(\text{TO}_4) + A_1(\text{TO}_3)$ ) (SHIRATORI, 2007) e em  $713\text{ cm}^{-1}$ , ao acoplamento dos modos longitudinais, degenerado ( $E(\text{LO}_4)$ ) e não degenerado ( $A_1(\text{LO}_3)$ ), resultando num modo ativo  $E(\text{LO}_4) + A_1(\text{LO}_3)$  (MOREIRA, 2008). A presença do modo ativo Raman em  $305\text{ cm}^{-1}$  para o modo  $B_1$  indica uma assimetria do octaedro  $[\text{TiO}_6]$  característicos da estrutura *perovskita* destas amostras. Esta banda caracteriza a fase tetragonal da amostra  $\text{BaTiO}_3$  ( $x = 0$ ). Estas bandas, que se repetem para as amostras até  $x = 50$ , confirmam a estrutura tetragonal das fases BCT não observada nos dados de difração de raios X, mas confirmada pelas fichas do banco de dados para difração de pós (JCPDS). Este resultado mostra que a tetragonalidade é dominante nas fases formadas, mesmo com a substituição parcial do Ba por Ca na rede do  $\text{BaTiO}_3$ . Contudo, podemos concluir, a priori, que os pós têm grau de ordem estrutural a curto alcance.

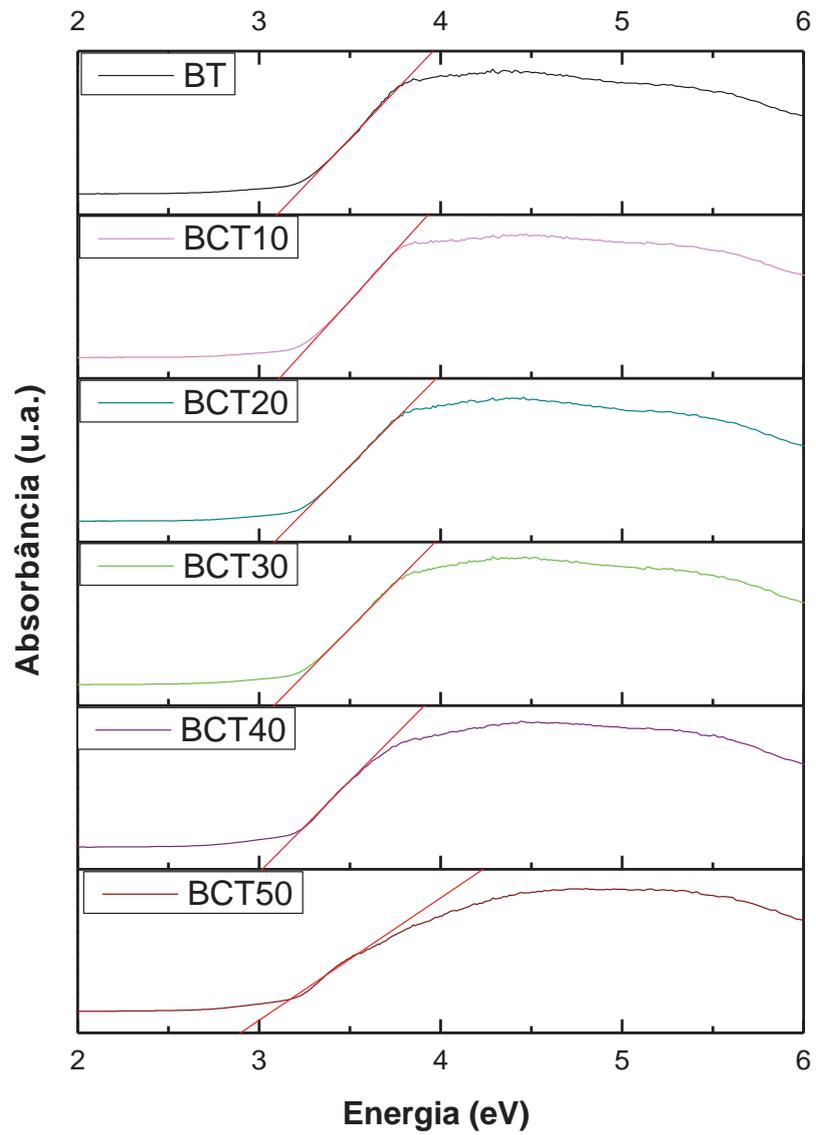
### 5.1.3) Espectroscopia de Absorção do UV-Visível

A absorção óptica da luz na região do UV-Visível foi avaliada para estimar o valor da energia do *band gap* nas amostras BCT nas suas diferentes concentrações.

Nos últimos anos, vários trabalhos publicados vincularam a origem dos estados energéticos intermediários à formação de defeitos estruturais nos sólidos, tais como: vacâncias de oxigênio, impurezas, tensões e deformações nas ligações entre os átomos. Estes estados podem se organizar em níveis rasos ou profundos dentro da região proibida, possibilitando inúmeras transições eletrônicas quando excitados por uma fonte de energia (por exemplo, fótons) (ORHAN, 2005; LONGO, 2007).

Os valores de *band gap* óptico foram estimados utilizando o método de Wood e Tauc.

A Figura 13 apresenta os espectros de UV-Vis. Todos os resultados calculados para a  $E_{gap}$  foram reunidos na Tabela 3.



**Figura 13:** Espectro de UV-Vis no modo Absorbância x Energia, das amostras BCT.

**Tabela 3:** Resultados de  $E_{gap}$  dos pós de BCT preparados com diferentes substituições.

Amostra	$E_{gap}$ (eV)
<b>BT</b>	3,10
<b>BCT10</b>	3,11
<b>BCT20</b>	3,08
<b>BCT30</b>	3,07
<b>BCT40</b>	2,99
<b>BCT50</b>	2,92



Alguns trabalhos publicados fazem uma análise da evolução da  $E_{gap}$  com a variação da temperatura como ocorre em [MARQUES, 2008](#) e [ANICETE, 2007](#). No caso deste estudo, este parâmetro foi avaliado mediante o uso de diferentes substituições, mantendo a temperatura de síntese constante.

A Figura 13 ilustra os espectros de absorção bem definido, contudo, todos apresentam uma cauda exponencial, (como mencionado na seção 4.5) na região de mais baixa absorção (energia). Este comportamento sugere a presença de estados localizados dentro do *band gap*, mesmo para as amostras sem substituição de cátions no sítio A da *perovskita*  $ATiO_3$ .

A substituição parcial do sítio A neste tipo de material pode favorecer ou inibir a formação de certos tipos de defeitos estruturais (vacâncias de oxigênio, tensões e deformações nas ligações entre os átomos, maclas, discordâncias) que conseqüentemente, terão efeito direto no comportamento das propriedades ópticas do material. A absorção na região do UV-Vis é uma ferramenta útil para investigar o grau ordem-desordem local em materiais, mas não indica a desordem estrutural a qual os estados localizados estão associados.

A partir das observações dos valores de energia do *band gap* através do método de Wood e Tauc que podem ser observados na Tabela 3, podemos dizer que conforme

aumentamos a substituição de Ca a energia de *band gap* do material diminui. Com isso, pressupõe-se que o aumento da concentração de Ca induz nos nanocristais uma desordem estrutural, e com isso podemos dizer que há um aumento na quantidades de estados intermediários na região do *band gap*.

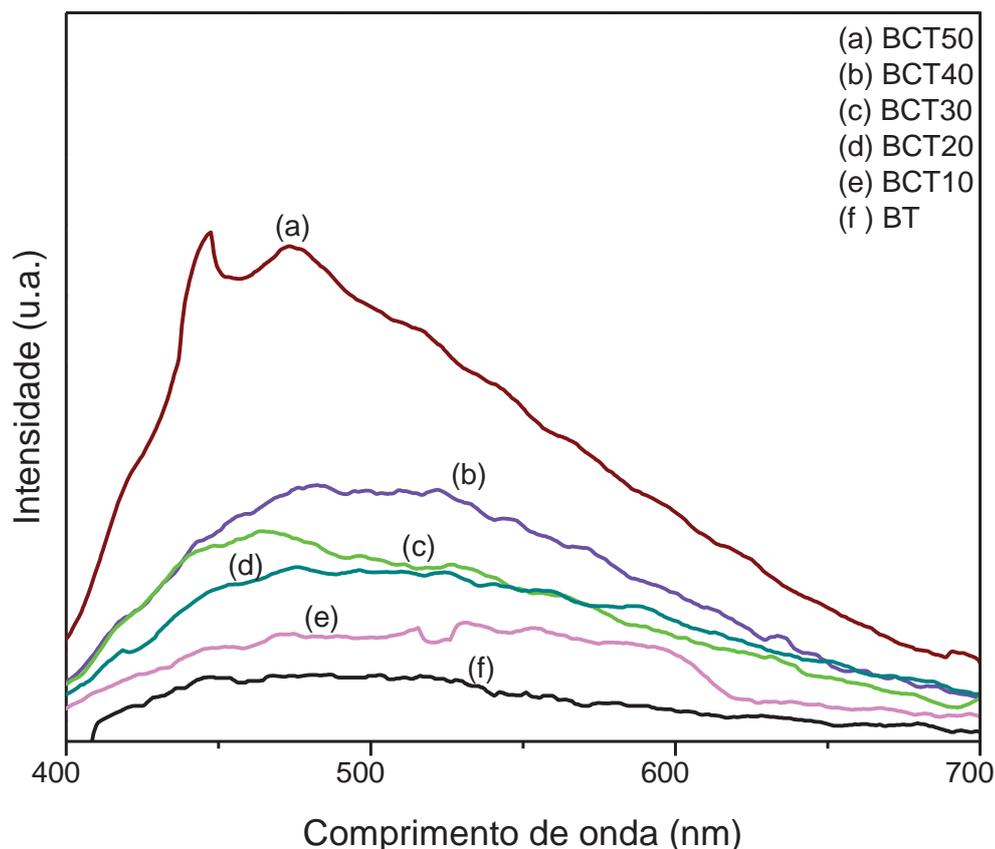
#### 5.1.4) Fotoluminescência (FL)

Como foi descrito na seção 4.3, a técnica espectroscópica de FL, associada à outras técnicas de caracterização estrutural, permite uma avaliação do grau de ordem e desordem local dos compostos, titanatos de bário e cálcio. Isso é possível pelo fato da luminescência estar diretamente relacionada ao conjunto de estados de transições eletrônicas que é alterado pelos vários tipos de defeitos.

As pequenas variações nos valores de energia do *gap* óptico com o aumento da concentração do cátion x, como observados nos espectros da Figura 17 são atribuídas a maneira como os estados intermediários estão distribuídos dentro do *band gap* e ao efeito das dimensões do confinamento quântico (SOUZA, 2011).

A quebra de simetria local entre os clusters, provocada por distorções, vacâncias ou defeitos intersticiais, causam modificações nos níveis de transições eletrônicas (LONGO, 2007). Este fenômeno pode causar a origem dos estados intermediários de energia dentro do *band gap*, comumente chamados de elétrons-buracos rasos e profundos. Os elétrons-buracos rasos (localizados próximos a BV ou BC) estão associados à emissão mais energéticas e os buracos profundos (situados mais distantes da BV ou BC) são considerados centros de emissão responsáveis pela FL nas regiões menos energéticas do espectro eletromagnético visível, pois permite que haja transições menos energéticas de decaimento.

Na Figura 14 encontram-se os espectros de FL das amostras BCT com substituições variando de 0 até 50 % de Ca no Ba.

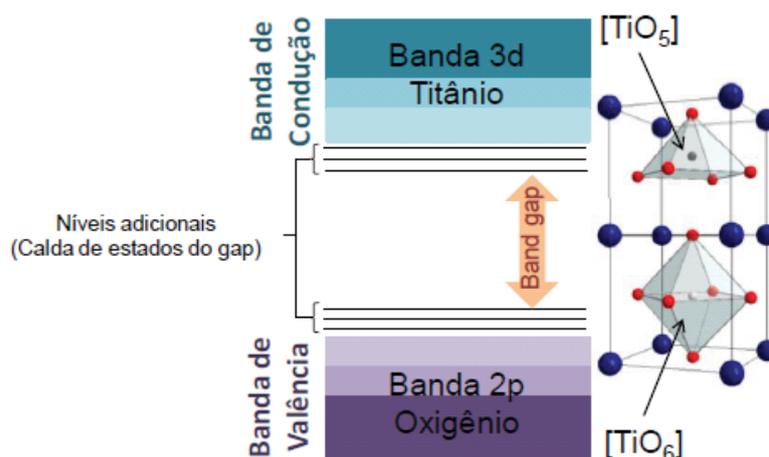


**Figura 14:** Espectro de fotoluminescência das amostras BCT.

Observando o espectro de fotoluminescência (Figura 18) vemos que conforme aumentamos a substituição parcial do bário, a intensidade da emissão fotoluminescente aumenta. Isto pode estar relacionado ao fato de que ao ser adicionado bário, o número de defeitos estruturais é aumentado de modo que a FL, neste caso, também aumenta. A referência (LONGO, 2010) nos apresenta que um deslocamento do modificador de rede promove um aumento na desordem local quando comparado com o deslocamento do formador de rede (Ti). A maior desordem ocorre quando o formador e o modificador de rede são deslocados, com isso ocorre uma quebra de degenerescência nas bandas de energia do material, originando os estados intermediários. Portanto, os estados intermediários são gerados devido à redistribuição da densidade de cargas ao redor dos átomos que constituem o reticulado cristalino.

Com base em alguns estudos, há evidências que os carbonatos não são fotoluminescentes à temperatura ambiente e não interferem na emissão da matriz (MOREIRA, 2010). Por outro lado, acreditamos que estes compostos, acabam interferindo indiretamente na intensidade FL de um material, contribuindo pela formação de defeitos na interface ou defeitos na rede.

Segundo a literatura, a ordem-desordem estrutural está fundamentada na localização centrossimétrica do átomo de Ti, que, quando se desloca pode causar a coexistência de dois tipos de *cluster*. Assim como mencionado na seção 2.5 estes dois tipos de *clusters* podem existir quando um átomo de titânio está coordenado por seis oxigênios [TiO<sub>6</sub>], formando um octaedro ou quando ele é coordenado por cinco oxigênios formando uma pirâmide de base quadrangular [TiO<sub>5</sub>], como ilustrado na Figura 15.



**Figura 15:** Diagrama esquemático dos níveis adicionais ao *band gap* oriundos do deslocamento do Ti na formação dos clusters [TiO<sub>5</sub>]- [TiO<sub>6</sub>] (SOUZA, 2011).

A existência destes dois tipos de *cluster* é evidenciada pelos modos ativos dos espectros Raman (banda próximo a 183 cm<sup>-1</sup>), que indicam distorção de simetria local associada à presença de impurezas ou vacâncias de oxigênio, muito comuns em *perovskitas* (SOUZA, 2011).

