Pigmentos e Fotoluminescência de Materiais Cerâmicos

Alessandra Zenatti

Tese de doutorado apresentada ao
programa de pós-graduação da
Interunidades em Ciência e Engenharia
de Materiais, da EESC, IFSC e IQSC,
como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em
Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: PROF. DR. ELSON LONGO

São Carlos-SP

2006

USP/IFSC/SBI

8-2-001755

OK .

Zenatti, Alessandra

Pigmentos e fotoluminescência de materiais cerâmicos”

Alessandra Zenatti – São Carlos, 2006

Tese (Doutorado) – Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais da
Universidade de São Paulo, 2006 – páginas: 145

Área: Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Élson Longo

1. Pigmentos 2. Fotoluminescência 3. Materiais Cerâmicos

1. Título

Fone (16) 3373-9589 - Fax (16) 3373-9777

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO
DE **ALESSANDRA ZENATTI**, APRESENTADA A ÁREA
INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS,
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 07/07/2006.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Elson Longo da Silva (Orientador e Presidente)

Dra. Maria Inês Basso Bernardi (IFSC / USP)

Prof. Dr. Máximo Siu Li (IFSC / USP)

Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho (UFSCar)

Profa. Dra. Maria Aparecida Zaghete Bertochi (UNESP)

DEDICATÓRIA

Dedico aos meus queridos pais, Esther e João Roberto,
por sempre estarem ao meu lado me apoiando incondicionalmente.

Ao meu amado Júnior por todo apoio e compreensão infinita. Ao meu amado filho,
Vinícius por me fazer lembrar que a vida é uma caixinha cheia de surpresas e que ela
vale a pena.

Aos meus irmãos queridos, Andreza e Anselmo, que também sempre me apoiaram, a
minha sobrinha pelo seu carinho. Aos meus tios Rose e Benê pela força moral em todos
os momentos. Aos meus sogros Marly e Lauriberto que muito torceram e me apoiaram.

Obrigada a todos pelo apoio.

Vocês são a razão da minha existência!

AGRADECIMENTOS

Ao professor Elson Longo pela orientação, compreensão, conhecimento e oportunidade durante estes anos.

A minha amiga Marcinha pela colaboração em fazer os refinamentos de Rietveld em ler e corrigir a tese, pelo apoio nos momentos decisivos, o meu muito obrigado, você me ajudou muito.

Ao pessoal da teórica (Fernanda, Sérgio, Manu e Marcão) que foram fundamentais para que eu iniciasse nesse mundo do cálculo mecânico-quântico.

Aos técnicos que sem eles seria impossível muitos afazeres.

Aos meus verdadeiros amigos do LIEC (vou preferir não citar nomes, pois não gostaria de esquecer de ninguém), pessoas que muito me apoiaram quando eu precisei, até mesmo para um desabafo no corredor do laboratório, ou aquela cervejinha no bar para um bate-papo, valeu!

Aos meus amigos Marcinha e Té, pela amizade sempre.

A FAPESP pela bolsa e suporte financeiro.

A DEUS por me permitir “terminar” o trabalho.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1

1-INTRODUÇÃO	1
1.1-Pigmentos Nanométricos	1
1.2-Titanato de Bário (BaTiO_3)	5
1.3-Dióxido de Titânio (TiO_2)	7
1.4-Fotoluminescência	9
1.4.1-Mecanismos de Emissão e Absorção	10
1.4.2-Fotoluminescência em Óxidos	12
1.5-Cálculo Mecânico-Quântico	13
1.5.1-A Construção de Modelos	16
1.5.2-Modelos Finitos	17
1.5.3-Modelos Periódicos	18
1.6-Objetivo	21

CAPÍTULO 2

2-Procedimento Experimental	22
2.1-Obtenção dos Pós Pelo Método dos Precursores Poliméricos	22
2.2-Preparação do Citrato de Titânio	23
2.3-Gravimetria do Citrato de Titânio	24

2.5-Preparação das Resinas de TiO_2	27
--	----

CAPÍTULO 3

3-Resultados e Discussão I-Pigmentos Cerâmicos a Base de BT e BT:Ni	29
3.1-Análise Termogravimétrica dos Pós de BT e BTNi	29
3.2-Difração de Raios X (DRX)	31
3.3-Cálculo do Fator da Tetragonalidade e Tamanho de Cristalito	33
3.4-Espectroscopia de Infravermelho	35
3.5-Espectroscopia Raman	36
3.6-Espectroscopia de UV-Visível e Colorimetria	38

CAPÍTULO 4

4-Resultados e Discussão II-Pigmentos Cerâmicos: $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$, $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ e $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x+y)}\text{O}_3$	46
4.1-Difração de Raios X (DRX)	46
4.2-Refinamento de Rietveld	50
4.2.1-DRX para Refinamento de Rietveld	50
4.2.2-Análises dos DRX por meio do Refinamento Rietveld	52
4.3-Espectroscopia Raman	63
4.4-Espectroscopia de UV-Vis	64

4.5-Diagrama de Tanabe-Sugano	68
4.6-Espectroscopia de Reflectância na Região do Infravermelho	70
4.7-Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	73
4.8-Conclusões Parciais dos Capítulos 3 e 4	77

CAPÍTULO 5

5-Resultados e Discussão III:Fotoluminescência-BT	78
5.1-Difração de Raios X (DRX)	78
5.2-Fotoluminescência	79
5.3-Espectroscopia UV-Vis	81
5.4-Conclusões Parciais do Capítulo 5	82

CAPÍTULO 6

6-Resultados e Discussão IV: Cálculo Mecânico-Quântico do BT	83
6.1-Detalhes Computacionais	83
6.2-Resultados dos Cálculos Mecânicos-Quânticos para oBT-c e BT-a	86
6.3-Resultados dos Cálculos Mecânicos-Quânticos (CMQ) para o BT _{Exp800} , BT:Ni _{Exp800} , BT _{Teo800} , BT _{Exp1000} , BT:Ni _{Exp1000} e BT _{Teo1000}	93
6.4-Conclusões Parciais do Capítulo 6	108

CAPÍTULO 7

7-Resultados e Discussão IV: Fotoluminescência do TiO ₂	110
7.1-Resultados Experimentais	110
7.2-Detalhes Computacionais	120
7.3-Resultados dos Cálculos Mecânicos-Quânticos para o TiO ₂ -c e TiO ₂ -a	121
7.4-Conclusões Parciais do Capítulo 7	127

CAPÍTULO 8

8-Conclusões	128
--------------	-----

CAPÍTULO 9

Trabalhos Futuros	131
-------------------	-----

CAPÍTULO 10

10-Bibliografias	132
------------------	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura-1.1-Eschema representativo das recombinações de transições de emissão em um semicondutor	11
Figura-2.1-Representação esquemática do Método Pechini.	23
Figura-2.2-Fluxograma da preparação das resinas poliméricas precursoras dos pós de BT.	25
Figura-3.1-TG e DSC do BT e do $Ba_{0,6}Ni_{0,4}TiO_3$ com taxa de aquecimento de $10^{\circ}C/min$. e fluxo de ar de $15cm^3/min$.	30
Figura-3.2-DRX dos pós de BT puro, dopado com Ni (0,5, 1, 10 e 20 %) e $NiTiO_3$ calcinados a $380^{\circ}C/90min$ e $1000^{\circ}C/2h$.	32
Figura-3.3-Espectro de infravermelho das amostras calcinadas a $380^{\circ}C/90min$ e $1000^{\circ}C/2h$.	36
Figura-3.4-Figura-3.4-Espectros Raman das amostras $BaTiO_3$ (a), $NiTiO_3$ (b) e $Ba_{0,995}Ni_{0,005}TiO_3$ calcinadas a $380^{\circ}C/90min$ e $1000^{\circ}C/2h$.	37
Figura-3.5-Espectro de UV-Vis para o $NiTiO_3$ (a) e a comparação da cor do pó em relação ao branco-padrão com diferentes iluminantes (b).	40
Figura-3.6-Espectro de UV-Vis para o $BaTiO_3$ (a) e a comparação da cor do pó em relação ao branco-padrão com diferentes iluminantes (b).	40
Figura-3.7-Espectro de UV-Vis para o $Ba_{0,995}Ni_{0,005}TiO_3$ (a) e a comparação da cor do pó em relação ao branco-padrão com diferentes iluminantes (b).	41

Figura-3.8-Espectro de UV-Vis para o $\text{Ba}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{TiO}_3$ (a) e a comparação da cor do pó em relação ao branco-padrão com diferentes iluminantes (b). 42

Figura-3.9-Espectro de UV-Vis para o $\text{Ba}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{TiO}_3$ (a) e a comparação da cor do pó em relação ao branco-padrão com diferentes iluminantes (b). 42

Figura-3.10-Espectro de UV-Vis para o $\text{Ba}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{TiO}_3$. (a) e a comparação da cor do pó em relação ao branco-padrão com diferentes iluminantes (b) 43

Figura-4.1-DRX dos pós de BT puro calcinado a 380°C/90min, 800°C e 1000°C. 46

Figura-4.2-DRX dos pós de $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (a) $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ (b) e $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x+y)}\text{O}_3$ (c), sendo $x=2,5$ % em mol, calcinados a 380°C/90min, 800°C e 1000°C/2h. 47

Figura-4.3-DRX dos pós de $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (a) $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ (b) e $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x+y)}\text{O}_3$ (c), sendo $x=5,0$ % em mol, calcinados a 380°C/90min, 800°C e 1000°C/2h. 48

Figura-4.4-DRX dos pós de $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (a) $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ (b) e $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x+y)}\text{O}_3$ (c), sendo $x=10,0$ % em mol, calcinados a 380°C/90min, 800°C e 1000°C/2h. 49

Figura-4.5-DRX obtidos para as amostras de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ calcinado a 1000°C/2h. 51

Figura-4.6-DRX obtidos para as amostras de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ calcinado a 1000°C/2h. 52

Figura-4.7-Valores dos parâmetros de rede como função da concentração de Ni (a) e Razão c/a como função da concentração de Ni (b). No detalhe as reflexões de Bragg pertencentes aos planos (002)/(200). 56

Figura-4.8-Análises dos padrões DRX experimentais (círculos vermelhos), calculados (linha preta) pelo refinamento Rietveld para as amostra de BaTiO_3 (a) e $\text{Ba}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{TiO}_3$ (b) calcinado a 1000°C/2h. 57

Figura-4.9-Análises dos padrões de DRX obtidos experimentalmente (círculos vermelhos), calculados (linha preta) para o $\text{BaNi}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$. Abaixo são apresentados: a diferença entre o difratograma calculado e experimental (linha azul); os traços verdes por linha são os planos de difração do BaTiO_3 , NiO , BaCO_3 e Ba_2TiO_4 . 59

Figura-4.10-DRX das amostras de BaTiO_3 (a) e $\text{Ba}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (b) calcinados a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$. 61

Figura-4.11-Análises dos padrões de DRX obtidos experimentalmente (círculos vermelhos), calculados (linha preta). Abaixo são apresentados: a diferença entre o difratograma calculado e experimental (linha azul); os traços verdes por linha são os planos de difração do BaTiO_3 (a) e BaTiO_3 e NiO (b). 62

Figura-4.12-Espectroscopia de UV-Vis dos pós de $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (a) $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ (b) e $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x+y)}\text{O}_3$ (c), sendo $x=2,5$ % em mol, calcinados a $380^\circ\text{C}/90\text{min}$ e 800°C e $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$. 64

Figura-4.13-Espectroscopia de UV-Vis dos pós de $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (a) $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ (b) e $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x+y)}\text{O}_3$ (c), sendo $x=5,0$ % em mol, calcinados a $380^\circ\text{C}/90\text{min}$ e 800°C e $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$. 66

Figura-4.14-Espectroscopia de UV-Vis dos pós de $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (a) $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ (b) e $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x+y)}\text{O}_3$ (c), sendo $x=10,0$ % em mol, calcinados a $380^\circ\text{C}/90\text{min}$ e 800°C e $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$. 67

Figura-4.15-Diagrama dos níveis de energia (Tanabe-Sugano) para íons d^8 em um campo octaédrico. 68