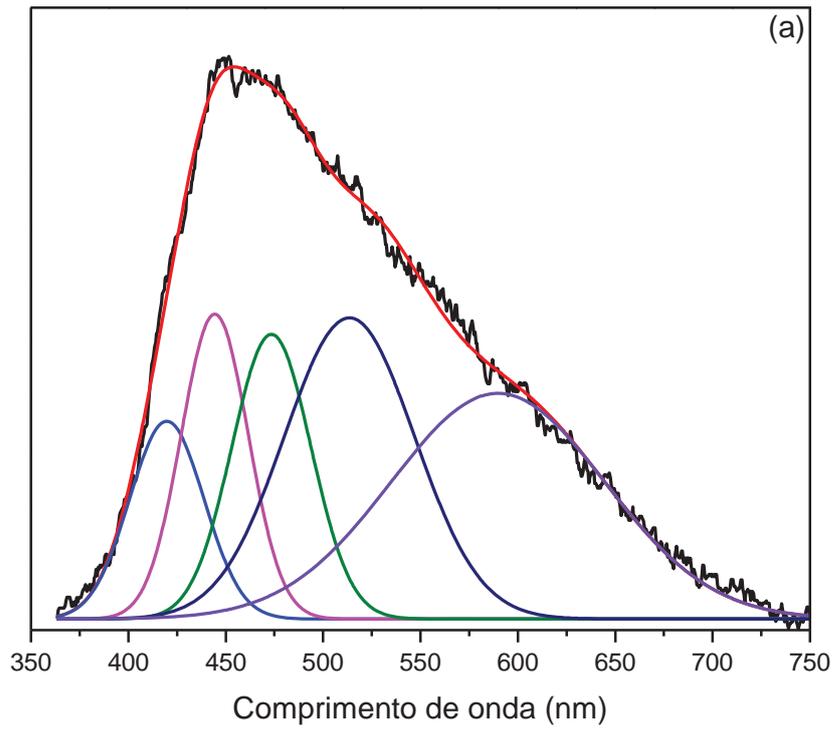
Existe também outro tipo de defeito, no qual o *cluster* é somente distorcido (*tilt*) sem mudança de coordenação (MOREIRA, 2008; LONGO, 2004). Quando há substituições entre

os modificadores de rede Ca por Ba, ocorrem pequenas distorções na rede do cristal devido à diferença de densidade eletrônica dos átomos, podendo, portanto, contribuir para o deslocamento do Ti e provocar a quebra de ligação covalente Ti-O (Figura 21) ou a distorção do octaedro [TiO<sub>6</sub>].

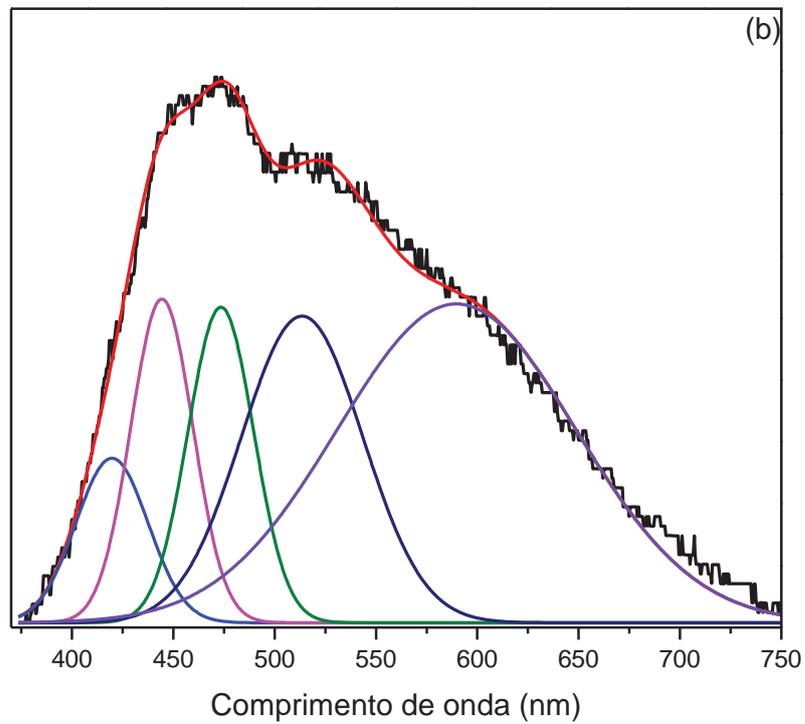
No espectro de FL obtidos em temperatura ambiente, para amostras com carbonatos, os espectros apresentam máximos em torno de 500 nm (b), (d), (e) e (f), enquanto que em (a) e (c) os máximos estão em torno de 450 nm. Para estudar este deslocamento, foi feita a deconvolução dos espectros FL de todas as amostras.

Para a deconvolução dos espectros, o *software* PeakFit, simulou o perfil experimental da curva de FL por intermédio de picos sobrepostos. A contribuição individual de cada uma destas componentes é avaliada por meio de suas respectivas intensidades. A Figura 16 ilustra as deconvoluções das curvas dos espectros de FL das amostras BCT até 50% de Ca.

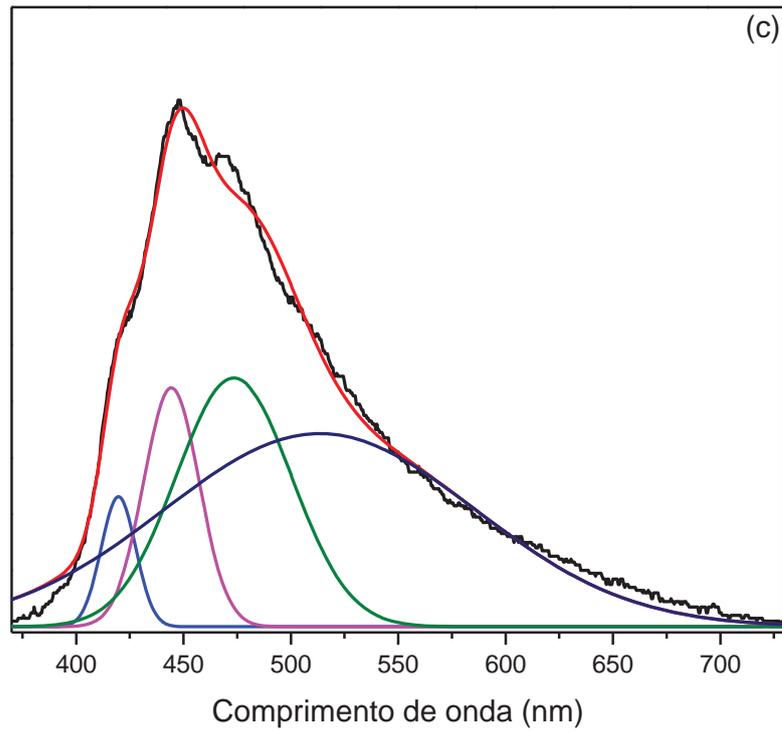
Figura 16 (a-f) : Deconvoluções dos espectros de FL das amostras BCT de 0 a 50 % de Ca.



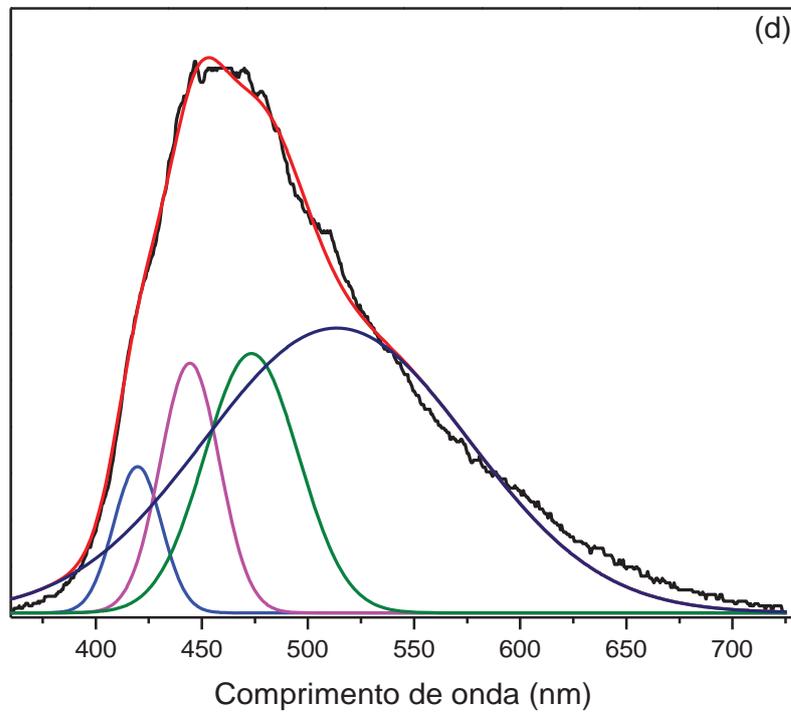
**(a):** Deconvolução do espectro de fotoluminescência BT



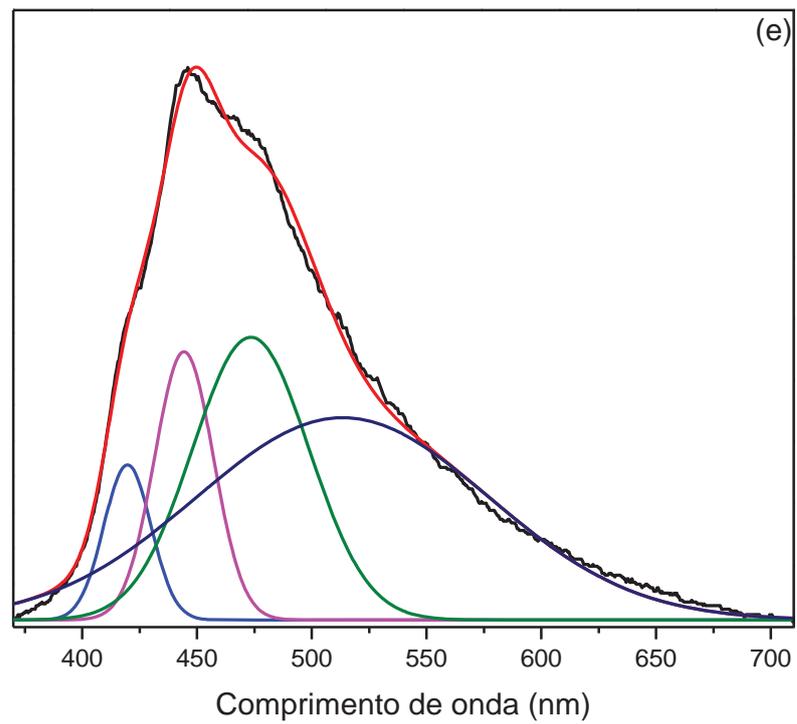
**(b):** Deconvolução do espectro de fotoluminescência BCT10.



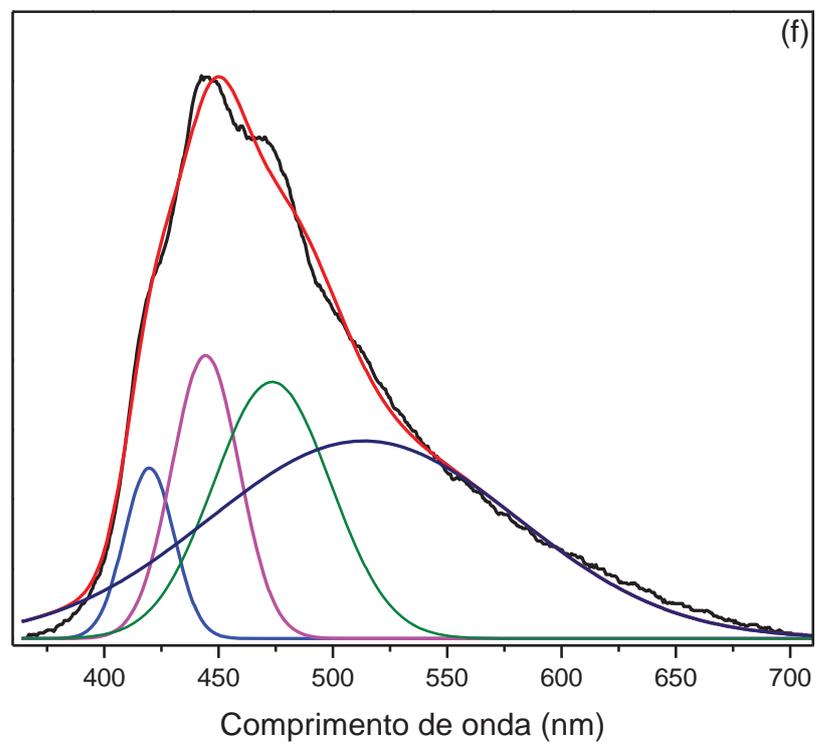
(c): Deconvolução do espectro de fotoluminescência BCT20.



(d): Deconvolução do espectro de fotoluminescência BCT30.



**(e):** Deconvolução do espectro de fotoluminescência BCT40.



**(f):** Deconvolução do espectro de fotoluminescência BCT50.

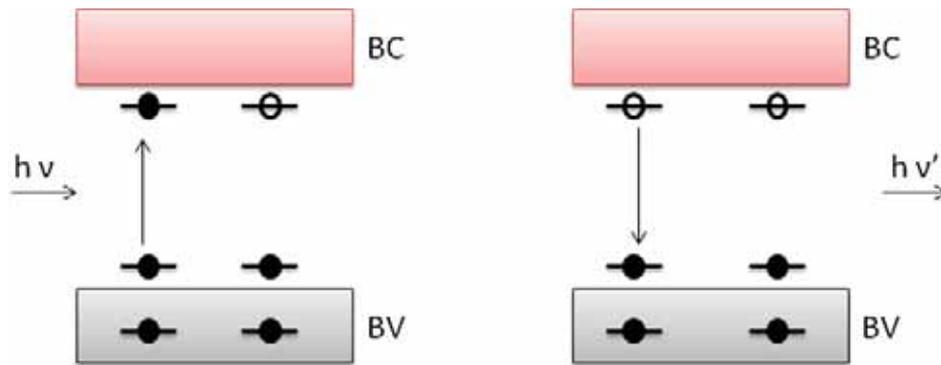
Os valores de contribuição de cada curva gerados na deconvolução estão contidos nas tabelas 4 e 5.