Figura-4.16-Espectros eletrônicos dos pós de $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (a) $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ (b) e $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x+y)}\text{O}_3$ (c), calcinados a 380°C/90min 1000°C/2h. 69

Figura-4.17-Espectros UV-Visível e infravermelho dos pós de $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (a) $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ (b) e $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x+y)}\text{O}_3$ (c), sendo $x=0$; 2,5; 5,0 e 10,0 % respectivamente, calcinados a 380°C/90min 1000°C/2h. 72

Figura-4.18-Imagem de campo claro de MET do BT-puro (— 200 nm) (a) e o padrão de difração (— 10 μm) (b), calcinado a 1000°C/2h. 73

Figura-4.19-Imagem de campo claro de MET do BT dopado com 1,0 % em mol de Ni (— 200 nm) (a) e o padrão de difração (— 10 μm) (b), calcinado a 1000°C/2h. 74

Figura-4.20-Imagem de campo claro de MET do BT dopado com 2,5 % em mol de Ni (— 200 nm) (a) e o padrão de difração (— 10 μm) (b), calcinado a 1000°C/2h. 75

Figura-4.21-Imagem de campo claro de MET do BT dopado com 5 % em mol de Ni (— 200nm) (a) e o padrão de difração (— 10 μm) (b), calcinado a 1000°C/2h. 76

Figura-4.22-Imagem de campo claro de MET do BT dopado com 10 % em mol de Ni (— 100 nm) (a) e o padrão de difração (— 10 μm) (b), calcinado a 1000°C/2h. 76

Figura-5.1-DRX dos pós de BT calcinados a 300°C/20h, 350°C/20h e 400°C/2h em atmosfera de O_2 . 79

Figura-5.2-Espectros de FL a temperatura ambiente dos pós BaTiO_3 calcinados a 300, 350 e 400°C/20h em atmosfera de oxigênio. O comprimento de onda de excitação foi de 488 nm, linha de laser de íons argônio. 80

Figura-5.3-Espectro de absorção das amostras calcinadas a 300, 350 e 450°C/20h em atmosfera de oxigênio. 81

Figura-6.1-Otimização dos parâmetros de rede do BT-T.	84
Figura-6.2-Modelo periódico: 1x1x2 super-cela da cela unitária BaTiO ₃ BT-c (a)	
Modelo periódico: BT-a (b) o vetor do Ti10 foi deslocado (0 0 0.5) Å.	86
Figura-6.3-Estrutura de bandas do BT-c (a) e do BT-a (b).	87
Figura-6.4-Diagrama de energia dos orbitais cristalinos (OC) do BT-c e BT-a.	89
Figura-6.5-Densidade de estados (DOS) atômica e total do BT-C (a) e do BT-a (b).	90
Figura-6.6-Representação gráfica das densidades de carga dos contornos e superfícies do BT-c (a) e BT-a (b). A área em cinza representa o plano Os números são as cargas formais do Ba e dos clusters [TiO ₆]/[TiO ₅] na rede.	91
Figura-6.7-Estrutura cristalina do BT. As distâncias interatômicas designadas por letras estão listadas na Tabela 6.1.	95
Figura-6.8-Estrutura de bandas da primeira zona de Brillouin para os modelos BT _{Exp800} (a), BT:Ni _{Exp800} (b) e BT _{Teo800} (c).	98
Figura-6.9-Estrutura de bandas da primeira zona de Brillouin para os modelos BT _{Exp1000} (a), BT:Ni _{Exp1000} (b) e BT _{Teo1000} (c).	99
Figura-6.10-Densidade de estados (DOS) para os modelos BT _{Exp800} (a), BT:Ni _{Exp800} (b) e BT _{Teo800} (c).	100
Figura-6.11-Densidade de estados (DOS) calculadas para os modelos BT _{Exp1000} (a), BT:Ni _{Exp1000} (b) e BT _{Teo1000} (c).	102
Figura-6.12-Diagrama das contribuições mais importantes dos orbitais cristalinos, do ponto M na banda de valência ao ponto Γ na banda de condução, para os modelos BT _{Exp800} (a), BT:Ni _{Exp800} e BT _{Teo800} (c).	104

Figura-6.13-Diagrama das contribuições mais importantes dos orbitais cristalinos, do ponto M na banda de valência ao ponto Γ na banda de condução, para os modelos $BT_{Exp1000}$ (a), $BT:Ni_{Exp1000}$ e $BT_{Teo1000}$ (c). 105

Figura-6.14-Representação gráfica dos contornos de densidades de cargas e a representação gráfica da superfície para os modelos BT_{Exp800} (a), $BT:Ni_{Exp800}$ (b) e $BT_{Exp1000}$ (c) e $BT:Ni_{Exp1000}$ (d). 107

Figura-7.1-Espectros Raman para os pós calcinados a 250, 300, 350, 400 e 450°C por 20 horas e 800/1h e 800°C/2h em fluxo de oxigênio. 111

Figura-7.2-Espectros Raman para os pós calcinados a 300°C/2h, 300°C/8h, 300°C/16h, 300°C/20h e 300°C/24h em fluxo de oxigênio. 111

Figura-7.3-DRX dos pós calcinados a 250, 300, 350, 400, 450°C/20h, 800°C/1h, 500 e 800°C/2h em fluxo de oxigênio. 112

Figura-7.4-Espectros Raman para os pós calcinados a 300°C/2h, 300°C/8h, 300°C/16h, 300°C/20h e 300°C/24h em fluxo de oxigênio. 113

Figura-7.5-Espectro de FL a temperatura ambiente para os pós de TiO_2 calcinados a 250, 300, 350, 400 e 450°C/20h em fluxo de oxigênio. O comprimento de onda de excitação foi de 488 nm com laser de argônio. 114

Figura-7.6-Espectro de FL a temperatura ambiente para os pós de TiO_2 calcinados a 300°C/2h, 300°C/8h, 300°C/16h, 300°C/20h e 300°C/24h em fluxo de oxigênio. O comprimento de onda de excitação foi de 488 nm com laser de argônio. 115

Figura-7.7-Espectros de FL a temperatura ambiente para os pós de TiO_2 calcinados a 300/20h, 800/1h e 800°C/ em fluxo de oxigênio. O comprimento de onda de excitação foi de 488 nm com laser de argônio. 116

- Figura-7.8- Imagem de campo claro de MET (a) e imagem de MET de alta resolução (b) para o pó de TiO_2 calcinado a 800/1h em fluxo de oxigênio. 117
- Figura-7.9- Imagem de campo claro de MET (a) e imagem de MET de alta resolução (b) para o pó de TiO_2 calcinado a 800/2h em fluxo de oxigênio. 118
- Figura-7.10-Imagem de campo claro de MET para o pó de TiO_2 calcinado a 800/2h (a) e distribuição do tamanho de partículas (b). 119
- Figura-7.11-Modelo periódico TiO_2 -c (a): supercela 1x1x2 de TiO_2 da cela unitária. Modelo periódico de TiO_2 -a: Ti3 foi deslocado pelos vetor (0 0 0.5) Å 121
- Figura-7.12-Densidade de estados (DOS) atômica e total para os modelos TiO_2 -c (a) e TiO_2 -a (b). 122
- Figura-7.13-Estrutura de bandas da primeira zona de Brillouin para os modelos TiO_2 -c (a) e TiO_2 -a (b). 123
- Figura-7.14-Diagrama das contribuições mais importantes dos orbitais cristalinos, do ponto Γ na banda de valência ao ponto Γ para o modelo TiO_2 -c (a) e do ponto M na banda de valência ao ponto Γ na banda de condução para os modelo TiO_2 -a (b). 124
- Figura-7.15-Representação gráfica dos contornos de densidades de cargas e a representação gráfica da superfície para os modelos TiO_2 -c (a) e TiO_2 -a (b). 125

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela-2.1-Reagentes utilizados nas sínteses dos compostos.	22
Tabela-3.1-Fator de tetragonalidade e tamanho de cristalito.	34
Tabela-3.2-Espectro Eletromagnético na região do UV-visível.	39
Tabela-3.3-Coordenadas colorimétricas L , a^* , b^* , para o $BaTiO_3$, $NiTiO_3$ e para todos os demais compostos $Ba_{1-x}Ni_xTiO_3$, onde, $a^* < 0$ (verde), $a^* > 0$ (vermelho), $b^* < 0$ (azul) e $b^* > 0$ (amarelo).	44
Tabela-4.1-Fator de tetragonalidade e tamanho de cristalito.	50
Tabela-4.2-Posições atômicas, grupos espaciais e parâmetros de rede da literatura.	53
Tabela-4.3-Parâmetros estruturais: parâmetros de rede (a e c), ocupações do Ba e Ni (occ), fator térmico B, posição atômica z para o Ti, O(1) e O(2) e fator de confiabilidade R_{Bragg} .	55
Tabela-4.4-Porcentagens das fases s estimadas por meio de refinamento Rietveld.	58
Tabela-4.5-Parâmetros estruturais calculados para a amostra de $BaNi_{0,1}Ti_{0,9}O_3$	60
Tabela-4.6-Parâmetros estruturais calculados para as amostras de $BaTiO_3$ $Ba_{0,9}Ni_{0,1}TiO_3$.	63
Tabela-4.7-Energia de “gap” dos compostos $Ba_{(1-x)}Ni_xTiO_3$, $BaNi_xTi_{(1-x)}O_3$ e $BaNi_xTi_{(1-x-y)}O_3$, calcinados a $380^\circ C/90min$ $1000^\circ C/2h$.	70
Tabela-6.1-Parâmetros dos refinamentos de Rietveld dos pós calcinados a $800^\circ C/2h$ utilizados nos cálculos mecânico-quântico.	93

Tabela-6.2-Parâmetros dos refinamentos de Rietveld dos pós calcinados a 1000°C/2h utilizados nos cálculos mecânico-quântico. 94

Tabela-6.3-Energias para os modelos BT_{Exp800} , $BT:Ni_{Exp800}$, BT_{Teo800} , $BT_{Exp1000}$ e $BT:Ni_{Exp1000}$ e $BT_{Teo1000}$. Todos os valores foram tirados dos modelos teóricos com exceção da energia de gap experimental que foi extraída do espectro de absorção UV-vis. 97

Tabela-7.1 Valores “gap” experimental e teórico. 126

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

3.1-Lei de Bragg	33
3.2-Distância Interplanar	33
3.3-Equação de Scherrer	34

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

- (CICPs)-complex inorganic color pigments
- (RI)-reflectância infravermelha
- (E_g)-Energia de “gap”
- (FL)-fotoluminescência
- (BV)-Banda de valência
- (BC)-Banda de condução
- (EL)-elétrons livres
- (BL)-buracos livres
- (BT)-BaTiO₃
- (BTNi)-BaTiO₃ dopado com Ni
- (ST)-SrTiO₃
- (PT)-PbTiO₃
- (CTVE)-excitação vibracional com transferência de carga
- (DRX)-difração de raios-X
- (TiO₂)-dióxido de titânio
- (UV-vis)-UV-visível
- (BT-c)-BaTiO₃-cristalino
- (BT-a)-BaTiO₃-desordenado
- (TiO₂-c)-TiO₂ cristalino
- (TiO₂-a)-TiO₂-desordenado
- (MET)-Microscopia Eletrônica de Transmissão

Resumo

Os materiais nanoparticulados têm atraído atenção considerável da comunidade científica, devido às propriedades excepcionais destes materiais, pois na maioria das vezes apresentam melhores propriedades tais como: magnéticas, ópticas, ponto de fusão, reatividade superficial, com relação às propriedades atribuídas aos pós ultra-finos. Neste trabalho o estudo de pós nanométricos foi feito para compostos de BaTiO_3 puro e dopado com Ni e TiO_2 . Os pós de BaTiO_3 dopado com Ni foram estudados para aplicação como pigmento, apresentando uma coloração verde e tamanhos de partículas entre 100 a 34 nm. O BaTiO_3 puro foi estudado a propriedade fotoluminescente à temperatura ambiente para o material desordenado, calcinado a 300, 350 e 400°C/20h. O material calcinado a 300°C/20h apresentou a melhor propriedade fotoluminescente. Para os pós de TiO_2 foi estudada a propriedade fotoluminescente à temperatura ambiente na forma cristalina e desordenados, calcinados a 300°C por diferentes tempos 2, 8, 16, 20 e 24h, por diferentes temperaturas 250, 300, 350, 400, 450°C/20h, calcinados a 800°C/1h e 800°C/2h. A melhor propriedade fotoluminescente foi obtida para o material calcinado 300°C/20h. O TiO_2 calcinado a 800°C/1h apresentou propriedade fotoluminescente a temperatura ambiente na região do visível e do infravermelho, enquanto o calcinado a 800°C/2h apenas na região do infravermelho. Para uma melhor compreensão das propriedades destes compostos foram realizados os cálculos mecânico-quântico para o BaTiO_3 cristalino e desordenado, BaTiO_3 dopado com Ni e para o TiO_2 cristalino e desordenado. A correlação entre a parte experimental e os cálculos mecânico-quântico foram ferramentas de grande valor para uma análise mais concisa das propriedades fotoluminescentes e a influência da adição do dopante à rede cristalina.

ABSTRACT

Materials in nanometric scale have attracted a considerable attention of the scientific community, due to the exceptional properties presented by these materials. These materials, in the majority of cases, present enhanced properties such as: magnetic and optical properties, melting point, superficial reactivity related to ultra-fine powders. In this work, the study of nanosized powders was accomplished by the synthesis of pure BaTiO_3 compounds, Ni doped BaTiO_3 and TiO_2 . The Ni doped compounds were investigated as pigments, presenting a greenish color and particle size ranging from 34 to 100nm. On the other hand, the photoluminescent properties of undoped disordered BaTiO_3 were studied at room temperature, being previously heat treated at 300, 350 and 400°C/20h. The material calcined at 300°C/20h presented the best response. The photoluminescent properties at room temperature of crystalline and disordered TiO_2 were also investigated. The powders were heat treated at 300°C for 2, 8, 16, 20 e 24h, and different temperatures 250, 300, 350, 400, 450°C/20h, and finally, 800°C for 1 and 2h. Once again, the material calcined at 300°C/20h presented the best response. TiO_2 treat at 800°C/1h presented photoluminescent properties at room temperature in the visible and infrared regions, while the powder clacined at 800°C/1h presented photoluminescent properties only in the infrared region. Theoretical calculation was carried out for a better comprehension of the properties presented by the compounds. The correlation between the experimental part and the calculation was a very useful tool for a more concise analysis of the photoluminescent properties and the influence of the addition of the dopant into the lattice.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1-INTRODUÇÃO

1.1-Pigmentos Nanométricos

Os materiais nanoestruturados e nanoparticulados têm atraído consideravelmente a comunidade científica, devido às propriedades excepcionais destes materiais. Estes materiais na maioria das vezes apresentam melhores propriedades, tais como: magnéticas, ópticas, ponto de fusão, reatividade superficial, com relação às propriedades atribuídas aos pós ultra-finos. As propriedades físicas e químicas destes materiais em nanoescala (usualmente definido entre 1-100 nm) são de grande interesse e importância para futuras aplicações tecnológicas.^[1-4] Um exemplo destas diferenças em escala nanométricas são os nanofios de ouro. Estes em escala nanométrica não obedecem à clássica lei de Ohm, um dos pilares da microeletrônica, segundo a qual a intensidade da corrente elétrica varia linearmente de acordo com o diâmetro do fio.^[5]

A correlação entre propriedade e tamanho de partícula é bem conhecida desde o século XIX, em que Faraday demonstrou que a cor das partículas de ouro (Au) coloidal podem ser modificadas, mudando o seu tamanho. Desta forma, grande parte destes estudos ainda estão concentrados em aplicações ópticas e eletrônicas destes materiais.^[6-12]

O estudo na área de pigmento ou especificamente para esta aplicação há muito a explorar. Os materiais usados para aplicação como pigmento são preparados a altas temperaturas ($> 500^{\circ}\text{C}$) e conseqüentemente apresentam partículas maiores que 500 nm. Entretanto, para aplicações especiais como: colorir e estabilização-UV em plásticos, filmes finos transparentes e vidros, tintas, recobrimento em materiais

luminescentes são requeridos pigmentos com tamanho de partículas menores que 500 nm.^[13]

Nas transições d-d ou absorção pelo compartilhamento da rede na origem da cor, o grau de opacidade da cor de um pigmento estão diretamente relacionados com o grau de cristalinidade do material e tamanhos de partículas. Devido a isso, a preparação de pigmentos nanométricos é considerada difícil porque para melhorar a razão superfície-volume das partículas é necessário a utilização de temperaturas menores durante as sínteses para minimizar o crescimento das partículas.^[13] Materiais nanocristalinos têm sido preparados por vários métodos, porém, a qualidade da cor de materiais nanocristalinos não tem sido muito estudada.^[14-16] Devido a isso, o estudo e o desenvolvimento de pesquisa na área de pigmentos nanométricos é de suma importância para obtenção de pós com alta qualidade, que podem ser aplicados como pigmentos para decoração, bem como para camadas protetoras, coloração de plásticos, fibras, papel, borracha, vidros, esmaltes, porcelanas esmaltadas, tintas para impressão e cosméticos.^[17]

O desenvolvimento de pigmentos cerâmicos exige que algumas linhas dentro da pesquisa sejam priorizadas. No caso, a cor é uma propriedade importante e está relacionada às propriedades ópticas do sistema estudado. Sendo assim, é necessário o conhecimento dos parâmetros que influenciam a reflexão, absorção e transmissão destes pigmentos.

Os pigmentos são em geral constituídos por uma rede hospedeira, a matriz, em que se integra o componente pigmentante, normalmente um cátion de transição ou transição interna e os possíveis componentes modificadores que estabilizam, confere ou reafirmam as propriedades pigmentantes.

Um pigmento cerâmico é um composto inorgânico que por sua vez necessita apresentar as seguintes características.^[18-22]

- Estrutura cristalina estável à altas temperaturas;
- Ser insolúvel no material no qual será empregado;
- Granulometria adequada;
- Ser resistente à ataques ácidos, álcalis ou abrasivos;
- Não liberar gases no seio do vidrado.

Estas propriedades para serem reproduzíveis, precisam de um rígido controle do material, tanto na síntese como no seu tratamento térmico (calcinação). Com isso pode-se dizer que um sistema pigmentante é regido pela sua cristaloquímica e sua termodinâmica. Isto é característica tanto de um sistema pigmentante isolado como para aqueles constituídos em um material cerâmico em conjunto, como por exemplo o sistema pigmento-vidrado-fundente.^[23]

Dentro desta idéia as linhas atuais dentro da pesquisa à serem priorizadas são:

- Obter novas estruturas hospedeiras;
- Aprofundar os conhecimentos das estruturas hospedeiras atuais;
- Intensificar a força pigmentante;
- Descobrimento de novos pigmentos nos óxidos;
- Desenvolvimento de pigmentos encapsulados e de oclusão;
- Melhoria na estabilidade das cores.

Quando a pesquisa de um composto é focada para ser aplicado como pigmento, busca-se priorizar o controle das variáveis que podem melhorar ou deteriorar a qualidade do material, pois independente do sistema (matriz) ao qual se pesquisa a influência na qualidade do produto final depende do controle dos

parâmetros já citados acima^[24-27]. A síntese é um dos fatores que contribui fortemente nas propriedades finais.

Em termos químicos, pode se dizer que é necessário que o sistema alcance o equilíbrio, de forma que o produto final tenha uma composição fixa e previsível.

Há várias maneiras de sintetizar um composto com tamanhos de partículas de ordem nanométrica ou micrométrica, seja para aplicação como pigmento ou não. As formas mais utilizadas são laser-indução^[28], processo hidrotermal^[29], pirólise^[30], mistura de óxidos^[31], sol-gel^[19,32-35] e processo dos precursores poliméricos que é uma variação do método sol-gel^[36-42].

Independente do método de obtenção utilizado na síntese dos pigmentos estes quando expostos à luz solar emitem uma grande parcela de energia na região do visível, também emitem uma quantidade significativa de energia nas regiões do ultravioleta e infravermelho. Aproximadamente 5% da energia total do sol esta na região ultravioleta, 51% na região do infravermelho e 44% da energia que alcança a superfície da terra na região do visível. Sendo assim o branco é o pigmento de reflectância no infravermelho (RI) ideal, e ainda reina supremo na indústria de vinil. Durante os anos, porém, aumentaram drasticamente a procura de outras cores. O uso de pigmentos diferente de TiO_2 ficou necessário. Aumento da coloração, cobertura espacial e propriedades de reflectância de pigmentos altamente duráveis são uma necessidade para as indústrias de tintas, automóveis, aplicações marinhas e navais, onde não são aceitos apenas pigmentos brancos. Pigmentação típica para tintas bege são confiados aos pigmentos de CICPs (complex inorganic color pigments) para o marrom (como MnSbTi e FeTi) e amarelo (como NiSbTi e CrSbTi). Estes pigmentos possuem propriedades de reflectância na região do infravermelho de boas à excelentes.

Desta forma a geração de novos produtos resistentes a radiação infravermelha mostra que pigmentos podem ser mais que agentes colorantes, eles também podem ter funções protetoras em vários aspectos e ter papel fundamental em suas aplicações.^[43] Um bom composto para esta aplicação é o BaTiO_3 , que apesar de ser estudado principalmente devido a suas propriedades dielétricas, ele também apresenta características que podem ser incessantes para seu uso como matriz de pigmentos. Para melhor entendimento das suas características principais estas serão descritas em detalhes a seguir.

1.2-Titanato de Bário (BaTiO_3)

Titanato de bário (BaTiO_3), é um material eletro-cerâmico que cristaliza-se em uma estrutura perovskita. Ele tem sido extensivamente estudado devido suas interessantes propriedades ferroeletricidade, e sua alta constante dielétrica. Na fase cúbica exibe alta constante dielétrica enquanto que na fase tetragonal possui propriedades ferroelétricas, piezoelétricas e termoelétricas.^[44-50] Estas propriedades podem ser modificadas por meio da adição de dopantes na rede.

Os dopantes divalentes podem substituir tanto no sítio do bário como no sítio do titânio. Quando há substituição no sítio do bário, existe neutralidade nas cargas na rede. No entanto, a substituição no sítio do titânio promove a formação de vacâncias de oxigênio para manter a eletroneutralidade. Por outro lado, alguns tipos de substituição podem ser descartados por serem energeticamente menos favorável. Em particular, na substituição de íons aceptores no sítio do titânio, a formação de buracos para compensação de carga é menos favorável do que a formação de vacância de oxigênio para compensação. Medidas da condutividade elétrica a altas temperaturas

para o BaTiO_3 puro e dopado indicam que buracos de elétrons são defeitos minoritários em comparação as vacâncias de oxigênio. Há muitos artigos na literatura referentes ao BT quanto à dopagem com íons aceptores e doadores, além de descreverem como estas dopagens influenciam nas propriedades mencionadas acima.^[51-55]

O BaTiO_3 quando dopado com Ni, o estado de valência provável é Ni^{2+} no sítio do bário e Ni^{3+} no sítio do titânio. Assim sendo, os íons Ni podem ocupar tanto o sítio do Ba^{2+} , como o sítio do Ti^{4+} . A presença de fases adicionais de NiO pode também reduzir o tamanho dos grãos do BT.^[56]

A fotoluminescência (FL) é uma propriedade inerente à família do cristal perovskita ABO_3 e apresenta uma emissão de banda larga na região espectral do visível (chamada de luminescência “verde”) com picos em aproximadamente 2,4 eV para o SrTiO_3 , 2,5 eV para o BaTiO_3 , 2,15 eV para KNbO_3 e outras perovskitas também nesta região do espectro. A natureza da banda larga da luminescência universal para os compostos ABO_3 (óxidos tipo perovskita) é ainda um assunto de muita discussão. Existem muitos mecanismos propostos com a finalidade de explicar a FL, como recombinação doador-aceptor, transições em complexos MeO_6 , recombinação de polarons elétrons-buraco e excitação vibracional com transferência de carga (CTVE) tem sido proposto.^[45]

A conhecida FL em baixas temperaturas para cristais do tipo perovskita ABO_3 devido a sua ampla variedade de propriedades eletrônicas, magnéticas e óticas. O BT puro tem recebido grande atenção, desde que foi descoberto que amostras cristalinas apresentam, quando excitadas com radiação acima do “gap” de energia, uma banda larga luminescente na região do visível que aparece à baixa temperatura (45K). A fotoluminescência para BT nanocristalino tem sido detectada a temperatura

ambiente e com energia de excitação menor do que a energia de banda “gap”. Esta FL tem sido atribuída ao tamanho das partículas e a presença de vacâncias de oxigênio na rede.^[55] Nosso grupo relatou intensa FL na região do visível à temperatura ambiente em pós e filmes compostos de ATiO_3 (onde A= Pb, Ca, Sr, e Ba), no estado desordenado, ou seja, independente do tamanho das partículas. As estruturas com alto grau de cristalinidade dos compostos de ATiO_3 obtidos pelo método dos precursores poliméricos não são fotoluminescentes à temperatura ambiente, mesmo apresentando tamanho de partículas nanométricas.^[58-65]

Em resumo, o BT tem sido extensivamente estudado para aplicações como componente para circuitos eletrônicos, dispositivos eletro-ópticos, termistores, capacitores de multi-camadas. No entanto, para aplicações pigmentantes apenas um trabalho publicado em 2000 foi encontrado na literatura.^[66] Em adição ao estudo das propriedades fotoluminescentes do BT, o estudo da propriedade FL do dióxido de titânio pode fornecer informações importantes acerca dos mecanismos envolvidos na fotoluminescência e também informações sobre a validade dos modelos teóricos propostos. Para um melhor entendimento destes tópicos, as características do TiO_2 são descritas em detalhes a seguir.