**Tabela 4:** Porcentagem de contribuição em área das curvas de deconvolução das bandas de FL.

<b>Amostra</b>	<b>419 nm (%)</b>	<b>444 nm (%)</b>	<b>473 nm (%)</b>	<b>513 nm (%)</b>	<b>589 nm (%)</b>
BT (a)	10,15	14,07	15,49	27,02	33,26
BCT10 (b)	7,16	12,11	12,49	22,43	45,80
BCT20 (c)	4,23	12,47	26,88	56,41	-
BCT30 (d)	5,78	12,14	20,06	62,01	-
BCT40 (e)	6,37	13,70	28,54	51,38	-
BCT50 (f)	7,16	16,09	25,28	51,46	-

As bandas de FL de todas as amostras foram deconvoluídas usando *pseudo-Voigts*. Para estas amostras as *pseudo-Voigts* estão centradas em 419, 444, 473, 513 e 589 nm (regiões violeta - azul, verde e amarelo respectivamente, como ilustrado nas figuras (a), (b), (c), (d), (e) e (f). Analisando estas deconvoluções e observando a tabela 4 pode-se dizer que para todas estas amostras houve uma tendência de contribuição em porcentagem de área para o vermelho assim também chamado de *red shift*. Para as amostras (a) e (b) pode-se observar que houve uma tendência maior ainda, fato este que foi necessário o acréscimo de outra função *pseudo-Voigt*.

Para um melhor entendimento das variações observadas no perfil fotoluminescente dos pós, foi utilizado o modelo de banda larga, proposto recentemente que tem sido bem aceito (LONGO, 2007). A Figura 17 ilustra um esquema referente à excitação deste modelo.

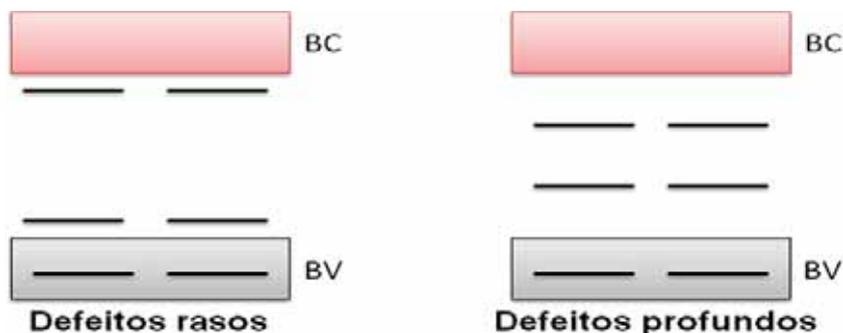


**Figura 17:** Modelo de banda larga: excitação do elétron e emissão.

O modelo apresentado na figura 17 ilustra um processo de relaxação com várias etapas e estados localizados na região do *band gap*, que são oriundos de defeitos ou distorções presentes na estrutura. Segundo este modelo a banda larga de emissão fotoluminescente observada nos espectros das amostras é característica do comportamento de um processo multifotônico. Neste sentido, os fótons incidentes podem excitar os elétrons aprisionados em diferentes níveis energéticos, especialmente naqueles encontrados nas proximidades da BV. Este modelo presume que a quebra de simetria causada pelas distorções ou deformações (curto, médio e longo alcance) sobre os *clusters* formadores ou modificadores de rede geram uma distribuição aleatória e não homogênea de cargas na estrutura cristalina. Estas distorções podem ser originadas a partir do deslocamento atômico, quebra de simetria, torções sobre as ligações que constituem os *clusters*, por vacâncias catiônicas e aniônicas e pela mudança de coordenação local. O motivo pelo qual os estados intermediários são formados no *band gap* está relacionado diretamente à redistribuição da densidade de carga ao redor de cada átomo componente da rede cristalina, que é distorcida localmente dependendo da concentração dos defeitos presentes (FERRER,2001; LONGO, 2007; LEITE, 2003).

Os estados de transições eletrônicas diferentes dentro do *band gap* são oriundos dos tipos diferentes de defeitos no sistema. No modelo de banda larga, defeitos que geram níveis próximo às bandas de condução ou valência são denominados defeitos rasos e os defeitos que causam o aparecimento de estados de transição mais distantes das bandas de valência e condução, são denominados defeitos profundos. Depois do decaimento, as contribuições dos

diferentes estados de energia resultam em um espectro de FL de banda larga, abrangendo certa região ou todo o espectro eletromagnético visível. A Figura 18 ilustra os tipos de estados de transições gerados por diferentes tipos de defeitos (rasos e profundos).



**Figura 18:** Modelo de banda larga: defeitos rasos e profundos.

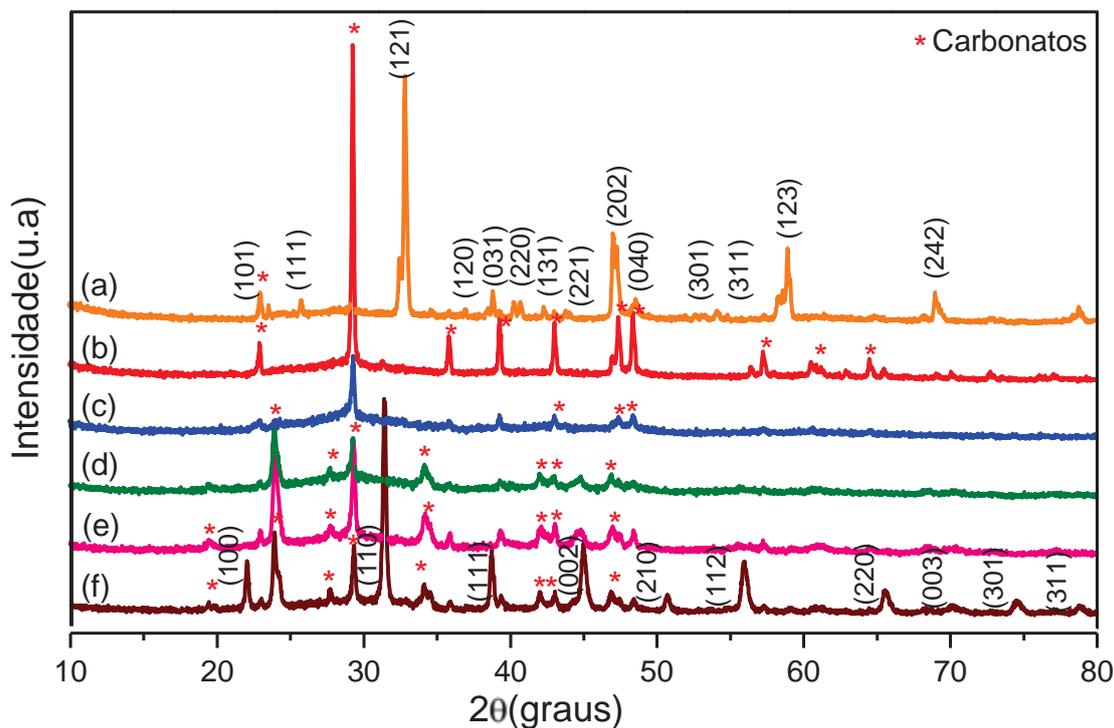
Observando a tabela 4 onde está ilustrado a porcentagem de contribuição das curvas de deconvolução das bandas de FL, observa-se que há uma tendência de emissão no vermelho que pode estar associada ao defeitos profundos.

## 5.2) Parte 2: $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ com x variando entre 50 e 100 %

### 5.2.1) Identificação estrutural das fases

Na Figura 19 estão ilustrados os padrões de DRX para amostras BCT50 - 100. Nesta Figura é observado que juntamente com as formação das fases BCT, houve também a formação de carbonatos assim como nas amostras com a variação de  $x = 0$  até  $x = 50\%$ .

Para amostra com  $x = 50$  houve a formação do do carbonato de bário (Witherite, PDF 44-1487). Para as amostras com  $x = 60$  e  $x = 70$  % foram identificados carbonatos de bário e de cálcio (Witherite, PDF 44-1487 e Calcita, PDF 1-837), para  $x = 80$  ;  $x = 90$  e  $x = 100\%$  houve a formação apenas do carbonato de cálcio (Calcita, PDF 1-837), como fase secundária.

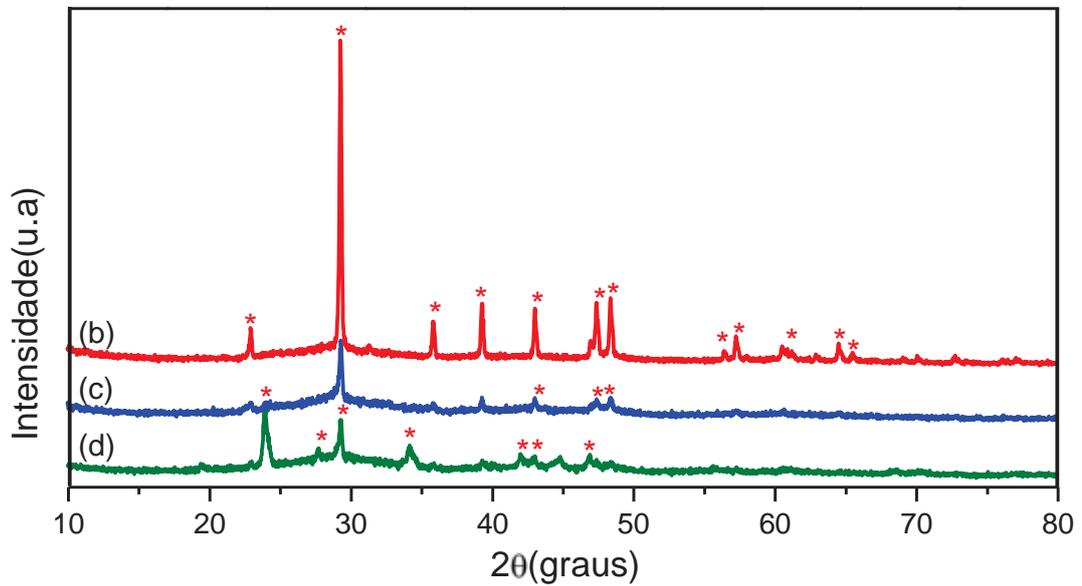


**Figura 19:** Difratoogramas de raios X do BCT: (a) CT, (b) BCT90, (c) BCT80, (d) BCT70, (e) BCT60, (f) BCT50.

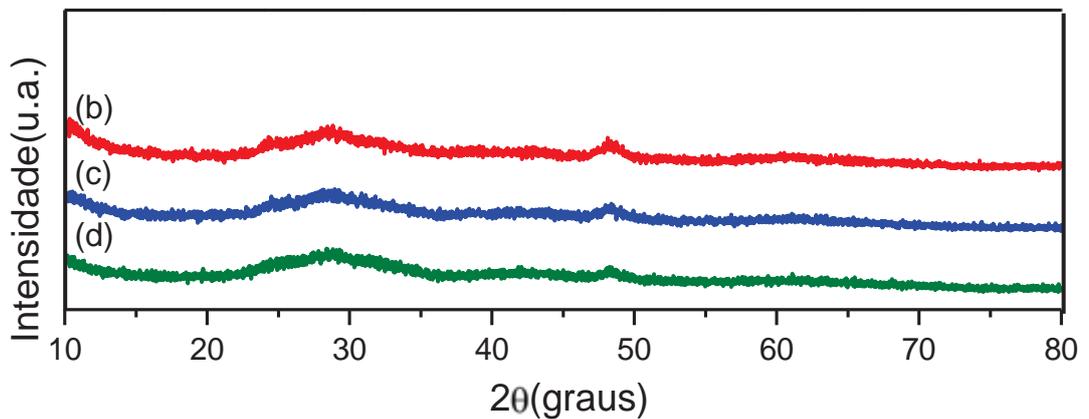
Nota-se que para  $x = 60$  há a formação da fase BCT, porém é observada uma região alargada próximo de  $2\theta = 30^\circ$  torna-se mais evidente e que outra região similar surge próxima de  $2\theta = 48^\circ$ , indicando que para esta concentração pode existir a formação de uma fase sem ordem de longo alcance, não identificada pela difração de raios X. Para concentrações com  $x = 70$ ;  $x = 80$  e  $x = 90$  foi observado que nenhuma fase BCT ou qualquer fase ordenada a longas distâncias atômicas foram formadas, devido à presença do mesmo halo indicado nas amostra com  $x = 60$ . No trabalho de [SOUZA, 2011](#) é apresentado um resultado análogo para uma amostra BCT preparada nas mesmas condições de síntese deste trabalho, e para a concentração de  $x = 75$  a amostra não apresenta fase, há apenas a formação de carbonatos. Este resultado corrobora com o trabalho aqui proposto e nos leva a concluir que para concentrações acima de 70 % não há mais formação de fase BCT. Portanto esta composição BCT para estas condições de síntese apresenta um limite de substituição parcial.

Na Figura 20 está ilustrado apenas os DRX das amostras que não apresentaram ordem

a longa distância. Para a eliminação da fase secundária e uma melhor visualização dos estados amorfos e do limite de substituição parcial da amostra BCT foi realizada uma purificação destas amostras com ácido acético como ilustrado na Figura 21.



**Figura 20:** Difratomogramas de raios X do BCT. (b) BCT90, (c) BCT80, (d) BCT70.



**Figura 21:** Difratomogramas de raios X do BCT. (b) BCT90, (c) BCT80, (d) BCT70 após a purificação com ácido acético.

A Tabela 5 exibe com detalhes as amostras, seus grupos espaciais e a identificação JCPDS das fases.

**Tabela 5:** Padrões indexados para a identificação das fases das amostras  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ .

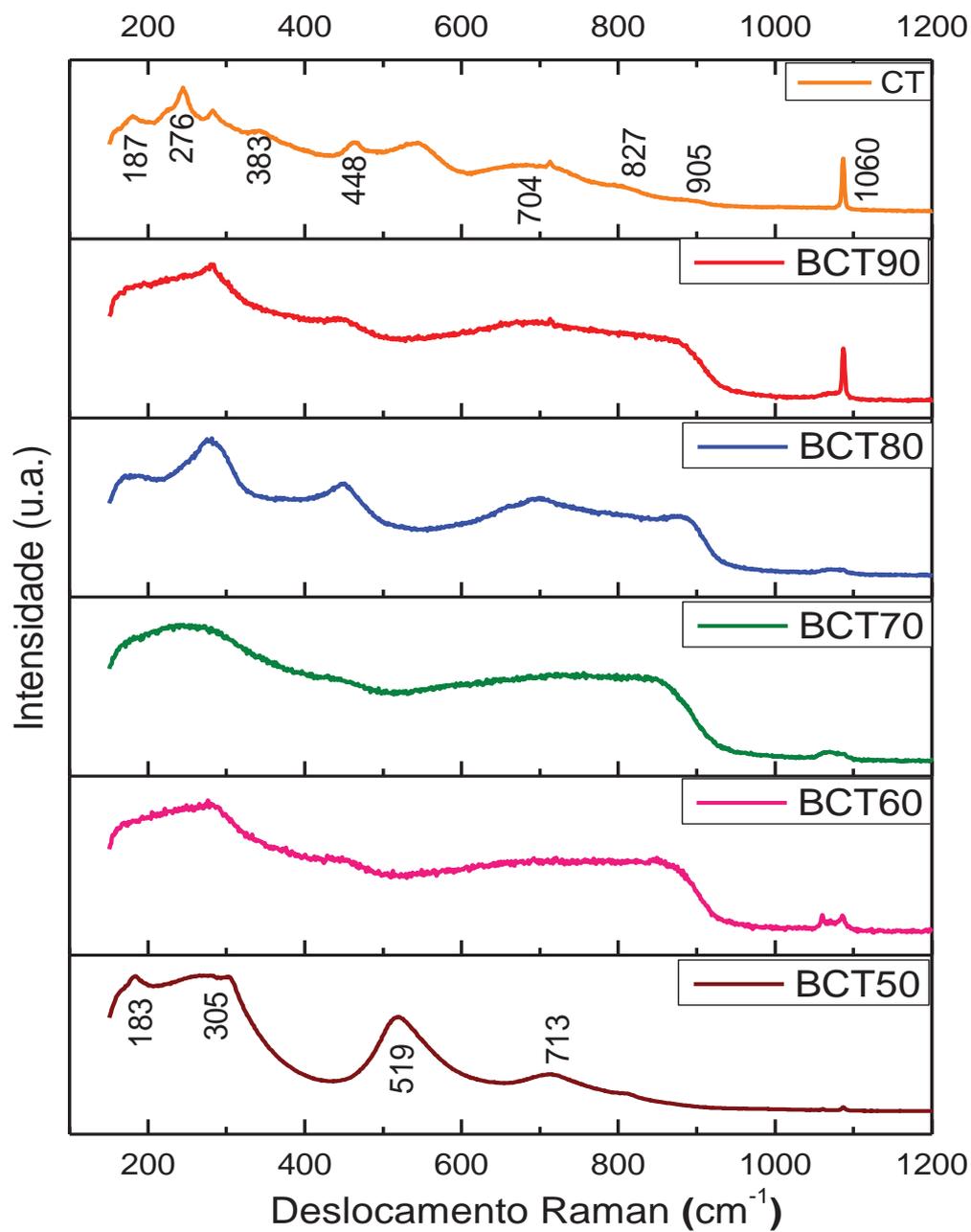
Concentração (x)	Amostra	Nomenclatura da fase identificada	Sistemas cristalinos	JCPDS
100	CT	Titanato de Cálcio	Ortorrômbica	81-562
90	BCT90	-	-	-
80	BCT80	-	-	-
70	BCT70	-	-	-
60	BCT60	Titanato de Bário e Cálcio	Tetragonal	82-2234
50	BCT50	Titanato de Bário e Cálcio	Tetragonal	81-1289

### 5.2.2) Espectroscopia de espalhamento Micro-Raman

As amostras de BCT com concentrações x de 50 – 100% foram submetidas à caracterização por espectroscopia Raman.

Nos espectros pode-se observar bandas que caracterizam modos vibracionais das fases formadas além de uma banda próximo à  $1060\text{ cm}^{-1}$  e  $1085\text{ cm}^{-1}$  que confirmam a formação de carbonatos, assim como também ocorre na Figura 19 para outras concentrações (MOREIRA, 2008).

Na Figura 22 estão ilustrado os espectros Raman das amostras BCT.



**Figura 22:** Espectros micro-Raman das amostras  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ .

Na Figura 22 é observado que, as amostras com  $x = 80$ ,  $x = 90$  e  $x = 100$  as bandas que caracterizam modos vibracionais da fase  $\text{CaTiO}_3$ , tornam-se evidentes. Os modos micro-Raman, observados na faixa de  $187$  a  $820 \text{ cm}^{-1}$ , são atribuídos à sua estrutura ortorrômbica.

As posições das bandas micro - Raman podem apresentar pequenos deslocamentos de acordo com o método usado na preparação dos compostos (YANG, 2008). As bandas 187, 224, 276 e 383  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas aos modos de flexão O–Ti–O. A banda em 448  $\text{cm}^{-1}$  pode caracterizar o modo torsional Ti–O (flexão ou vibração interna da cadeia de oxigênio) e próxima a 700  $\text{cm}^{-1}$  pode estar relacionada à vibração de alongamento simétrico do Ti–O, sugerindo a distorção dos octaedros de titânio (GAFT, 2003). Embora nos difratogramas de DRX das amostras com  $x = 70$ ;  $x = 80$  e  $x = 90$  não tenha sido identificada nenhuma fase cristalina, os dados de micro - Raman para estas amostras nos mostram claramente alguns modos vibracionais indicando a presença de uma fase com ordem de curto alcance. Este resultado pode explicar a presença dos halos em  $2\theta = 30^\circ$  e  $2\theta = 48^\circ$ , nos dados de DRX para esta amostra. Foi observada ainda, a presença de duas bandas próximas a 827 e 905  $\text{cm}^{-1}$ , nos espectros para as amostras com  $x = 80$ ,  $x = 90$  e  $x = 100$ . Estas bandas podem indicar a formação de uma nova fase, também não identificada por DRX, já que elas não estão relacionadas aos modos vibracionais das fases envolvidas. Pode-se observar que estes espectros Raman não tem modos vibracionais bem definidos, o que pode ser atribuído à presença de ordem-desordem estrutural na rede cristalina. Dentro deste contexto, pode-se dizer que os pós tem um grau de ordem estrutural a curto alcance.

De acordo com a literatura, a banda em 305  $\text{cm}^{-1}$ , juntamente com a banda em 713  $\text{cm}^{-1}$  do espectro Raman, dá evidências claras para a tetragonalidade de partículas nanométricas dos titanatos, como ocorre nas amostras até  $x = 50$ , indicando que a estrutura do cristal é, no mínimo, localmente tetragonal ou possui esta simetria em nível molecular (MOREIRA, 2008; CHU, 2007), observações estas, que não puderam ser confirmadas diretamente pelas medidas de DRX..

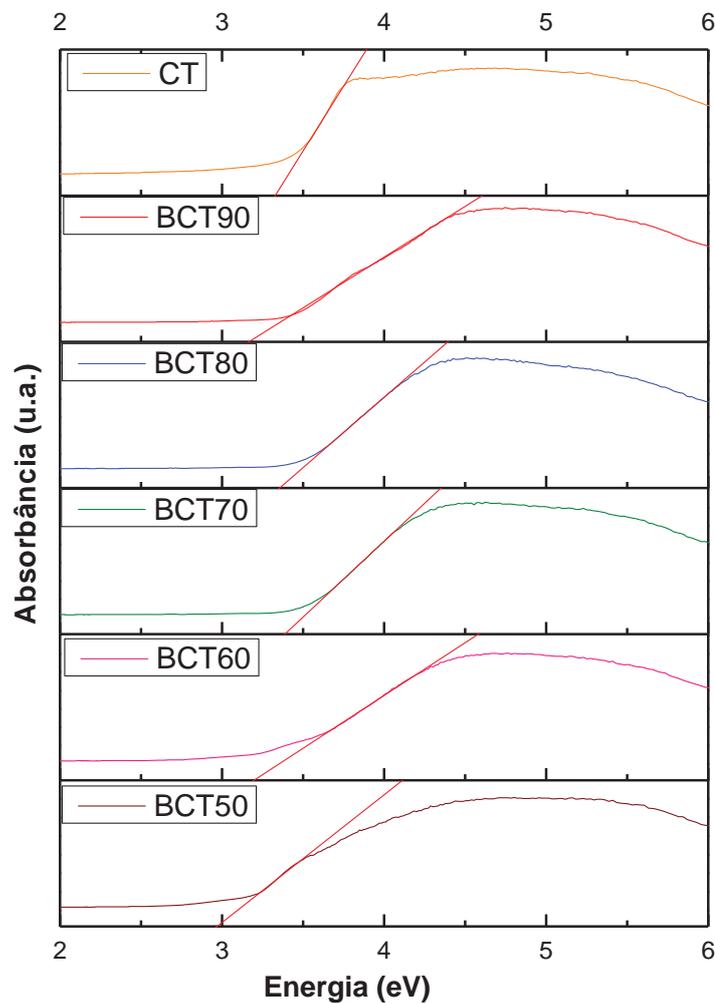
Aparentemente a amostra com  $x = 70$  tem características tanto tetragonal como ortorrômbica, porém nada podemos afirmar porque os picos não estão bem definidos. Porém, esta é a amostra que apresentou estado totalmente desordenado a longo alcance no DRX, onde não se pôde observar as fases BCT do material, indicando que seria nesta substituição ( $x = 70$ ) que ocorre o que chamamos de limite de substituição parcial.

### 5.2.3) Espectroscopia de Absorção do UV-Visível

Como descrito anteriormente, a absorção óptica da luz na região do UV-Visível foi avaliada para estimar o valor da energia do *band gap* nas amostras BCT nas diferentes concentrações de x.

A Figura 23 apresenta os espectros de UV-Vis. Todos os resultados calculados para a  $E_{gap}$  foram reunidos na tabela 7.

Assim como nos resultados anteriores, os valores de *band gap* foram estimados utilizando o método de Wood e Tauc.



**Figura 23:** Espectro de UV-Vis no modo absorbância x energia, das amostras BCT.

**Tabela 6:** Resultados de  $E_{gap}$  dos pós de BCT preparados com diferentes substituições.

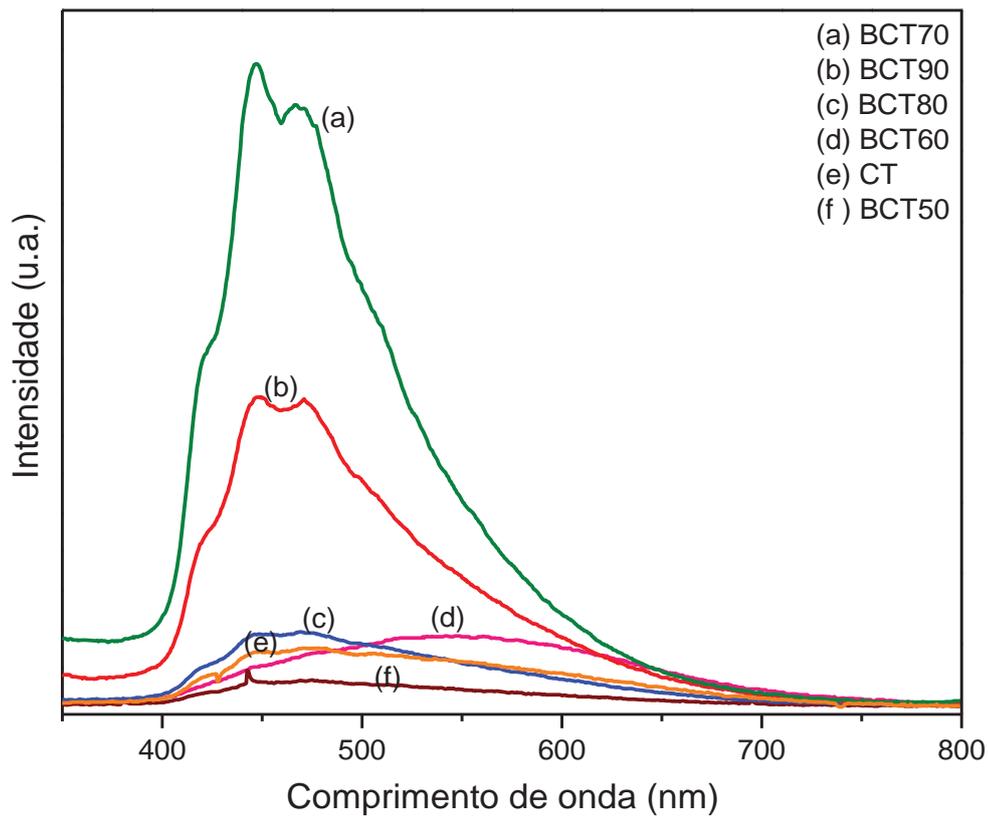
<b>Amostra</b>	<b><math>E_{gap}</math> (eV)</b>
<b>CT</b>	3,28
<b>BCT90</b>	3,09
<b>BCT80</b>	3,10
<b>BCT70</b>	3,07
<b>BCT60</b>	2,95
<b>BCT50</b>	2,92



Nos espectros de UV-Vis da Figura 23 observa-se que para as amostras com concentrações de  $x$  variando entre 50 e 100 % os espectros de absorção se apresentam bem definidos. Todos apresentam uma cauda exponencial na região de mais baixa absorção (energia), sugerindo a presença de estados localizados dentro do *band gap*, mesmo para as amostras sem substituição de cátions no sítio *A* da *perovskita*  $ATiO_3$ . Observa-se na tabela 6 que, conforme aumentamos a concentração de Ca nas amostras, ocorre também um aumento no valor do *gap*.

#### 5.2.4) Fotoluminescência (FL)

A Figura 24 ilustram os espectros de FL das amostras BCT com substituições de  $x = 50$  até  $x = 100$  % de Ca no Ba.