1.3-Dióxido de Titânio (TiO_2)

Dióxido de titânio (TiO_2) é quimicamente estável e não-tóxico, por isso, tem sido extensivamente estudado devido as suas várias aplicações como sensores, pigmentos, catalisadores ou fotocatalisadores, material FL, cosméticos e na medicina.^[67,68]

TiO₂ existe em três fases diferentes, brooquita (ortorrômbica, Pcab), anatase (tetragonal, I4₁/amd) e rutilo (tetragonal, P4₂/mmn).^[69] As diferentes fases do TiO₂ influenciam nas propriedades do mesmo. Apenas a fase rutilo é estável a altas temperaturas (> 800°C), já as fases brooquite e anatase são estáveis a temperaturas menores.^[70]

As fases anatase e rutilo apresentam vacâncias de oxigênio como defeitos dominantes, porém, apresentam espectros de FL completamente diferentes. Devido as diferenças de simetria das duas fases, se torna um desafio prever as modificações de distribuições de estados de energia como uma função do deslocamento iônico.^[71]

A FL do TiO₂ tem sido estudada com mais detalhes na gama do espectro da região do visível e ultravioleta (UV), embora uma investigação na região do infravermelho já tenha sido feita. O "gap" de energia para a fase rutilo é aproximadamente 3,0 eV, enquanto que para a fase anatase é de 3,2 eV.^[72] O espectro de FL para as duas fases é diferente, o espectro dominante do rutilo tem o pico na região do infravermelho (1,5 eV), enquanto que a anatase tem uma banda larga dominante na região do visível.^[71] Estudos feitos por Deb^[73] apresentaram uma forte FL para o TiO₂ (policristalino) a temperatura de 77 K (-196°C), já a temperatura ambiente a propriedade FL foi totalmente extinta.

Dentro deste contexto, o estudo experimental-teórico do TiO₂ parece ser também importante para o entendimento dos mecanismos envolvidos na propriedade fotoluminescência de óxidos.

1.4-Fotoluminescência

A fotoluminescência (FL) é a propriedade que alguns compostos possuem de converter certos tipos de energia em emissão de radiação eletromagnética. Isto ocorre quando elétrons são excitados, e subseqüentemente decaem por meio de transições radiativas. As transições chamadas de radiativas são aquelas que apresentam a emissão de um fóton, quando os elétrons voltam para o estado fundamental.^[74]

A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente ocorre usualmente na região do visível, mas o mesmo pode ocorrer em outras regiões do espectro, tais como, no ultravioleta e infravermelho. A luminescência é observada em todas as fases da matéria (gás, líquido e sólido), tanto para compostos orgânicos como para inorgânicos.

O termo luminescência é utilizado como uma generalização do fenômeno. Ela é classificada de acordo com o modo de excitação. Há vários tipos de luminescência, sendo o que as diferem entre si é a energia utilizada para a excitação. A fotoluminescência é a excitação dos elétrons pela absorção de fótons, utilizando-se uma radiação eletromagnética. A eletroluminescência é excitada pela aplicação de um campo elétrico. A catodoluminescência por um feixe de elétrons de alta energia. A quimiluminescência pela energia de uma reação química. A termoluminescência não se refere à excitação térmica, mas sim à estimulação térmica de emissão luminescente a qual foi excitada por outro meio.^[75]

A fotoluminescência inclui tanto a fluorescência como a fosforescência. A fluorescência difere da fosforescência, no fato de que as transições de energia eletrônica responsáveis pela fluorescência não envolvem a mudança de spin eletrônico. Como consequência, a fluorescência tem tempo de vida curto, cessando

quase que imediatamente ($<10^{-5}$ s). Em contraste, uma mudança de spin eletrônico, acompanha as emissões fosforescentes, a qual faz a radiação poder durar por um tempo facilmente detectável após o término da irradiação, freqüentemente vários segundos ou mais.^[74]

1.4.1-Mecanismos de Emissão e Absorção

Os semicondutores são caracterizados pela banda de valência e banda de condução, separados pela banda proibida da energia de “gap” (E_g). A excitação dos materiais luminescentes ocorre pela excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, deixando buracos na banda de valência (excitação banda-banda). A emissão ocorre pela recombinação elétron-buraco. Entretanto, emissão devido à recombinação de elétrons livres e buracos são excepcionais. Usualmente, em semicondutores a recombinação ocorre na região em que há formação de defeito na rede cristalina, criando novos estados na região proibida do “gap”. Estes defeitos podem ser caracterizados pela desordem do material, isto é, formação de defeitos a curta distância (formador da rede) ou a média e longa distância (modificador da rede) ou a presença de um dopante na estrutura cristalina. No caso da desordem na rede cristalina ou amorfa existe o modelo proposto por Street et. al.^[76] e modificado por Kastner et. al.^[77] que estabelecem as possibilidades descritas na Figura 1.1. Fenomenologicamente, isto tem sido praticado para distinguir emissão de borda, ou seja, emissão perto da energia de “gap”, e emissão “deep-center”, onde a emissão tem uma energia menor que a energia de “gap”. Outro tipo de recombinação em semicondutores é a emissão par acceptor-doador. Nesse tipo de emissão um elétron é capturado de um doador e um buraco é capturado por um acceptor, recombinação-se.

Outras possibilidades de recombinação radiativa são buracos livres que recombina-se com um elétron capturado (Lambe-Klick modelo) ou um elétron livre que recombina com um elétron capturado (Schon-Klasens modelo). Os portadores de carga podem ocupar armadilhas profundas, desta maneira emitindo energia consideravelmente menor que a energia de “gap”.^[75]

Figura-1.1.-Esquema representativo das recombinações de transições de emissão em um semiconductor. A energia de “gap” (E_g) separando a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). Excitação acima da banda de “gap” (1) emissão banda-banda por recombinação dos elétrons na BC e buracos na BV. Outros processos de recombinação ópticas são apresentadas nos processos 2-6: (2): buracos livres (BL) na banda de valência recombina-se com um elétron capturado em uma armadilha de nível superficial (próximo a borda de emissão); (3): buracos livres (BL) na banda de valência recombina-se com um elétron capturado em nível profundo; (4): elétrons livres (EL) na banda de condução se re combinam com buracos capturados em nível superficial; (5): elétrons livres (EL) na banda de condução re combinam-se com buracos capturados em nível profundo; (6): elétron-buraco recombinação em associação com um doador e aceptor.^[75]

1.4.2-Fotoluminescência em Óxidos

Durante um longo período a luminescência dos compostos foi extensivamente estudada em materiais cristalinos e amorfos a temperatura abaixo do nitrogênio líquido. A partir de 1990, foi reportada fotoluminescência (FL) em silício poroso a temperatura ambiente, desde então, este fenômeno vem sendo investigado em materiais desordenados ou nanoestruturados.^[58-62,78]

Pizani et al ^[61] estudaram pela primeira vez a fotoluminescência de titanatos do tipo ABO_3 com estrutura desordenada. Estes materiais apresentaram a temperatura ambiente uma banda larga de emissão fotoluminescente. Os resultados observados em conjunto com mecanismos propostos em outros trabalhos, indicam que a presença de defeitos é essencial para a fotoluminescência. Pontes et al ^[59-62] desenvolveram semicondutores amorfos processados por métodos químicos e observaram intensa fotoluminescência à temperatura ambiente em pós e filmes finos de $PbTiO_3$ a diferentes temperaturas e correlacionaram a morfologia da superfície e estrutura com a fotoluminescência do material. Por outro lado, Pizani et al ^[61] observaram intensa fotoluminescência a temperatura ambiente em pós de $BaTiO_3$ (BT), $SrTiO_3$ (ST) e $PbTiO_3$ (PT) processados pelo método dos precursores poliméricos. As bandas máximas de emissão dos três materiais são observadas na região do visível e dependem do comprimento de onda da excitação.^[59-62]

Estudos do comportamento fotoluminescente no PT mostraram uma estreita relação entre a desordem estrutural dos pós e a emissão fotoluminescente. Dados experimentais de XANES (X-ray absorption near-edge structure spectroscopy) em PT amorfos revelam que existem dois centros de titânio. As unidades estruturais

(TiO_6 -octaédro) formada quando o Ti coordena-se a seis oxigênios e (TiO_5 -pirâmide de base quadrada) quando o Ti encontra-se ligado a cinco oxigênios. Nestes compostos, aproximadamente 80% dos íons Ti encontram-se hexacoordenados e os demais pentacoordenados. Estudos por DRX e Raman mostram que estes materiais quando cristalinos isto é, ordenados a curta e longa distância não apresentam sinais FL a temperatura ambiente, indicando a forte correlação entre a simetria completa do cristal e a FL.^[59-62,79] Utilizando os cálculos mecânicos-quânticos pode-se verificar a formação de níveis intermediários entre a banda de valência e a banda de condução quando se simula cristais com assimetria. Estes novos níveis eletrônicos na região do “gap”, conduz uma diminuição da energia de “gap”, dando as condições necessárias para que o material seja fotoluminescente a temperatura ambiente.

Dentro deste contexto, o estudo combinado experimental teórico da FL em óxidos semicondutores do tipo ABO_3 e de óxidos binários podem fornecer informações importantes acerca dos parâmetros que podem estar relacionados a presença ou não da FL nestes sistemas. Sendo assim, para um entendimento dos modelos teóricos serão apresentados alguns parâmetros para a simulação computacional utilizados no estudo da estrutura eletrônica destes óxidos.

1.5-Cálculo Mecânico-Quântico

Nas últimas décadas houve um grande desenvolvimento de métodos computacionais viabilizando os modelos baseados na química quântica, que permitem prever de maneira quantitativa a estrutura e propriedades de moléculas e estrutura cristalina de tamanho médio, aproximadamente 50 átomos em seu estado fundamental. Este desenvolvimento foi possível devido ao avanço dos computadores

que viabilizaram cálculos com números de elétrons cada vez maiores e com alta precisão numérica. Entretanto, não se pode deixar de mencionar os avanços alcançados devido aos estudos que tem objetivado melhorar a metodologia em química quântica existente, bem como para gerar novos e melhores métodos de cálculos. Métodos diretos para a obtenção de funções de onda do tipo Hartree-Fock ou que permitem o desenvolvimento cálculos de interações de configurações eletrônicas, tem permitido ultrapassar as barreiras computacionais impostas pela necessidade de armazenar grandes quantidades de informações. A introdução de técnicas baseadas na teoria do funcional de densidade (DFT), principalmente depois reconhecer a necessidade de ultrapassar a denominada aproximação local e introduzir funções que utilizam o gradiente de densidade ou inclusão Laplaciana de densidade, tornando assim o campo da química quântica computacional um instrumento eficaz. No entanto, para alguns casos os sistemas são ainda bem complexos e transcendem as possibilidades da química quântica atual.

O emprego de modelos introduz necessariamente limitações nas descrições químico-quântico do sistema e por isso deve-se evitar na medida do possível, introduzir novas limitações derivadas da utilização de métodos pouco viáveis. Os modelos “ab initio” de sistemas complexos, é uma representação simplificada da realidade para o sistema de estudo, porém, o tratamento químico quântico do modelo, aplicando métodos “ab initio” permite controlar a qualidade da descrição da estrutura eletrônica e melhorar de modo sistemático se assim for necessário.^[80,81]

O cálculo mecânico-quântico dos estados eletrônicos e das energias num sólido é bastante complexo, e só pode ser efetuado considerando uma série de aproximações no problema. A primeira consiste em supor que os núcleos dos átomos são fixos e com posições conhecidas na rede cristalina. Outra aproximação consiste

em considerar que o problema envolve um só elétron (modelo de um elétron), e que todos os outros elétrons são considerados parte integrante dos íons que criam um potencial periódico. O potencial periódico ao qual os elétrons estão submetidos leva as soluções da equação de Schroedinger, cujas energias formam bandas. Este modelo de um sólido como poço de potencial com elétron quase livre é uma aproximação razoável para um metal como o sódio, gerando ondas planas simples. Em um cristal mais complexo, entretanto, as funções de onda do elétron não têm a forma de ondas simples. Apesar disso o problema ainda pode ser tratado como ondas planas, devido ao teorema de Bloch. As bandas representam a relação de dispersão do elétron no potencial periódico. Os elétrons só podem ocupar estados cuja energia está em uma das bandas. Não há estados eletrônicos entre as bandas de energia, estas regiões são chamadas de bandas proibidas. A diferença de energia entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução é o “gap” de energia, na estrutura de bandas.^[74,80,81]

Os orbitais dos átomos que ocupam as bandas de valência e as bandas de condução podem ser descritos pela densidade de estados (DOS). As bandas de valência e as de condução têm diferentes participações dos elétrons de seus átomos por combinação linear de seus orbitais atômicos. Estes elétrons podem ser ligantes, não-ligantes e anti-ligantes. Os orbitais ligantes são formados por elétrons que participam da ligação, os orbitais não-ligantes são os formados por elétrons emparelhados, estes são os mais energéticos, pois podem circular livremente, já os orbitais anti-ligantes são os elétrons que não participam das ligações.^[74]

As propriedades de condução dos materiais semicondutores estão relacionadas com o “gap” de energia relativamente pequeno, e este está diretamente ligado às ocupações dos elétrons entre as bandas de valência e as bandas de

condução. As propriedades de condução dos semicondutores são determinadas principalmente pelo número de elétrons na banda de condução e não sofrem muita influência pela forma das bandas. Já as propriedades ópticas dependem muito da forma das bandas de energia, devido as transições eletrônicas acompanhadas da emissão ou absorção de fótons num cristal terem de conservar energia e momento.^[74]

Os valores de “gap” podem ser diretos ou indiretos. Os materiais com “gap” de energia direto são aqueles que quando a transição de um elétron do mínimo da banda de condução para o máximo da banda de valência é acompanhada da emissão de um fóton. Neste caso, o momento é conservado na emissão do fóton e a transição é permitida. Já os materiais com “gap” de energia indireto são aqueles onde a transição entre o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência ocorre com emissão ou absorção de fótons e é preciso que haja também a emissão ou absorção de um fônon, para conservar a energia e momentos totais.^[74,82]

1.5.1-A Construção de Modelos

A rigidez da rede cristalina em um sólido e sua superfície facilita muito a construção de modelos. Isto consiste em reduzir o sólido a um pequeno número de átomos que representam de maneira aproximada a região do sólido que se pretende estudar. Esta é à base dos modelos finitos, também chamados de modelos de “clusters”. Os modelos finitos só exploram a rigidez do sólido e sua ordem a longo alcance. Isto permite aplicá-los tanto a sólidos como em superfícies regulares e também para sistemas desordenados.

A existência de simetria a longo alcance está associada a uma simetria translacional, que é utilizada para simplificar a resolução de equações seculares, que

definem os problemas eletrônicos de maneira análoga as utilizadas em cálculos moleculares. A utilização da simetria translacional, também chamada de periodicidade, permite o uso de métodos periódicos empregados em física do estado sólido e que se denominam genericamente como teoria de bandas do estado sólido^[80,81].

1.5.2-Modelos Finitos

A representação de um sólido tridimensional ou de sua superfície mediante um modelo finito, consiste simplesmente em representar uma série de átomos do cristal ou sistema (cluster) ordenado de interesse, desprezando o resto do sistema. No entanto, há vantagens e inconvenientes de distintas formas. Uma das vantagens indiscutíveis dos modelos finitos, frente a outras opções mais próprias da física do estado sólido é a de permitir a utilização de qualquer método da química quântica, como por exemplo, métodos baseados na função de onda da teoria do funcional de densidade de modo indistinto. Com isso é possível estudar tanto o estado fundamental, como os estados eletrônicos excitados com uma única restrição de que o caráter físico destes estados deve ser essencialmente local. Exemplos em que os estados eletrônicos envolvidos têm caráter local, a espectroscopia de níveis de “core” em todo tipo de material, incluindo adsorbatos em superfícies, transições ópticas do tipo d-d, interações magnéticas em sólidos iônicos que contenham metais de transição e o estudo das transições eletrônicas devido a defeitos em sólidos iônicos e covalentes. Entretanto, o maior inconveniente dos modelos finitos reside precisamente em seu caráter limite de tamanho de “cluster” e os possíveis efeitos indesejados que se derivam dos efeitos de borda. Uma das opções para verificar se

este efeito está interferindo de modo a invalidar o cálculo, é fazer um aumento no tamanho do modelo até o limite imposto pela capacidade computacional. Esta análise é feita para verificar a convergência dos resultados em relação ao tamanho do modelo e analisar se os resultados são relevantes, ou ao contrário, a aproximação do modelo não é conveniente para o sistema estudado.

A limitação prática em relação ao tamanho do modelo tem levado ao desenvolvimento de técnicas denominadas de “embedding”, que pretende introduzir neste modelo o efeito do restante do cristal. Na prática nem sempre é possível uma técnica para solucionar a limitação imposta pelo tamanho do módulo e o efeito de borda de maneira satisfatória. Por outro lado, para diferentes materiais como cristais iônicos, cristais covalentes, metais, existem diferentes estratégias para minimizar os efeitos indesejados de borda.^[81]

1.5.3-Modelos Periódicos

Um sólido, enquanto sistema macroscópico é formado por um número infinito de átomos e seu estudo parece ser impossível em uma primeira análise. Entretanto, observa-se que é possível considerar um sólido como uma super molécula e desprezar seus efeitos superficiais, porém é sabido que estes sofrem o efeito de bordas e que o mesmo pode ser minimizado fazendo-se uso de alguns artifícios. Porém a existência da periodicidade e sua exploração como elemento de simetria permite considerar um sólido como tal e estudar algumas propriedades que não têm caráter local, sendo que precisamente fundamenta uma natureza do sistema como entidade macroscópica.

Existem vários modelos para sistemas periódicos como:

- Modelo de gás de elétrons, sendo este o modelo mais sensível que pode se utilizar para descrever um sistema periódico simples, como um metal, é o de gás de elétrons, o modelo de Jellium.
- Método de Huckel aplicado a um polieno cíclico, em que o sistema é “mais químico”, este método também se denomina de “ligações fortes” ou “tight binding”.
- Método de Huckel periódico estendido, em que se faz um tratamento mais geral, supondo agora uma base de orbitais atômicos para cada átomo e resolve-se o sistema periódico pela aproximação estendida de Huckel. Estes são métodos empíricos, no entanto, atualmente pode-se fazer cálculos “ab initio” utilizando método Hartree-Fock aos sistemas periódicos. O programa mais consolidado que utiliza este formalismo com a aproximação LCAO (combinação linear de orbitais atômicos) é o CRYSTAL.
- Métodos periódicos que utilizam o formalismo da funcional de densidade que se utilizam da teoria do funcional de densidade e bases atômicas, como o CRYSTAL ou SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms). Por outro lado, observa-se que ainda hoje que grande parte dos cálculos é baseado na utilização de ondas planas como funcionais de base.^[82-86]

As previsões mediante simulação por cálculos computacionais de propriedades de sistemas completos, não se constituem em motivos para o abandono das determinações experimentais, mas uma complementação para o entendimento das propriedades dos compostos.

Estruturas cristalográficas simples como os cristais do tipo perovskita são materiais fascinantes tendo importantes propriedades ópticas e ferroelétricas e muitas aplicações. Nos dias de hoje há o grande interesse não somente em conhecer as propriedades físicas, como ferroeletricidade e transições de fase, mas também extensivos estudos experimentais e teóricos no intuito de comprovar certos mecanismos e propriedades com relação às estruturas, tamanhos de partículas, a influência de diferentes metais nas estruturas e nas propriedades.^[87-91]

1.6-Objetivo

- Síntese e caracterização de compostos de BaTiO_3 puro e dopado com Ni:
 - Obtenção de pigmento cerâmico;
 - Estudar teoricamente o efeito do Ni no BaTiO_3 ;
 - Estudar a propriedade fotoluminescente (Experimental-Teórico);

- Síntese e caracterização de compostos de TiO_2 :
 - Estudar Propriedades fotoluminescente (Experimental-Teórico)

CAPÍTULO 2

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2- Procedimento Experimental

2.1-Obtenção dos Pós Pelo Método dos Precursores Poliméricos

Os pós de BT puro e BT dopado com Ni (BTNi), foram preparados utilizando-se o método dos precursores poliméricos, uma variante do Método Pechini.^[42] Este método baseia-se na reação de um ácido fraco com uma fonte catiônica (carbonatos, nitratos, hidróxidos etc.), formando um quelato (formadores e modificadores da rede cristalina) (Tabela 2.1). Este por sua vez, reage com um álcool polihidróxido formando um éster. Esta solução quando aquecida ocorre a poliesterificação, resultando em uma solução homogênea de íons metálicos presos a uma matriz orgânica.^[38,41] A solução é gradualmente aquecida para remover o excesso de solvente, obtendo-se uma solução mais viscosa, chamada de resina polimérica. A resina é então pré-calcinada a temperaturas baixas, geralmente abaixo do início da cristalização do material, para remover grande parte do material orgânico, enquanto os metais inorgânicos permanecem combinados quimicamente para formar o composto de estequiometria desejada (Figura-2.1).

Tabela-2.1-Reagentes utilizados nas sínteses dos compostos.

Reagente	Marca	Característica
Isopropóxido de Titânio	Aldrich	Formador da rede
Carbonato de Bário	Aldrich	Modificador da rede
Nitrato de Níquel	Aldrich	dopante
Ácido cítrico	Synth	complexante
Etilenoglicol	Synth	Agente polimerizante
Hidróxido de Amônia	Synth	Agente modulador do pH

Há muitas vantagens no método dos precursores poliméricos na obtenção de pós em relação a outros métodos, por exemplo, o método por mistura de óxidos. As vantagens são: homogeneidade química, com isso facilita o controle estequiométrico, facilidade em introduzir dopantes, baixa temperatura de síntese, menor tamanho de partículas, reprodutibilidade e baixo custo.^[38,41]

Figura-2.1-Representação esquemática do Método Pechini.

2.2-Preparação do Citrato de Titânio

Inicialmente foi preparado o citrato de titânio dissolvendo-se o ácido cítrico em água a uma temperatura entre 70 e 80 °C (formador da rede). Após a solubilização do ácido cítrico foi adicionado aos poucos o isopropóxido de titânio sob constante agitação e aquecimento. A relação molar entre ácido cítrico e metal catiônico (Ti⁴⁺)

foi respectivamente 3,5:1. Após a preparação do citrato de titânio foi feita a gravimetria da solução para obter a relação entre volume de citrato de titânio e a massa de dióxido de titânio, ou seja, verificar a verdadeira concentração de cátion metálico na solução.