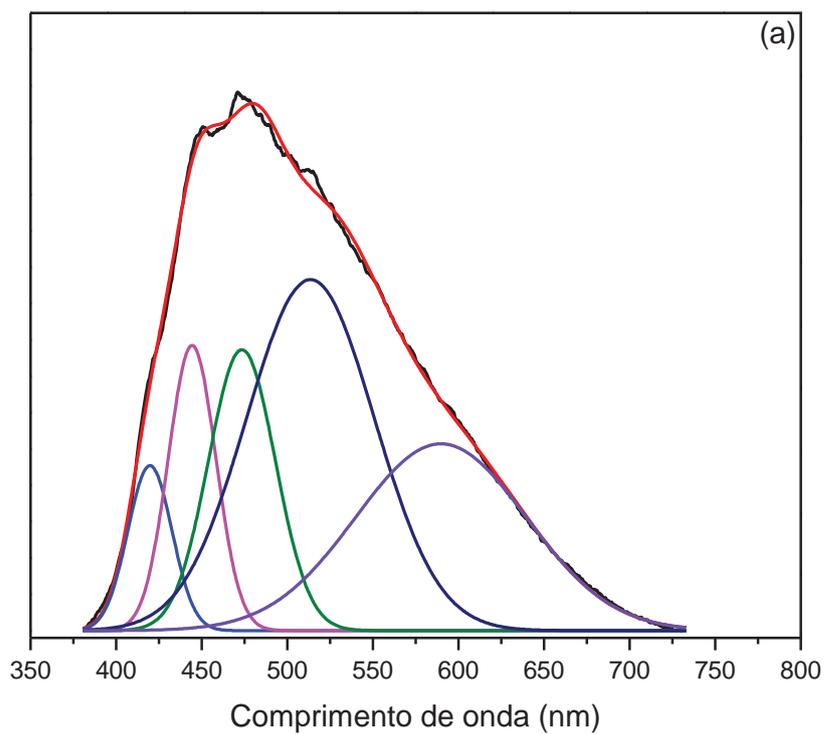


**Figura 24:** Espectro de fotoluminescência das amostras BCT.

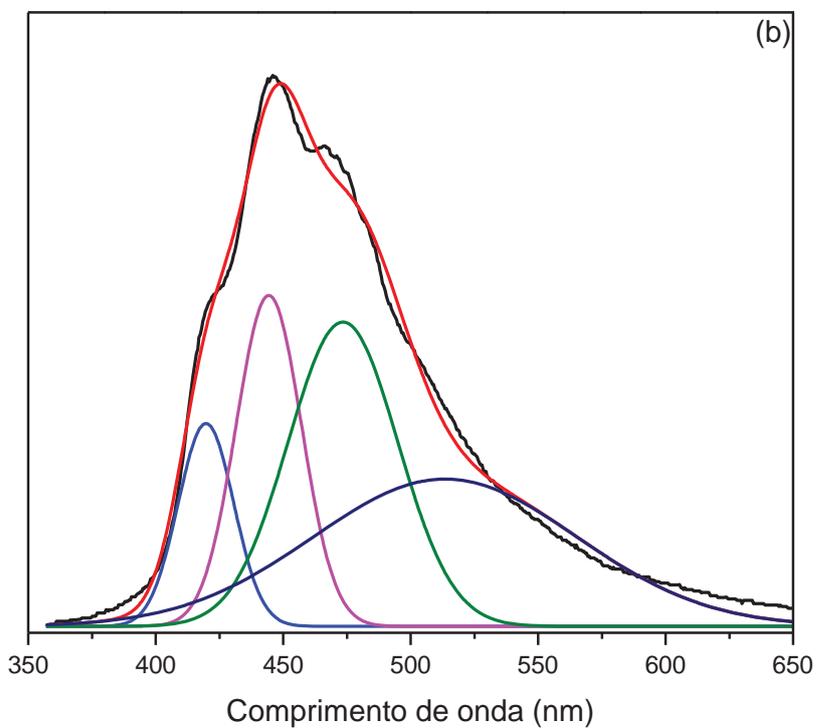
Pode-se observar na Figura 24, que as FL com maior intensidades são das amostras que não apresentam ordem a longo alcance. Este resultado pode estar relacionada à nucleação de nanopartículas ou cristais que não mantêm uma ordem a longo alcance, atuando como centros de defeitos, contribuindo e intensificando a emissão fotoluminescente. No espectro de FL obtidos em temperatura ambiente os espectros apresentam máximos em torno de 450 nm (a), (b), (c), (e) e (f) e (d) apresenta máximo em torno de 550nm.

Para estas amostras com as concentrações de  $x = 100$  a  $x = 50$  % é observado que há um deslocamento da banda de emissão para o vermelho. Para visualizar melhor estes deslocamentos foi realizada uma deconvolução dos espectros FL de todas as amostras, tanto das amostras utilizando o *software* PeakFit.

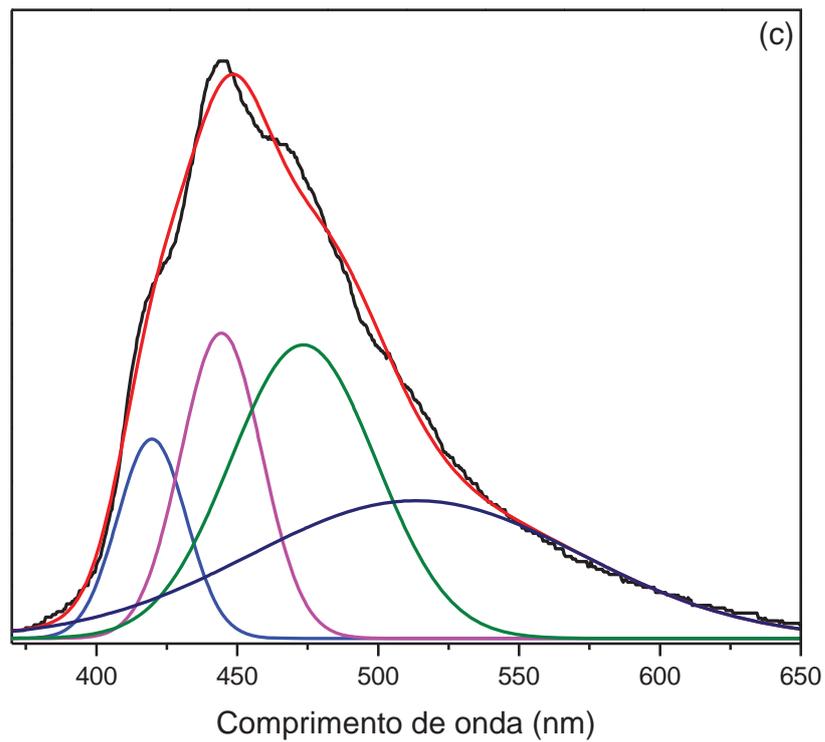
A Figura 25 (a-f) ilustra estas deconvoluções dos espectros de FL das amostras BCT.



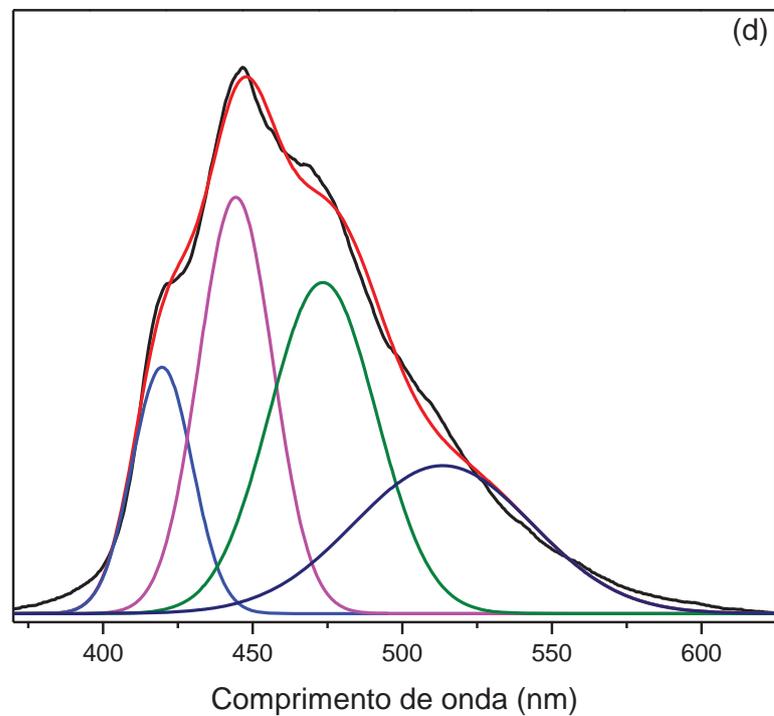
**(a):** Deconvolução do espectro de fotoluminescência CT.



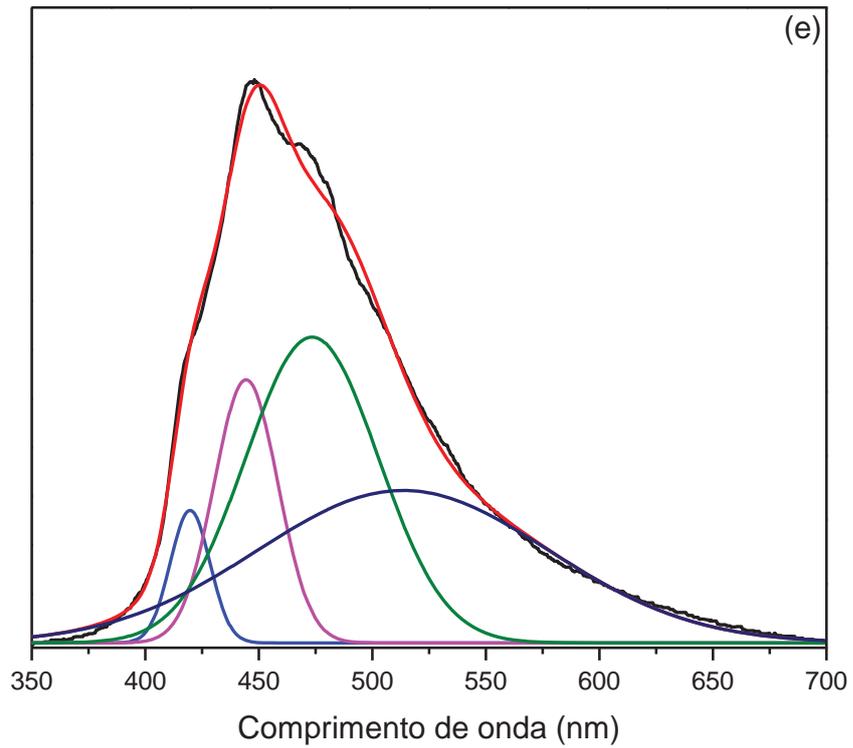
**(b):** Deconvolução do espectro de fotoluminescência BCT90.



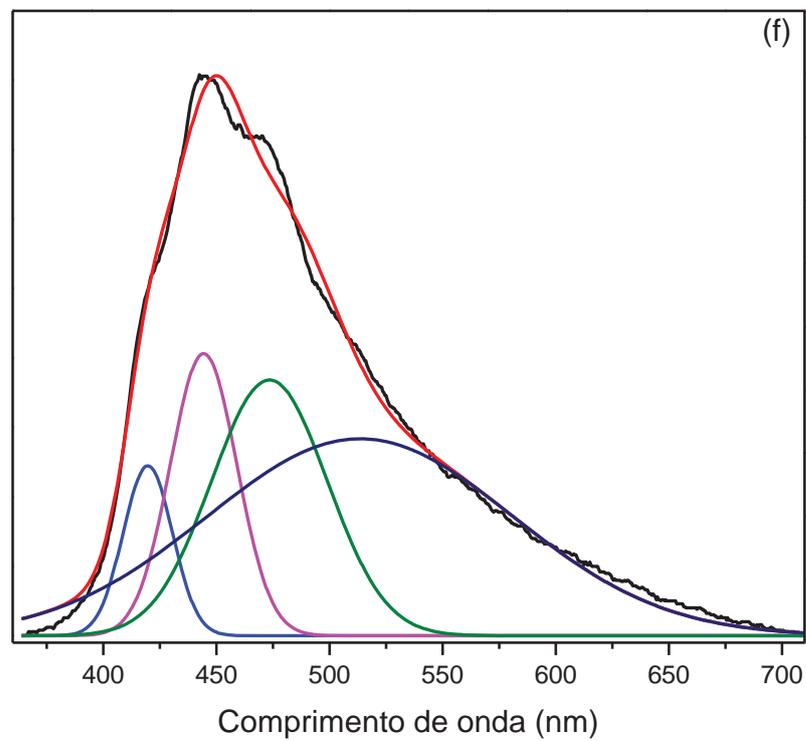
(c): Deconvolução do espectro de fotoluminescência BCT80.



(d): Deconvolução do espectro de fotoluminescência BCT70.



(e): Deconvolução do espectro de fotoluminescência BCT60.



(f): Deconvolução do espectro de fotoluminescência BCT50.

**Figura 25:** (a-f): Deconvolução dos espectros de fotoluminescência das amostras BCT100-50.

Os valores de contribuição de cada curva gerados na deconvolução estão contidos nas Tabelas 7.

**Tabela 7:** Porcentagem de contribuição de área das curvas de deconvolução das bandas de FL.

Amostra antes	419 nm (%)	444 nm (%)	473 nm (%)	513 nm (%)	589 nm (%)
CT (a)	6,26	11,68	16,14	38,50	27,41
BCT90 (b)	10,72	20,62	31,72	36,93	-
BCT80 (c)	10,80	19,50	33,67	36,01	-
BCT70 (d)	13,87	28,65	32,92	24,55	-
BCT60 (e)	4,90	15,68	37,87	41,54	-
BCT50 (f)	7,16	16,09	25,28	51,47	-

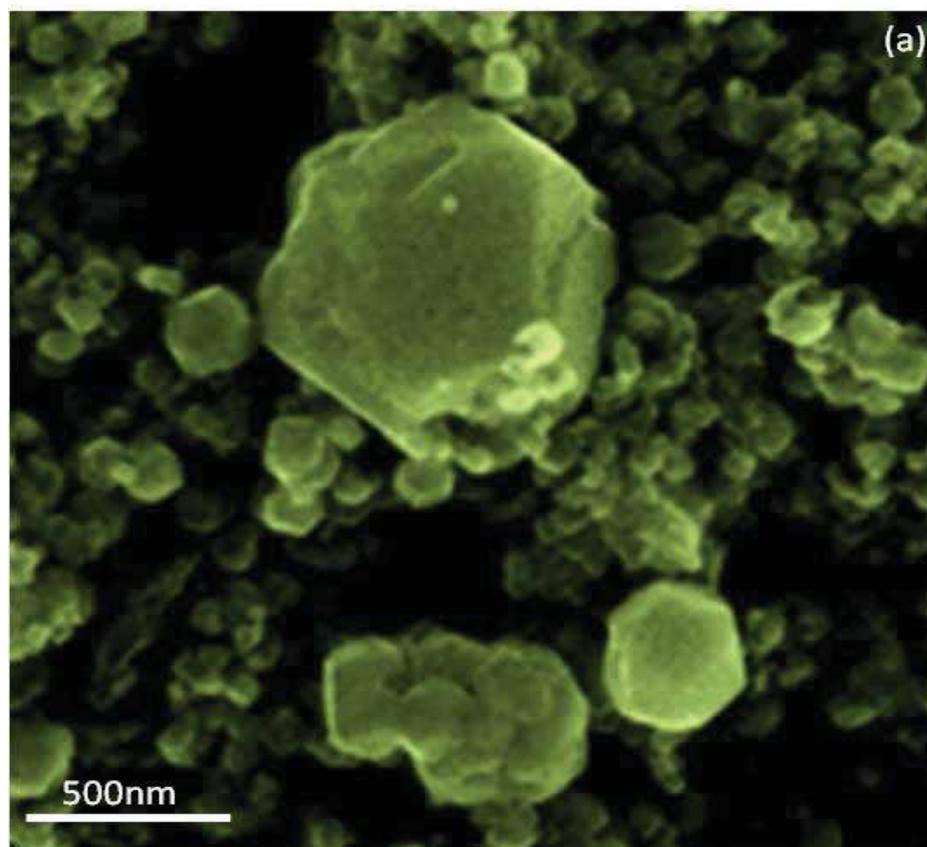
As bandas de FL de todas as amostras foram deconvoluídas usando, novamente, funções *pseudo-Voigt*. Foi observado que as *pseudo-Voigt* destas amostras estão centradas em 419, 444, 473, 513 e 589 nm (regiões violeta, azul, azul, verde e amarelo respectivamente), como ilustrado nas Figuras (a), (b), (c), (d), (e) e (f). Analisando estas deconvoluções e observando na tabela 7 pode-se dizer que para todas estas amostras, com exceção de (e), tiveram uma tendência de contribuição em porcentagem em área para o *red shift*. O aumento das transições mais profundos implica em transições menos energéticas que resultam em comprimentos de ondas maiores, como é o caso destas amostras. Segundo Longo e colaboradores cada cor, portanto, representa um diferente tipo de transição eletrônica que depende de um arranjo estrutural específico e como os *clusters* estão inseridos neste arranjo (LONGO, 2008).