2.3-Gravimetria do Citrato de Titânio

A gravimetria do citrato de titânio foi realizada utilizando-se cinco cadinhos de porcelana. Cada cadinho foi pesado vazio e em seguida com o auxílio de uma pipeta adicionou-se uma alíquota da solução de citrato de titânio, em seguida estes foram pesados novamente. Na sequência foi evaporada a água formado um “puff”, com aquecimento lento sob uma chapa de aquecimento para que houvesse uma garantia de não haver perda de massa com a ebulição da solução e formação de bolhas que também provocam perda de massa. Em seguida os cadinhos contendo “puff” foram calcinados em uma mufla até a temperatura de 1000°C para a formação do óxido do metal (Ti). Após o resfriamento da mufla a 120°C os cadinhos foram colocados em um dessecador até atingirem a temperatura ambiente, em que foram pesados novamente, com isso obteve-se a massa de óxido formado relativa a alíquota da solução de citrato inicial.

2.4-Preparação das Resinas Poliméricas Precursoras dos Pós de BT

Foram preparadas resinas $Ba_{1-x}Ni_xTiO_3$, $BaNi_xTi_{(1-x)}O_3$ e $BaNi_xTi_{(1-x+y)}O_3$ sendo as concentrações de $x=0,005$; $0,01$; $0,1$; $0,2$ % em mol, também foram preparados $BaTiO_3$ e $NiTiO_3$ para verificar a influência do níquel na estrutura do

BaTiO₃. Estas resinas de BTNi foram preparadas com diferentes formas de adição do dopante para analisar como este fator pode influenciar a cor.

As resinas foram preparadas (Figura 2.2) sob agitação e aquecimento constante a uma temperatura de aproximadamente 70-80°C, adicionando-se ao citrato de titânio previamente preparado, a massa de ácido cítrico para os íons metálicos Ba e Ni, para manter a relação molar entre ácido cítrico e metal catiônico de 3,5:1, respectivamente. No caso das resinas contendo BaCO₃ foi adicionado hidróxido de amônia para total solubilização do BaCO₃ e obter pH=7 para evitar a precipitação do Ba. Em seguida foi adicionado o sal de Ni, quando este foi totalmente solubilizado adicionou-se o etilenoglicol. Na sequência a temperatura foi elevada para 90-100°C para evaporação da água e polimerização das resinas. A relação entre ácido cítrico e etilenoglicol foi de 60:40% em massa respectivamente.

Figura-2.2-Fluxograma da preparação das resinas poliméricas precursoras dos pós de BT.

As resinas poliméricas foram então pré-calcinadas a temperaturas de 200°C/15 min, 250°C/15 min e 300°C/30 min, formando-se o “puff” (material

carbonizado). Em seguida o “puff” foi desagregado em almofariz e passado em uma malha de abertura de 0,250 mm (60 Tyler).

As amostras desagregadas, sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos foram tratadas termicamente em diferentes temperaturas e tempos.

Para as amostras com enfoque para aplicação como pigmento os tratamentos térmicos foram uma pré-calcinação a 380°C/2h e em seguida 600, 800 e 1000°C/2h.

As amostras para as análises da propriedade FL de materiais desordenados na região do visível foram calcinadas a 300, 350 e 400°C/ 20h em atmosfera de oxigênio.

A evolução térmica da formação das fases desejadas foi feita por meio de análises térmicas, no caso análise termogravimétrica (TG) e análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC). As análises térmicas (TG/DSC) foram realizadas em um equipamento NETZSCH-STA-409 (TGA) e NETZSCH modelo 204 CELL (DSC). As análises foram feitas para as amostras na forma de pó, à partir de uma linha de base com taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de ar de 15 cm³/min. Estas caracterizações foram feitas para determinar as melhores temperaturas de calcinação.

As amostras (os pós) foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) em um difratômetro Siemens D5000, com radiação Cu K α e um monocromador de grafite, em que se pode acompanhar a evolução da cristalinidade. As condições utilizadas para os ensaios de DRX foram: varredura de 5 á 75°, “step time” de 1,0s e “step size” de 0,30°. Para a análise dos padrões de difração de raios X dos pós pelo método de Rietveld foi necessário a realização de novas medidas de difração de raios X das amostras. Estas foram feitas com 2 θ variando de 10 á 110°, passo angular de 0,02° e tempo de exposição de 2s. Para a caracterização dos pós por espectroscopia

Raman, foi utilizado um espectrofotômetro Bruker RFS100, comum Nd-YAG Laser (1064 nm), usando uma potência de 30 mW, com 50 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹. As análises de infravermelho (IR) foram realizadas em forma de pastilhas de KBr com a adição das amostras em um equipamento Bruker-EQUINOX 155, com resolução de 4 cm⁻¹. Para analisar a intensidade da cor dos pós para pigmentos utilizou-se um colorímetro Gretac Macbeth Color-eye 2180 para análise de coordenadas cromáticas (CIE-L*a*b*). As medidas de reflectância dos pós foram feitas em um espectrofotômetro UV-Vis NIR Cary, modelo 5G, na região de 300-800 nm e de 800-2500 nm. Para as análises de fotoluminescência dos pós foi utilizado um espectrofotômetro Jobin-Ivon U1000, com monocromador duplo, fotomultiplicadora de GaAs resfriada, um sistema convencional de contagem de fótons e laser de argônio. O comprimento de onda de excitação utilizado foi 488 nm. O tamanho das partículas dos pós calcinados a 1000°C/2h foram observados por microscopia eletrônica de transmissão (MET), utilizando um JEM 3010 ARP.

2.5-Preparação das Resinas de TiO₂

Para a obtenção dos pós de TiO₂, as resinas foram tratadas termicamente em uma mufla em três patamares: 200°C/15 min., 300°C/15 min. e 350°C/15 min e com taxa de aquecimento de 5°C/min. Na primeira etapa do trabalho o “puff” foi desagregado em almofariz e passado em uma malha de 60 Tyler, abertura 0,250 mm. Em seguida estes pós foram calcinados a diferentes temperaturas 250, 300, 350, 400, 450°/20h, e a 300°C/2h, 8h, 16h, 20h e 24h e temperaturas de 800°C/1h, 800°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min, em um forno tipo tubo com fluxo de oxigênio para auxiliar na pirólise do material orgânico.

As amostras (pós) foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), em um difratômetro Siemens D5000, com radiação Cu K α e um monocromador de grafite, onde pode-se acompanhar a evolução da cristalinidade. As medidas de reflectância foram feitas para os pós em um espectrofotômetro UV-Vis NIR Cary, modelo 5G. Para a caracterização dos pós por espectroscopia Raman, foi utilizado um espectrofotômetro Bruker RFS100, comum Nd-YAG Laser (1064 nm), usando uma potência de 30 mW, com 50 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹. Para as análises de fotoluminescência foi utilizado um espectrofotômetro Jobin-Ivo U1000, com monocromador duplo em conjunto com uma fotomultiplicadora resfriada de GaAs e um sistema convencional de contagem de fótons. O comprimento de onda de excitação utilizado foi 488 nm em um laser de argônio, e com uma potência máxima de saída de 20 mW, lentes cilíndricas foram utilizadas para prevenir as amostras de aquecimento. A fenda utilizada foi de 100 μ m. As medidas foram feitas à temperatura ambiente. O tamanho das partículas dos pós calcinados a 800°C/1h e 800°C/2h foram observados por MET utilizando um JEM 3010 ARP.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO I:

**Pigmentos cerâmicos a base de Titanato de Bário e Titanato
de Bário Dopado com Níquel**

3-Resultados e Discussão I-Pigmentos Cerâmicos a Base de BT e BT:Ni

3.1-Análises Termogravimétrica dos Pós de BT e BT:Ni

As análises termogravimétricas dos pós foram feitas para uma avaliação prévia das temperaturas de pré-calcinação e calcinação dos pós.

As análises termogravimétricas de TG e DSC dos pós pré-calcinados “puff” de BT e BT:Ni foram feitas elevando da temperatura ambiente até 1000°C, para verificar as temperaturas nas quais ocorrem as reações de desidratação, combustão, oxidação, fase intermediária e formação da fase cristalina.

As análises foram feitas a partir de uma linha de base com taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de ar de 15 cm³/min.

As Figuras 3.1 (a) e (b) apresentam as curvas de TG e DSC do BT e BTNi, respectivamente. Aproximadamente na região de 100°C a curva de DSC (Figura 3.1 (a) e (b) nas curvas (I), apresentam um evento endotérmico, acima desta temperatura verifica-se as temperaturas das reações de decomposição térmica do composto (“puff”) pelos eventos exotérmicos até a formação da fase cristalina a temperatura de 740°C para o BT puro e em torno de 700°C para o BT:Ni. Estes dados estão de acordo com as curvas de TG (Figura 3.1 (a) e (b)) representadas pelas curvas (I), na qual verifica-se várias etapas do processo de formação do composto. Para o BT de acordo com a Figura 3.1 (a) é caracterizada por seis etapas de variação da curva com a temperatura de 25 à 90°C, 125 à 210°C, 210 à 330°C, 330 à 390°C, 390 à 490°C e 490 à 740°C. As faixas de temperaturas em que ocorrem as reações nas curvas de TG são os eventos exotérmicos nas curvas de DSC, com exceção da primeira reação.

Os picos máximos destas reações exotérmicas podem ser localizados em 160, 210, 340, 415 e 500°C. Entre as temperaturas de 620 à 690°C há um patamar. As temperaturas das reações para o BTNi são bem próximas as do BT, porém, nota-se uma diminuição nas temperaturas correspondentes a cada etapa de reação. Para ambos os compostos acima de 430°C não há presença de picos endotérmicos. As faixas de temperaturas de grande parte da perda de massa ocorre nas temperaturas de 300 à 740°C para o BT e de 285 à 700°C para o BTNi devido a eliminação de material orgânico.

Figura-3.1-TG e DSC do BT e do $\text{Ba}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{TiO}_3$ com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e fluxo de ar de $15\text{cm}^3/\text{min}$.

A desidratação do precursor polimérico ocorre entre 25 à 220°C , aproximadamente. Já as reações de combustão ocorrem entre as faixas de temperaturas de 220 à 390°C , correspondendo a um forte pico exotérmico na curva

de DSC e uma grande perda de massa verificada pela curva de TG, pode-se somar a esta reação à oxidação do carbono produzido pela desproporção de monóxido de carbono. Formação de vacâncias de oxigênios pela reação: $\text{BaTiO}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{BaTiO}_2 + \text{V}_\text{O} + \text{CO}_2$. Por outro lado o pico em aproximadamente 500°C corresponde ao início da formação do BT. Entre as temperaturas onde ocorre a combustão e o início da formação do BT há a formação de fases intermediárias. A formação do BT e do BTNi fica evidenciado pela presença do pico exotérmico entre 480 e 700°C nas curvas DCS (Figuras 3.1 a e b) (II). Estas análises concordam com a literatura.^[38]

3.2-Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX foram feitas para verificação da cristalização do material, formação da fase desejada e para a identificação de fases secundárias presentes.

A Figura 3.2a ilustra o padrão de difração de raios X do titanato de níquel. Todas as reflexões de Bragg deste difratograma foram indexados como pertencentes fase romboedral NiTiO_3 .