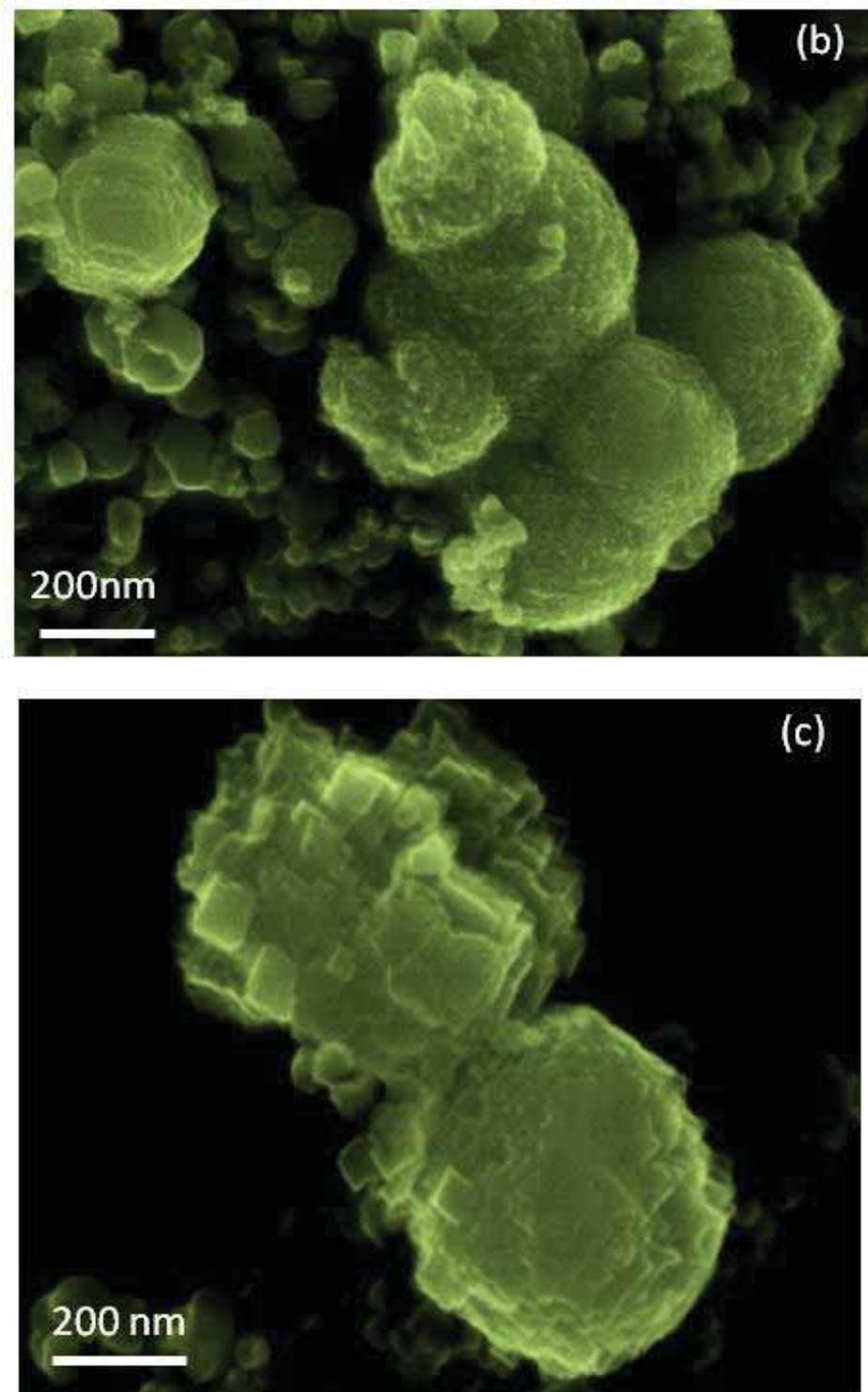
## 6) Morfologia

A técnica de DRX constata o grau de ordem estrutural à longas distâncias atômicas, caracterizada por seus picos serem ou não intensos e bem definidos. A técnica de espectroscopia micro-Raman revela informações sobre vibrações moleculares que podem fornecer informações a respeito de suas propriedades químicas e/ou estruturais a curto alcance. Esta característica é frequentemente verificada em sólidos contruídos por inúmeras partículas aglomeradas de dimensões nanométricas. Para complementar este conjunto de técnicas utilizadas para caracterização do material BCT, foi utilizada a MEV para verificar a morfologia das amostras.

Podem-se identificar duas diferentes formas morfológicas no nosso material como: “nanocubos” e “nanoesferas” e pode-se observar também que há uma mistura das duas, que seriam “nanoesferas com agregados” ou “nanocubos com agregados”. De acordo com a literatura, em meio a uma reação química em que as etapas de nucleação e de crescimento ocorrem simultaneamente, é natural originar um sistema composto de centenas de partículas com geometrias irregulares e com elevado grau de nucleação (CHIANG, 1997). Estas diferentes formas estão relacionadas às diferentes substituições nas amostras de BCT. Nas amostras, são encontrados também diferentes estágios de crescimento, mesmo sem variar a temperatura. Supõe-se que houve um crescimento descontrolado destas partículas pela radiação de micro-ondas, pois neste tipo de aparato experimental, as modificações nos arranjos dos cristais podem ser decorrentes de suas propriedades físicas e também do meio líquido em que se encontram, tais como: perda dielétrica ( $\tan \delta$ ), profundidade de propagação (D) e tempo de relaxação ( $\tau$ ). Estes com certeza irão refletir especificamente, na conversão de energia de micro-ondas para térmica, ou seja, a formação de outras arquiteturas para uma mesma amostra pode estar relacionada à instabilidade térmica da solução ocasionada pela ação das micro-ondas. O controle deficiente deste fenômeno pode provocar um aquecimento indiscriminado durante a síntese, com a formação de pontos de superaquecimento (*hot spots*), fusão ou tensões devido ao gradiente de temperatura (SOUZA, 2012).

Na Figura 26 (a - c) estão ilustrados as imagens de MEV das amostras para  $x = 100$  (BT).

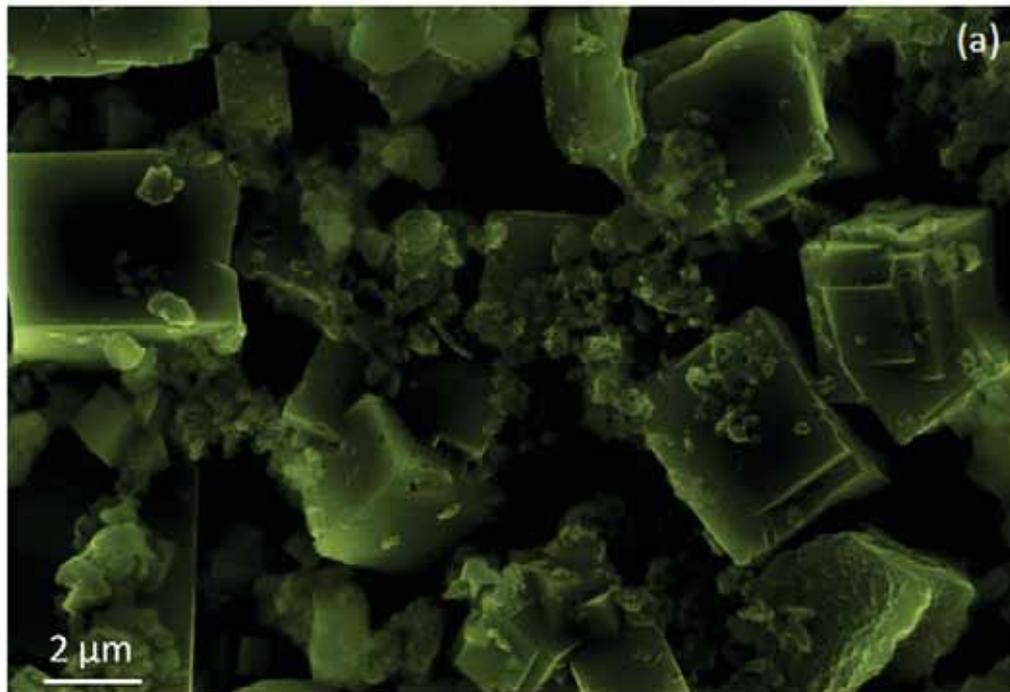


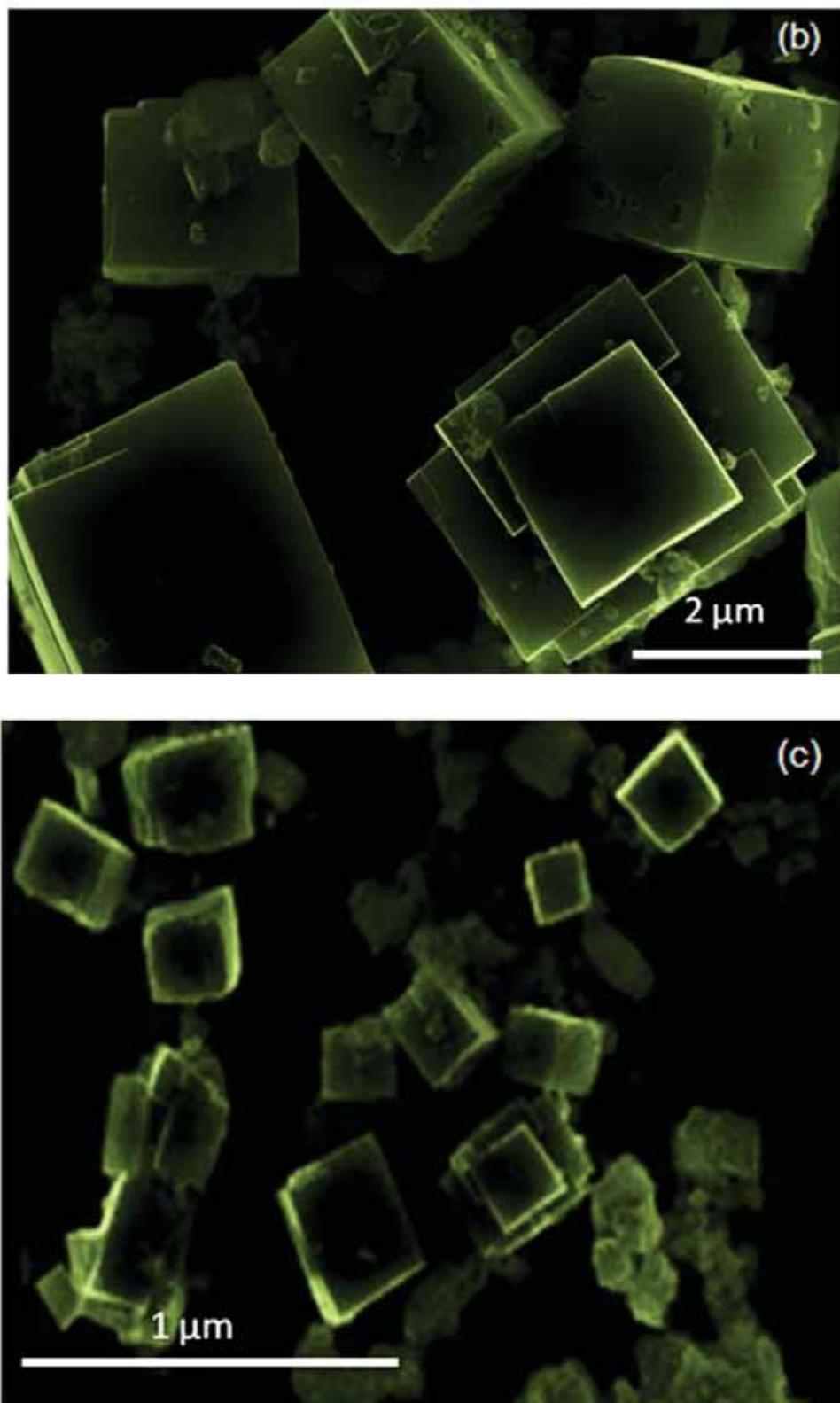


**Figura 26:** (a - c): Imagens de MEV das amostras  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  :  $x = 1$

Pode-se observar que para  $x = 100$ , as nanopartículas das amostras apresentam características semelhantes. São predominantemente arredondadas porém apresentam aglomerados de nano cubos. Aparentemente, um mecanismo de crescimento de aglomeração pode ser observado, como exemplo, a figura 34 - c. O material também apresenta partículas em um estágio de facetamento mas evidenciado pelas figuras 34 - a e 34 - b.

A seguir, a Figura 27 (a - c) apresenta as imagens de MEV das partículas para  $x = 0$ .