As análises dos DRX dos pós de BT puro e com adição de até 20% de Ni apresentaram fase tetragonal, tendo em alguns casos uma pequena quantidade de (*BaCO_3). (A presença do BaCO_3 será detalhada no capítulo 4 na página 58). As Figuras 3.2 (b) e 3.2(c) apresentam a ampliação de duas regiões (I e II) dos DRX, verificando um alargamento dos picos, tanto para o plano 101 que corresponde ao pico 100% da fase tetragonal (região I) como para o plano 200 (região II). Na região (I) o alargamento dos picos mostra que houve uma perturbação na estrutura devido à introdução do Ni na rede. Isto pode ser atribuído devido às diferenças dos níveis eletrônicos dos íons Ti^{4+} , Ba^{2+} e Ni^{2+} e as densidades eletrônicas, devido ao forte

caráter covalente do Ni. Estas diferenças fazem com que haja regiões em que as distâncias de ligações entre os átomos Ni-O, Ba-O ou Ti-O ou mesmo Ba-Ni ou Ti-Ni sejam diferentes, sendo que quanto maior a dopagem maior o número de regiões com estas características. Isto gera uma perturbação na rede cristalina e, consequentemente, um alargamento dos picos. O alargamento dos mesmos à medida que aumenta a concentração de Ni, sugere que o dopante está interferindo na estrutura do material e causando deformação na rede cristalina. A região (II) apresenta para o BT puro a separação dos picos na região de $2\theta \sim 45^\circ$ em (002) e (200), esta separação é uma característica do titanato de bário tetragonal. Quando os pós são dopados com Ni não há mais a separação dos picos, caracterizando uma diminuição da tetragonalidade do material, sugerindo a formação de uma fase de maior simetria.^[92-94]

Figura-3.2-DRX dos pós de $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ $x=0; 0,5; 1,0; 10,0; \text{ e } 20,0\%$ e NiTiO_3 calcinados a $380^\circ\text{C}/90\text{min}$ e $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$ (a), ampliação de 2θ (31-32) (b) e ampliação de 2θ (44-46).

Estes dois picos na região II ($2\theta \sim 45^\circ$) parecem ser extremamente sensíveis à variação da tetragonalidade, pois a posição dos picos está diretamente relacionada aos parâmetros de rede. Sendo assim, se os parâmetros de rede variam, as posições dos picos em 2θ também irão variar. Isto pode ser melhor entendido considerando a relação de Bragg (equação 3.1), nesta verifica-se que o espaçamento interplanar d está diretamente relacionado com o $\sin\theta$:

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (3.1)$$

em que, θ ponto de máximo do pico do DRX em 2θ , considerando que o valor de d também está relacionado com os índices de Miller ($h k l$) e os parâmetros de rede (a , b , c) pela relação:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a^2}{c^2} \right)}} \quad (3.2)$$

3.3-Cálculo do Fator da Tetragonalidade e Tamanho de Cristalito

Para uma análise mais quantitativa foram calculados os parâmetros de rede para estes compostos, e com estes dados o fator da tetragonalidade. Além disso, fez-se estimativas do tamanho de cristalito, utilizando o pico 100% ($2\theta \sim 31,5^\circ$). A Tabela-3.1 apresenta os dados do tamanho de cristalito e fator de tetragonalidade. Verifica-se uma diminuição da tetragonalidade dos compostos, indicando que o Ni está favorecendo a transição de fase do material de tetragonal para uma fase de maior simetria (cúbica). Os valores de (c/a) em relação ao valor teórico calculado utilizando

a ficha JCPDS para o BT puro em relação aos pós dopados com Ni, sugerem uma diminuição da tetragonalidade com a adição do dopante. Estudos indicam que há uma tendência à estabilização da fase cúbica no caso do BT dopado com certos metais de transição como Co^{3+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} . Isto é consequência de dois efeitos: (I) a criação de vacâncias de oxigênio como compensação de cargas, defeitos e (II) as propriedades de simetria das funções de ondas eletrônicas dos orbitais $3d$ do níquel, principalmente o orbital atômico $3dz^2$ impede a ligação com os orbitais p_z do oxigênio. Além dos dopantes contribuírem para a diminuição da tetragonalidade, o que é importante do ponto de vista da cinética no estado sólido, há também o efeito do tamanho das partículas sobre a variação da tetragonalidade do material. Para titanato de bário policristalino, a mudança de estrutura de tetragonal para uma estrutura de maior simetria (tendendo à cúbica) é estabilizada a temperatura ambiente para tamanhos de grãos menores que $0,7 \mu\text{m}$.^[55]

Tabela-3.1-Fator de tetragonalidade e tamanho de cristalito.

Amostra	Fator de Tetragonalidade c/a	Tamanho de cristalito (nm)
BaTiO₃	0,997(9)	25,3(7)
Ba_{0,995}Ni_{0,005}TiO₃	0,998(2)	27,3(5)
Ba_{0,99}Ni_{0,01}TiO₃	0,99(8)	26,4(8)
Ba_{0,9}Ni_{0,1}TiO₃	0,998(4)	30,7(0)
Ba_{0,8}Ni_{0,2}TiO₃	0,999(2)	19,1(0)
BT-Tetragonal (JCPDS)	0,989(0)	-

O tamanho médio de cristalito (Tabela-3.1) foi calculado usando a equação de Scherrer:

$$D = K \lambda / \beta \cos \theta \quad (3.3)$$

sendo K uma constante de proporcionalidade com valor 0,9, λ o comprimento de onda da radiação incidente (neste caso o λ do Cu), θ a posição da reflexões consideradas, D o tamanho médio do cristalito e β é largura meia altura dos picos.

Analisando os resultados do tamanho médio de cristalito verificou-se um aumento no tamanho de cristalito para pequenas porcentagens de Ni e uma diminuição para concentrações bem mais elevadas, sugerindo que com o aumento da quantidade de Ni inibe o crescimento das partículas.

3.4-Espectroscopia de Infravermelho

As análises de espectroscopia na região infravermelho das amostras foram realizadas com o intuito de auxiliar a verificação do efeito da substituição do Ba^{2+} pelo Ni^{2+} nos estiramento das ligações presentes no BaTiO_3 a medida que aumentamos a quantidade do mesmo.

Os espectros de infravermelho (Figura 3.3) obtidos para o BaTiO_3 e NiTiO_3 apresentaram uma forte absorção na região de $600\text{-}500\text{ cm}^{-1}$. Esta absorção é atribuída ao estiramento das ligações do Ti-O, como descrito na literatura^[68]. Os espectros com baixa quantidade de Ni (0,5 e 1,0 % de Ni) sofrem pouca alteração concordando com os dados dos DRX, em que não há uma fase secundária nestes compostos. Por outro lado, o espectro de infravermelho para o $\text{Ba}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{TiO}_3$ apresenta uma grande deformação do espectro, mostrando que os estiramento das ligações do Ti-O estão sendo fortemente influenciadas pelo Ni. Este fato concorda também com o DRX da amostra, onde a mesma não apresenta uma segunda fase, porém os picos são largos. Para o BT puro e BTNi (1,0 %) pode-se observar uma

banda a 860 cm^{-1} relacionada aos íons do grupo dos carbonatos, como verificado por DRX, BaCO_3 .

Figura-3.3-Espectro de infravermelho das amostras calcinadas a $380^\circ\text{C}/90\text{min}$ e $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$.

3.5-Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi feita para todas as amostras, porém os modos Raman não foram detectados para as amostras BaTiO_3 com a adição de Ni, mesmo em pequenas concentrações. Os espectro Raman para o BaTiO_3 (Figura 3.4a) e NiTiO_3 (Figura 3.4b) foram bem semelhantes ao encontrado na literatura^[95]. Para o caso do BaTiO_3 foram verificados picos em 712 , 519 , 306 e 260 cm^{-1} que são característicos da fase tetragonal, uma vez que a estrutura “cúbica-perovskita” não apresenta modos vibracionais Raman. Como a espectroscopia Raman é muito mais sensível para estudar a estrutura local. A presença do pico na região de 306 cm^{-1} no espectro da amostra de BT calcinado a 1000°C indica que, pelo menos em uma escala local, há assimetria dentro do octaedro TiO_6 da estrutura do BaTiO_3 .^[96]

O espectro do NiTiO_3 é bem semelhante ao da literatura com picos em 705, 613, 460, 393, 343, 288, 243 e 226 cm^{-1} .^[95]

Os espectro Raman para os pós de BTNi, mesmo para baixas concentrações de Ni (Figura 3.4c) não foi possível observar os modos vibracionais.

Figura-3.4-Espectros Raman das amostras BaTiO_3 (a), NiTiO_3 (b) e $\text{Ba}_{0.995}\text{Ni}_{0.005}\text{TiO}_3$ calcinadas a 380°C/90min e 1000°C/2h.

Os espectros Raman sugerem que mesmo para pequenas concentrações de Ni (Figura 3.4c) a perturbação é suficientemente grande para diminuir a tetragonalidade

dos compostos sugerindo que a curta distância o Ni está organizando a estrutura, levando o material pelo menos localmente a uma estrutura mais estável, mais simétrica, ou seja, uma estrutura tendendo à cúbica. Estes resultados mostram que o Raman é mais sensível que o DRX e o infravermelho para análise de distorções da rede local, pequenas distorções, uma vez que para estas análises (DRX e infravermelho) o material apresenta a fase tetragonal. O fato do BT dopado com Ni não apresentar os modos vibracionais Raman, pode ser uma limitação do equipamento ou da forma como foi realizada a medida, isto precisa ser melhor estudado.

3.6-Espectroscopia de UV-Visível e Colorimetria

As medidas de espectroscopia de UV-Visível (UV-Vis) e colorimetria foram feitas para analisar os pós quanto a sua reflectâncias e coordenadas colorimétricas. As medidas de UV-Vis também permitem a determinação do “gap” óptico. As medidas das coordenadas colorimétricas permitem estimar matematicamente a cor dos sólidos. No caso, estas coordenadas L^* , a^* , e b^* , onde L^* indica a luminosidade e a^* e b^* representam a cromaticidade. As coordenadas cromáticas definem a cor sendo $(+a^*)$ indica a participação do vermelho, $(-a^*)$ do verde, $(+b^*)$ amarelo e $(-b^*)$ do azul.

As cores estão situadas dentro do espectro eletromagnético (Tabela 3.2) na região do visível, em que seus comprimentos de onda vão de 770 nm a 390 nm, isto corresponde as energias 1,61 eV e 3,18 eV respectivamente. O BT puro tem alta reflectância em toda região do espectro, devido a sua coloração ser branca, já o NiTiO_3 tem seu comprimento de onda dominante na região do amarelo, enquanto os

pós de BT com adição de Ni têm seu comprimento de onda dominante na região do verde.

As medidas colorimétricas foram feitas para caracterizar as cores dos pós na região do UV-Visível, fazendo-se uma comparação com o branco padrão com três fontes iluminantes (A), (C) e (D50), sendo (A) uma luz de tungstênio, (C) luz do meio dia do iluminante (A) modificado por filtros e (D50) luz do meio dia. O (D50) é o iluminante mais utilizado e esta iluminação é obtida por uma lâmpada de xenônio à alta pressão. As coordenadas colorimétricas são determinadas utilizando o iluminante (D50).

Tabela-3.2-Espectro Eletromagnético na região do UV-Visível.

UV-Visível	Comprimento de onda (nm)
Violeta	390-455
Azul	455-492
Verde	492-577
Amarelo	577-597
Laranja	597-622
Vermelho	622-770

A refletância obtida para NiTiO_3 apresenta um máximo em 580 nm (Figura 3.5a), o que está em concordância com a coloração amarela observada no pó, sendo que o amarelo está situado entre 580-600 nm no espectro de UV-Vis. De fato o NiTiO_3 apresenta coloração amarelo-intenso como pode ser verificado em relação ao branco-padrão (Figura 3.5b).

Figura-3.5-Espectro de UV-Vis para o NiTiO_3 (a) e a comparação da cor do pó em relação ao branco-padrão com diferentes iluminantes (b).

A (Figura 3.6a) mostra o espectro do UV-Vis do BaTiO_3 que revela uma alta reflectância em toda a região do visível, apesar de quando comparado com o branco-padrão ele ser acinzentado (Figura 3.6b).

Figura-3.6-Espectro de UV-Vis para o BaTiO_3 (a) e a comparação da cor do pó em relação ao branco-padrão com diferentes iluminantes (b).

Para o sistema $\text{Ba}_{0,995}\text{Ni}_{0,005}\text{TiO}_3$ pode-se verificar em relação a cor (Figura 3.7b) que houve variação da cor quando comparado com o sistema puro. Analisando

o espectro de UV-Vis, verificam-se além da alta reflectância a presença de dois picos de reflectância em 493 nm e 532 nm (Figura 3.7a) região do verde no espectro eletromagnético.