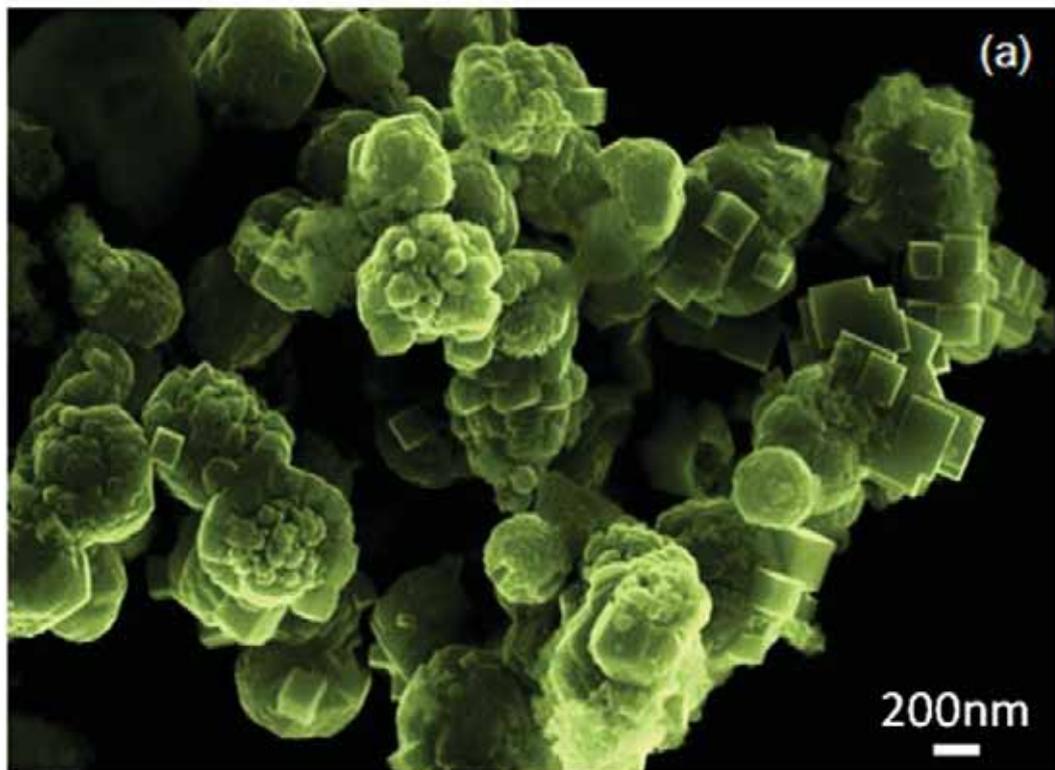


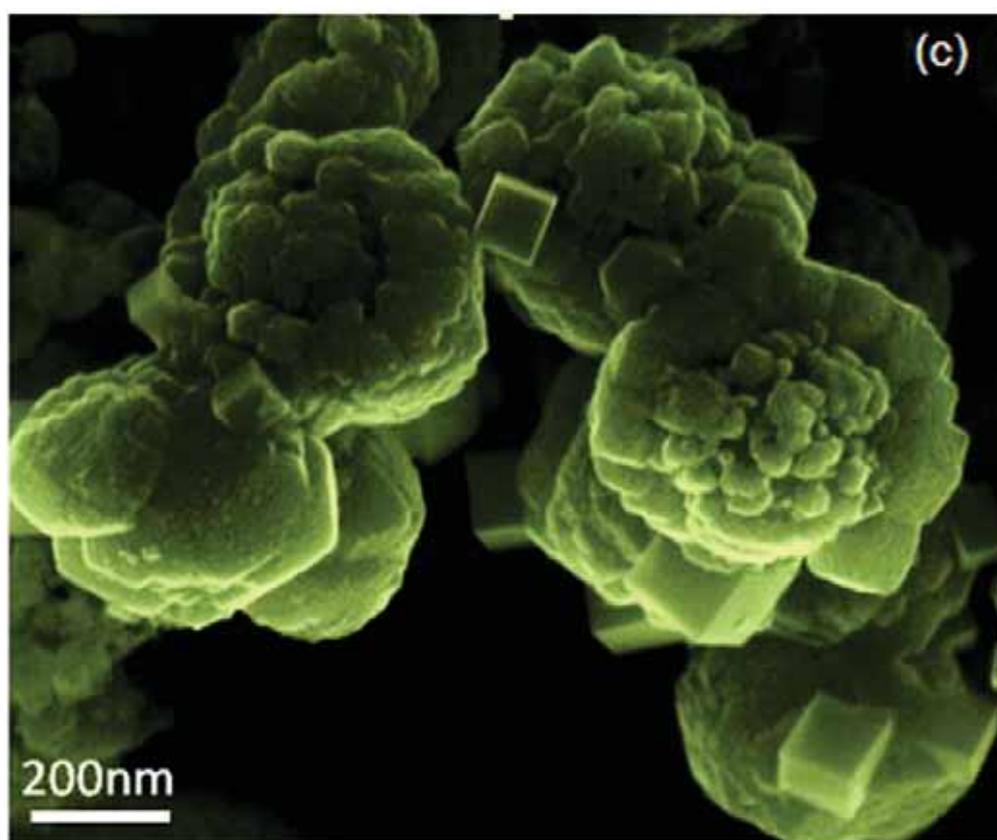
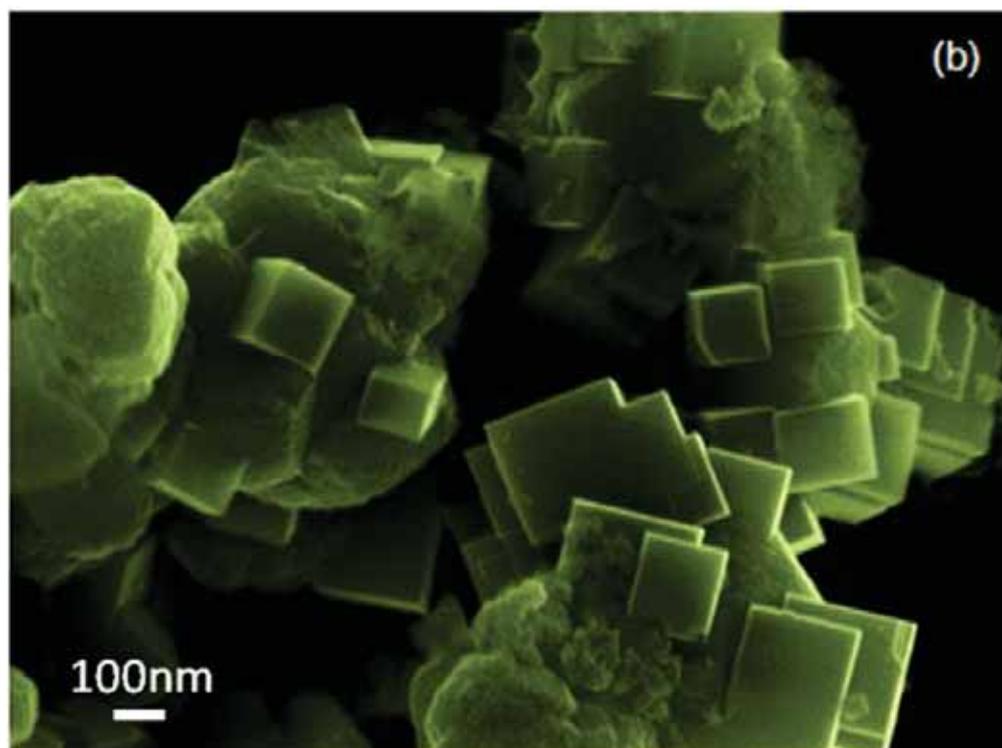


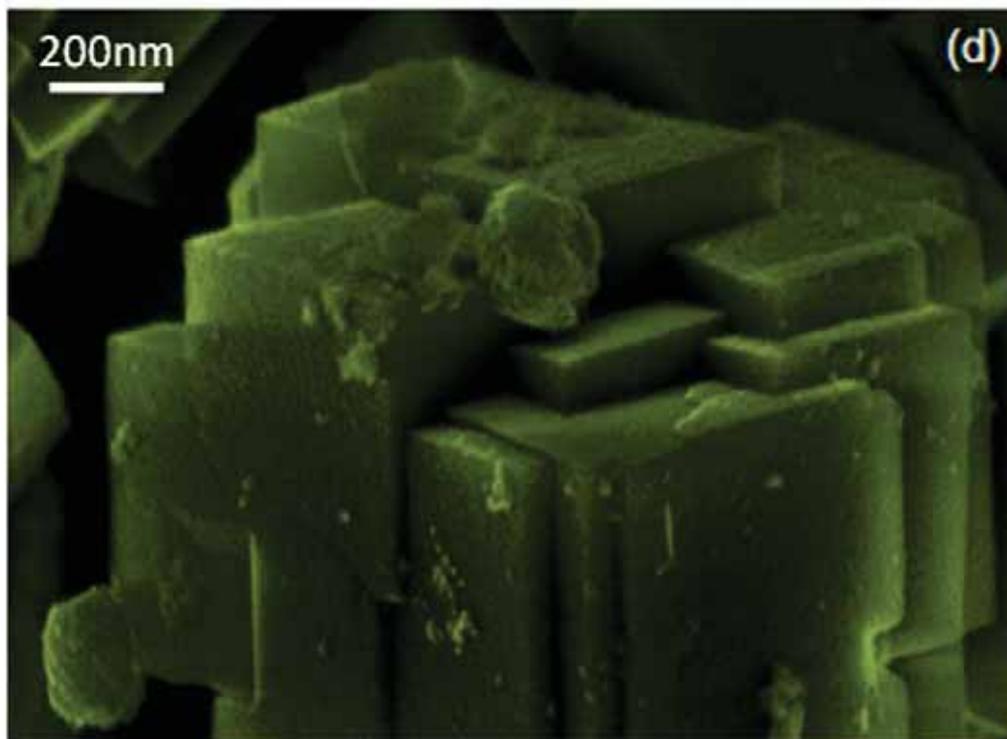
**Figura 27:** (a - c): Imagens de MEV das amostras  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  :  $x = 0$

Para  $x = 0$  são observadas a formação e agregados policristalinos, mesocristais e, aparentemente, nanocristais, em escala micro e nanométrica, assim como no citado em (SOUZA, 2011). Na Figura 27 – (b) pode-se observar um aglomerado policristalino. Na Figura 27 – (a) pode-se observar também a presença de aglomerados policristalinos, porém com pequenas partículas agregadas em torno dos cubos. E na Figura 27 – (c) é observado a presença de pequenos cubos, os quais, provavelmente deram origem aos aglomerados policristalinos.

Nas imagens da Figura 28 (a- d) têm-se as micrografias das amostras para  $x = 50$ .





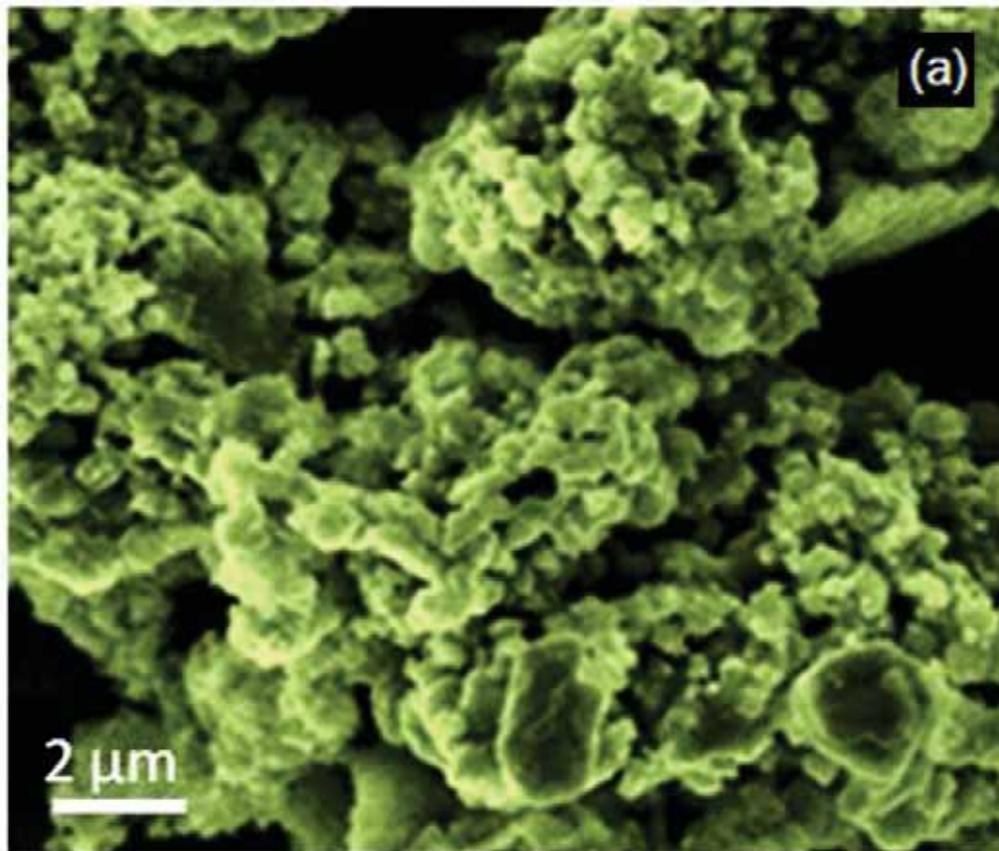


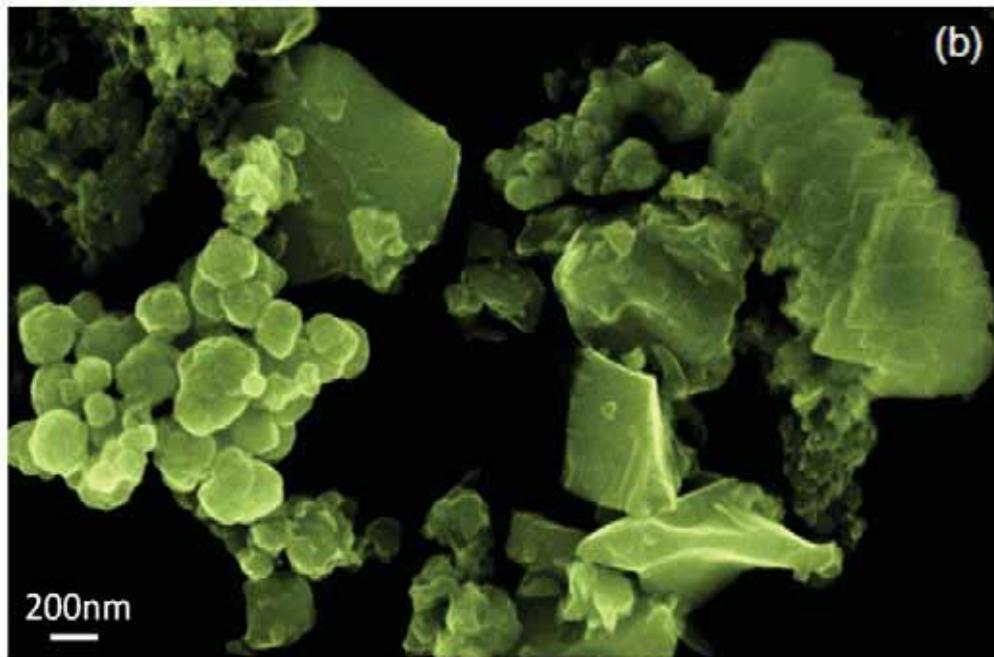
**Figura 28:** (a – d): Imagens de MEV das amostras  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  :  $x = 50$

Claramente a Figura 28 (a, b, c) revelam a existência de diferentes morfologias das partículas. Essas imagens exibem aglomerados de nanocubos e de nanopartículas com morfologia aproximadamente esférica. Estas nanopartículas ou nanocubos provavelmente se agregam devido a uma estabilização coloidal suficientemente fraca ao ponto de duas partículas se atraírem por forças de Van der Waals. Nessas figuras são observadas formações de nanoesferas pelo aglomerado de nanocubos, assim como na Figura 28 – (d) é observado o processo reverso, um nanocubo com pequenos aglomerados de nanoesferas. Além disso, nota-se que essas partículas mantêm característica irregular, aparentemente aglomeradas e algumas partículas estão ligeiramente facetadas, como mostrado na Figura 28 - (a) no canto inferior esquerdo e a Figura 28 - (c) distribuídos em toda a imagem. As partículas esféricas, aparentemente foram formadas pela união de nanocubos. Isto indica que tais nanocubos crescem até certo limite e voltam a se agregar numa morfologia esférica para originar outros nanocubos com dimensões ainda maiores. Como não há surfactantes nesta solução, o processo de nucleação heterogênea prevalece. Este fenômeno envolve um caráter competitivo, ou seja,

enquanto alguns núcleos estão sendo formados, outros encontram-se em estágio de crescimento. Nesta etapa, podem ainda ocorrer eventos de colisões aleatórias entre partículas, induzindo uma aglomeração irreversível das mesmas de maneira não-uniforme (WADHWA, 2008; CAO, 2004; TARTAJ, 2003).

Com a adição de 70% de Ca (Figura 29: a-b) podemos observar que na Figura 29 – (a) há apenas pequenas nanopartículas sem morfologia definida.





**Figura 29:** (a - b): Imagens de MEV das amostras  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ :  $x = 70$ .

Porém na Figura 29 – (b) é observado nanopartículas em formação, aparentemente esférica na parte esquerda da imagem, e também um aglomerado de placas e nanocubos no canto esquerdo da imagem.

Comparativamente, observa-se que as amostras com  $x = 100$ ,  $x = 0$  e  $x = 50$  possuem uma morfologia mais definida e com partículas maiores. Portanto, concluímos que há uma diminuição no tamanho das partículas com maior densidade de aglomerados. Com o aumento da substituição de cálcio na rede do bário, os aglomerados começam a se desarranjar e o tamanho da partícula diminui. Com isso, a quantidade de defeitos aumenta nas amostras com  $x = 70$ , fato este que pode ter influenciado a FL ser mais alta quando comparada às amostras  $x=50$  até  $x =100$ .

## 7) Conclusões e considerações finais

Com base nos resultados e discussão concluiu-se que:

- Foi possível a obtenção de fases de  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas com x variando entre 0,00 e 100 %. Os dados de DRX mostram a fase BCT é formada até a concentração 60% de Ca e, na faixa entre 70% e 90% não foi comprovada a formação desta fase no DRX, portanto, não há ordem de longa distância.
- Para estas condições de síntese foi possível observar que o material estudado possui um limite de substituição parcial (70 % de Ca) para a amostra  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ .
- Todas as amostras exibem fotoluminescência em temperatura ambiente e foi possível obter emissão fotoluminescente dos materiais em diferentes regiões do espectro.
- Sugere-se que existência de defeitos gerados pelas diferentes substituições parciais realizadas são de fundamental importância para a emissão fotoluminescente apresentada nas amostras.
- O material obtido é composto por partículas nano e micrométricas, que se aglomeram dando origem a partículas cúbicas e esféricas, com exceção de algumas amostras que não apresentam uma morfologia definida.
- As micrografias de MEV mostraram que as diferentes substituições parciais foram capazes de modificar as características morfológicas dos microcristais de BCT.
- As imagens de MEV que apresentou maior quantidade de partículas menores são as que apresentaram maior fotoluminescência.

## **8) Sugestões para trabalhos futuros:**

- Estudar as diferentes substituições em tempo e temperaturas diferentes.
- Aprofundar os estudos a respeito da correlação entre defeitos estruturais e propriedades FL por meio de diferentes técnicas experimentais, incluindo: microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e espectroscopia de absorção de raios X (XAS).
- Realizar caracterizações de microestrutura e de propriedades elétricas dos pós.

## Referências do trabalho

ANICETE-SANTOS, M. et al. Contribution of structural order-disorder to the green photoluminescence of  $\text{PbWO}_4$ . **Physical Review B**. 75, 2007,165105.

BYRAPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of Hydrothermal Technology**, Noyes Publications, New Jersey, USA, 2001.

BERGH, A. et al. The Promise and Challenge of Solid-State Lighting. **Physics Today**, 54, 2001, 42-47.

CHO, W-S. Structural evolution and characterization of  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticles synthesized from polymeric precursor. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 59, 1998, 659-666.

CAVALCANTE, L.S. et al. Intense visible photoluminescence in  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$  thin films". **Applied Physics Letters**. 90, 2007, 11901-11911.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CHU, M. W.; SHINGAYA, Y.; NAKAYAMA, T. Effect of  $90^\circ$  ferroelastic twin walls on lattice dynamics of nanocrystalline tetragonal ferroelectric perovskites. **Applied Physics A**, 86, 2007, 101-106.

CHIANG, Y. M. et al. **Physical Ceramics: principles of ceramic science and engineering**. New York, John Wiley & Sons, 1997, cap. 1, p. 1-95.

CAO, G. **Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications**. London, Imperial College Press. 2004, 32-59.

DONG, W., et al. General Approach to well defined perovskite  $\text{MTiO}_3$  (M= Ba, Sr, Ca and Mg) nanostructures. **The Journal of Physical Chemistry C**. 115, 2011, 3918-3925.

FISCHER, L. B. Microwave dissolution of geologic material: application to isotope dilution analysis. **Analytical Chemistry**, 58, 1986, 261-263.

FERRER, M. M. **Estudo das propriedades fotoluminescentes do ZnS e ZnS:Eu obtidos pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas**. Dissertação de mestrado apresentado ao programa de Pós Graduação em Química à Universidade Federal de São Carlos, SP, 2011, 52 pág.

GAFT, M. et al, Laser-induced time-resolved luminescence of natural titanate CaTiOSiO<sub>4</sub>. **Optical Materials**, 24, 2003, 231-142.

JUNQUEIRA, A. C. **Estudo de interações hiperfinas em óxidos *Perovskitas* do tipo La(MT)O<sub>3</sub>(MT = metais de Transição Fe, Cr, Mn e Co)**. Tese de Doutorado apresentado ao IPEN, São Paulo, SP, 2004, 124 pág.

KENNEDY, B. J. et al, Phase transicion in perovskite at elevete temperatures - a powders newtrondifraccion study, **Journal Physics Condensed**, 11, 1999, 1479–1488.

KEYSON, D. et al, Synthesis anda ceramics processing by domestic microwave oven, **Revista Cerâmica**. 52, 2006, 50-56.

KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. Materials Research Bulletin. **Journal of Matteredials Research**, 27, 1992, 1393-1405.

KOLEN'KO, Y.V. et al. A novel, controlled, and righ-yeld solvothermal drying route to nanosized barium titanate powders. **Journal of Physical Chemistry C**, 111, 2007,7306-7318.

LEITE, E. R. et al, The origin of photoluminescent in amorphous lead titanate. **Journal of Materials Science**, 38, 2003, 1175-1178.

LEONEL, V. L.. **Síntese e caracterização de compósitos Titanato de Bário-Ferrita de cobalto preparados a partir de método Sol-Gel**, Tese de Doutorado apresentada

à Universidade Federal de Minas Gerais, MG, 2010, 151 pág.

LONGO, V. M. et al. Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO<sub>3</sub>: Na experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, 104, 2008, 351.

LONGO, V. M. et al. On the photoluminescence behavior of samarium-doped strontium titanate nanostructure under UV light. A structural and electronic understanding. **Physical Chemistry Chemical Physics**. 12, 2010, 7566-7579.

LONGO, V.M. et al. Highly intense violet blue light emission at room temperature in structurally disordered SrZrO<sub>3</sub> powders. **Applied Physical Letter**. 90, 2007, 91906.

LONGO, E. et al. Density functional theory of the eletronic structure of Ba<sub>0.7</sub> Sr<sub>0.3</sub> TiO<sub>3</sub> : Photoluminescent properties and structural disorder. **Phyical Review B**, 69, 2004, 125115- 1-7.

LUCENA, P. R. et al. Photoluminescence in disordered materials. **Revista Cerâmica**, 2004, p 138-144.

LAZARO, S., et al. Relation between photoluminescence emission and local order-disorder in CaTiO<sub>3</sub> lattice modifier. **Applied Physics Letters**. 90, 2007, 111904-1-3.

MARQUES, V. S., et al. Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of CaTiO<sub>3</sub> powders. **Solid State Sciences**, 10, 2008, 1056-1061.

MARQUES, A. P. A. et al, Evolucion of photoluminescence as a funcion of the estructural order or disorder in CaMoO<sub>4</sub> nanopowders. **Journal Applied Physical**, 104, 2008, 43505.

MATHIAS B.; HIPPEL, V. Structure Eletrical and optical properties of Barium Titanate. **Physical Review**, 73, n. 3, 1947,268.

MOREIRA, M. L., **Titanatos de Alcalinos Terrosos: a ordem associada à desordem**, Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós Graduação em química

à Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2010, 113 pág.

MOREIRA, M. L. et al. Hydrothermal microwave: a new route to obtain photoluminescent crystalline BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles. **Chemistry Materials**. 20, 2008, 5381.

MOTTA, F. V. et al. Disorder-dependent photoluminescence in Ba<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> at room temperature. **Journal of Luminescence**. 129, 2009, 686-690.

NUCCI, N.V.; VANDERKOOI, J. M Effects of salts of the Hofmeister series on the hydrogen bond network of water. **Journal of Molecular Liquids**. 143, 2008, 160.

ORHAN, E. et al. Conditions giving rise to intense visible room temperature photoluminescence in SrWO<sub>4</sub> thin films: the role of disorder. **Chemistry Physical**, 312, 2005, 1.

PRAMANIK, N. C. et al. Preparation of Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> (x=0-1) nanoparticles by wet-chemical decomposition of Ti-complex and study their dielectric properties. **Journal of Alloys and Compounds**, 476, 2009, 524-528.

PANIGRAHI, M. R.; PANIGRAHI, S. Structural analysis of 100% relative intense peak of Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics by X-ray powder diffraction method. **Physica B**, 405, 2010, 1787-1791.

RODRIGUES, P. Effect of CaTiO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub> prepared by alkoxide method on cell response. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, 93, 2009, 297-303.

ROSA, L. V. **Estudo da transferência de energia entre Ce<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup> em zeólitas. Propriedades luminescentes dos complexos [Eu(phen)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>, [Eu(bpy)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> suportados nas zeólitas NH<sub>4</sub>Y.** Dissertação de mestrado apresentada a Pós-Graduação em Química à Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007, 74 pág.

ROBERTS, S. Dielectric and Pizeletric Properties of Barium Titanate. **Physical Review**, 71, n. 12, 1947, 890.

SCZANCOSKI, J. C. **Estudo das propriedades ópticas e morfológicas de pós de SrMoO<sub>4</sub> processados em sistemas hidrotérmicos**. Tese de doutorado apresentado ao programa de Pós Graduação em Química à Universidade Federal de São Carlos, SP, 2011, XX pág.

SALA, OSWALDO. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. ed. Universidade Estadual Paulista, 1996

SHIMURA, K.; MIYANAGA, H.; YOSHIDA, H., Preparation of calcium titanate photocatalysts for hydrogen production. **10<sup>th</sup> International Symposium: Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts**, Louvain-la-Neuve, Belgium, 2010, 11-15.

SREEKANTAN, S. et al, Structural and electrical characteristic of crystalline barium titanate synthesized by low temperature aqueous method. **Journal of Materials Processing Technology**, 195, 2008, 171-177.

SOUZA, A. E. **Fotoluminescência e Mecanismo de Crescimento em Titanatos Nanoestruturados**, Tese de Doutorado apresentada ao programa POSMAT à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Bauru, Bauru, SP, 2011, 154 pág.

SUNAGAWA, I. Growth Histories of Mineral Crystals as Seem from Their Morphological Features. **Physical Review. Letters**, 86, n. 26, 1999, 5277.

SOUZA, S. C. **Estrutura e Fotoluminescência do Sistema SrSnO<sub>3</sub>:Nd<sup>3+</sup>**, Tese de Doutorado apresentada à Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2009, 171 pág.

SOUZA, A. E. et al. Photoluminescence of SrTiO<sub>3</sub>: Influence of Particle Size and Morphology, **Cristal Growth & Design**. 12, 2012, 5671-5679.

SHIRATORI, Y. et al. Raman scattering studies on nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub>. Part I – isolated particles and aggregates. **Journal of Raman spectroscopy**. 38, 2007, 1288-1299.

TARTAJ, P. et al. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine“. **Journal Physical D: Applied Physics**. 2003, 36.

TRANQUILIN, R. L. **Estudo das propriedades Micro Estruturais e Ópticas do BaMoO<sub>4</sub> Processado em Hydrothermal Assistido por Microondas**. Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós Graduação POSMAT, Campus de Bauru, Araraquara, SP, Dissertação de mestrado, 2009, 97 pág.

URBACH, F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids **Physical. Review**. 92, 1953, 1324.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MINAS GERAIS, biblioteca central. Disponível em <http://www.ebah.com.br/ABAAABV/apostila-caracterização-mev-drx-an-1-quimica-gran>> Acesso em 12/07/2012

VIVEKANANDAN, R.; PHILIP, S.; KUTTY, R. N. T. Hydrothermal preparation of Ba(Ti, Zr)O fine pow-ders **Matterials Research Bull**, 22, 1986, 99.

VIVEKANANDAN, R.; KUTTY T. R. N. Characterization of Barium Titanate Fine Powders Formed From Hydrothermal Crystallization. **Powder Tecnology**, 1989, 181-192.

WADHWA, A.S. & DHALIWAL, H. S. A Textbook of Engineering Material and Metallurgy. **New Delhi, University Science Press**. 2008, 115-121.

WAINER, E.; SALOMON, A.N. London: Academic Press, **H. Piezoeletric Ceramics**, cap I, 1971, 1-5.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphos semiconductors. **Physical Review B**, 5, 1972, 3144-3151.

YANG, X. et al. Perovskite hollow cubes: morphological control, tree-dimensional twinning and intensely enhance photoluminescence. **Journal of Materials Chemistry**. 18, 2008, 3543-3546.

YANG, Q. et al. Structural, electrical, luminescent, and magnetic properties of Ba<sub>0.77</sub>Ca<sub>0.23</sub>TiO<sub>3</sub>: Eu ceramics. **Material Chemistry and Physics**, 118, 2009, 484-489.

ZHENG, H. et al. Raman spectroscopy and microwave properties of CaTiO<sub>3</sub>-based ceramics. **Journal of Applied physics**, 94, 2003, 2948-2956.

ZHU, X. et al. Microwave Hydrothermal Synthesis, Structural Characterization and Visible-Light Photocatalytic Activities of Single-Crystalline Bismuth Ferric Nanocrystals. **Journal of American Ceramic Society**, 94, 2011, 2688-2693.

ZHU, X. et al. Perovskite nanoparticles and nanowires: Microwave-hydrothermal synthesis and structural characterization by high-resolution transmission electron microscopy. **Journal of American Ceramic Society**, 91, 2008, 2683-2689.