Figura-3.7-Espectro de UV-Vis para o $\text{Ba}_{0.995}\text{Ni}_{0.005}\text{TiO}_3$ (a) e a comparação da cor do pó em relação ao branco-padrão com diferentes iluminantes (b).

Para o sistema $\text{Ba}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{TiO}_3$ pode-se verificar um estreitamento do espectro de UV-Vis na região de 500-600 nm (Figura 3.8a), região do verde e do amarelo no espectro eletromagnético. Quando comparados com o branco-padrão (Figura 3.8b), verifica-se uma grande mudança de cor para verde.

Figura-3.8-Espectro de UV-Visível para o $\text{Ba}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{TiO}_3$ (a) e a comparação da cor do pó em relação ao branco-padrão com diferentes iluminantes (b).

Ao analisar o espectro de UV-Vis (Figura 3.9a) para o pó $\text{Ba}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TiO}_3$ verifica-se a presença de um pico mais definido na região entre 494 e 600 nm em relação ao espectro de UV-Vis para o pó de composição $\text{Ba}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{TiO}_3$ (Figura 3.8a). De fato, como pode ser verificado na Figura 3.8b ocorre uma intensificação da cor verde do pó.

Figura-3.9-Espectro de UV-Vis para o $\text{Ba}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TiO}_3$ (a) e a comparação da cor do pó em relação ao branco-padrão com diferentes iluminantes (b).

A intensificação da cor verde para o sistema $\text{Ba}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{TiO}_3$ pode ser verificado por um pico mais definido na região do verde e do amarelo 500-600 nm, ou seja, apresentando um espectro mais definido (Figura 3.10a). A comparação entre o branco-padrão e a amostra, verifica-se uma clara acentuação da cor e também quando comparado em relação aos pós dopados com porcentagens menores de Ni.

Figura-3.10-Espectro de UV-Vis para o $\text{Ba}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{TiO}_3$ (a) e a comparação da cor do pó em relação ao branco-padrão com diferentes iluminantes (b).

A Tabela 3.3 apresenta as coordenadas colorimétricas para todos os sistemas e pode-se observar que o L (grau de iluminância do material), quanto maior o valor desta coordenada, maior a participação do branco e maior a sua reflectância. As coordenadas a^* e b^* são as que definem a cor, em que $a^* < 0$ indica maior participação da cor verde; $a^* > 0$ indica maior participação da cor vermelha, e para as amostras dopadas com Ni estas coordenadas são todas negativas, no caso do NiTiO_3 há uma maior participação do vermelho, pois tem coordenada $a^* > 0$. A coordenada $b^* < 0$ indica maior participação de azul e $b^* > 0$ indica maior participação da cor amarela. Analisando esta coordenada (b^*) para nossas amostras verifica-se a grande

participação da mesma na cor resultante, pois todas apresentam coordenadas $b^* > 0$, Tabela 3.3.

Os pós apresentaram coloração branca para o BT puro e nuances de verde com a adição de Ni. As diferentes concentrações de Ni também influenciaram nas cores dos pós. O NiTiO_3 apresentou coloração amarelo intenso.

Tabela-3.3-Coordenadas colorimétricas L, a^* , b^* , para o BaTiO_3 , NiTiO_3 e para todos os demais compostos $\text{Ba}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$, onde, $a^* < 0$ (verde), $a^* > 0$ (vermelho), $b^* < 0$ (azul) e $b^* > 0$ (amarelo).

Compostos		Coordenadas Colorimétricas		
		L	a^*	b^*
BaTiO₃	A	89,564	2,950	4,125
	C	89,365	-1,065	4,320
	D50	89,427	-4,050	4,209
Ba_{0,995}Ni_{0,005}TiO₃	A	91,529	8,010	5,834
	C	91,203	-9,030	5,851
	D50	91,299	-6,000	5,802
Ba_{0,99}Ni_{0,01}TiO₃	A	86,430	-1,646	10,812
	C	86,140	-4,811	11,683
	D50	86,273	-3,328	11,378
Ba_{0,9}Ni_{0,1}TiO₃	A	79,225	-1,039	16,202
	C	78,660	-5,447	17,247
	D50	78,873	-3,290	16,795
Ba_{0,8}Ni_{0,2}TiO₃	A	84,704	-3,621	22,169
	C	84,133	-9,101	23,967
	D50	84,396	-6,418	23,312
NiTiO₃	A	69,250	10,065	47,057
	C	66,195	7,999	43,047
	D50	66,898	11,295	43,891

Este conjunto de resultados obtidos para as amostras de BT puro e dopado com Ni mostram a viabilidade da aplicação destes compostos como pigmentos. Isto porque a adição de Ni modificou controladamente a coloração do BT e alta reflectância na região do visível. Dentro deste contexto, neste trabalho houve o interesse de estudar a influência do agente modificador quando adicionado a matriz

de forma diferenciada $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$, $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ e $\text{BaNi}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$ e como estas mudanças influenciam as cores. Além disso, o estudo da síntese destes compostos permitem a investigação da propriedade fotoluminescente que compostos ABO_3 podem apresentar.^[36]

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO II:

Pigmentos $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$, $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ e $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x+y)}\text{O}_3$

4-Resultados e Discussão II-Pigmentos Cerâmicos: $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$, $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ e $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x+y)}\text{O}_3$

4.1-Difração de Raios X (DRX)

Os DRX para os pós de $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$, $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ e $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x+y)}\text{O}_3$ foram feitos para verificar a evolução da cristalinidade e também a formação da fase cristalina, para as diferentes porcentagens de Ni.

Para o BT puro (Figura 4.1) a fase tetragonal fica evidenciada com o desdobramento do pico em $2\theta \sim 45^\circ$

Figura-4.1-DRX dos pós de BT puro calcinado a 380°C/90min, 800°C e 1000°C/2h.

A Figura 4.2 (a-c) apresenta os padrões de DRX para as amostras de BT:Ni (2,5 % em mol de Ni) com diferentes relações estequiométricas. Pode-se verificar que para todos os compostos há um aumento da cristalinidade, pois verifica-se a presença de picos mais definidos para o material calcinado à 1000°C, assim como uma diminuição dos picos referentes a fase adicional em $2\theta \sim 24^\circ$ de BaCO_3 (*).

Figura-4.2-DRX dos pós de $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (a) $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ (b) e $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x+y)}\text{O}_3$ (c), sendo $x=2,5$ % em mol, calcinados a $380^\circ\text{C}/90\text{min}$, 800°C e $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Na análise destes difratogramas de DRX verifica-se que para todas as relações estequiométricas há uma diminuição da tetragonalidade verificada pelo estreitamento das reflexões do pico em $2\theta \sim 45^\circ$.

Os DRX (Figura 4.3 a-c) para os pós de BTNi ($x = 5,0$ % em mol de Ni), apresenta os picos de difração da fase tetragonal, porém com uma distorção da rede como mostra o pico em $2\theta \sim 45^\circ$ ilustrado no detalhe da Figura 4.3.

Figura-4.3-DRX dos pós de $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (a) $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ (b) e $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x+y)}\text{O}_3$ (c), sendo $x=5,0$ % em mol, calcinados à $380^\circ\text{C}/90\text{min}$, 800°C e $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Os difratogramas DRX (Figura 4.4 a-c) para $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$, $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ e $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x+y)}\text{O}_3$, sendo $x=10,0$ % em mol, apresentam as mesmas características já discutidos acima. Verifica-se que para os pós com 10 % em mol (Figura 4.4 a-c) não há a formação da fase adicional em $2\theta \sim 24^\circ$ de BaCO_3 (*).

Figura-4.4-DRX dos pós de $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (a) $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ (b) e $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x+y)}\text{O}_3$ (c), sendo $x=10,0\%$ em mol, calcinados a $380^\circ\text{C}/90\text{min}$, 800°C e $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$.

O cálculo do fator de tetragonalidade para estes compostos (Tabela-4.1) foi feito para verificar o quanto está variando o parâmetro (c/a) de 0,989, para valores mais próximos de 1,000. Desta forma, os valores de c/a listados nesta tabela sugerem que o Ni está promovendo a transição estrutural de tetragonal para uma estrutura de maior simetria (cúbica).

Tabela-4.1-Fator de tetragonalidade e tamanho de cristalito.

Amostras Calcinadas 1000°C	Fator de Tetragonalidade (c/a)	Tamanho de Cristalito (nm)
BaTiO₃	0,997(9)	25,4
Ba_(1-x)Ni_{0,025}TiO₃	0,999(0)	38,4
Ba_(1-x)Ni_{0,05}TiO₃	1,000(3)	30,4
Ba_(1-x)Ni_{0,1}TiO₃	0,998(4)	30,7
BaNi_{0,025}Ti_(1-x)O₃	1,000(8)	40,1
BaNi_{0,05}Ti_(1-x)O₃	1,000(3)	30,7
BaNi_{0,1}Ti_(1-x)O₃	0,999(6)	36,1
BaNi_{0,025}Ti_(1-x+y)O₃	1,000(5)	40,8
BaNi_{0,05}Ti_(1-x+y)O₃	1,001(3)	31,1
BaNi_{0,1}Ti_(1-x+y)O₃	0,999(6)	61,7
BT-tetragonal (JCPDS)	0,989(0)	-

O fato de o material apresentar muitas dúvidas em relação à transição das fases de tetragonal para pseudo-cúbica e cúbica, há muitos trabalhos com um grande interesse em estudar esta transição.^[55,92-94] Assim, como no caso dos pós sintetizados neste trabalho Momoko et al., estes resultados sugerem que a introdução de Ni leva a formação de uma fase pseudo-cúbica. Isto devido ao fato dos picos (200) e (002), em aproximadamente $2\theta \sim 45^\circ$, serem mais largo do que o (111) em $2\theta \sim 39^\circ$ nos difratogramas de raios X, o que sugere que a fase cristalina é basicamente tetragonal, com tamanho de cristalito muito pequeno.

4.2-Refinamento de Rietveld

4.2.1-DRX para Refinamento de Rietveld

Para um melhor entendimento do efeito do Ni na estrutura tetragonal do BT, as amostras tratadas em temperatura mais alta foram analisadas pelo método de Rietveld. Na Figura 4.5 verifica-se a presença das principais reflexões de Bragg

pertencentes a fase cristalina BaTiO_3 , entretanto pequenos picos em $2\theta \sim 24, 28$ e 43° que são indicativos da presença de fases adicionais. De fato, uma análise cuidadosa destes difratogramas permitiu a indexação destes picos como pertencentes ao BaCO_3 (#), Ba_2TiO_4 (*) e NiO (N), respectivamente. No entanto, é importante ressaltar que as fases Ba_2TiO_4 (*) e NiO não foram verificadas nos resultados relatados anteriormente devido uma menor resolução do difratômetro utilizado. Acerca deste ponto, é importante acentuar que as medidas foram feitas em um outro difratômetro que por utilizar uma relação potência/corrente maior que proporcionam difratogramas com maior resolução, além disso, as medidas foram feitas utilizando uma rotina mais lenta o que gera difratogramas com melhor resolução.

A Figura 4.5 ilustra também que o aumento da substituição de Ni na estrutura promove o deslocamento dos picos para a região de menores ângulos, o que sugere alterações nos parâmetros de rede destes compostos e também é um indicativo da formação de soluções sólida.

Figura-4.5-DRX obtidos para as amostras de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ calcinado a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Os novos padrões de difração de raios X dos pós de $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,025$; $0,05$; $0,10$ em mol) apresentaram resultados semelhantes e são apresentados na Figura 4.6. A maior diferença observada nestes padrões diz respeito às reflexões de Bragg das fases adicionais. Uma comparação entre as intensidades relativas destes picos sugere que estas amostras apresentam uma maior proporção de fases adicionais. Este resultado é também um indicativo de que o Ni possa estar ocupando o sítio do Ba, ao invés do Ti, na estrutura cristalina do BaTiO_3 para uma melhor análise deste ponto estes difratogramas foram analisados por meio do método Rietveld, como descrito em detalhes a seguir.

Figura-4.6-DRX obtidos para as amostras de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ calcinado a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$.

4.2.2-Análises dos DRX por meio do Refinamento Rietveld

Para um melhor entendimento da influência da substituição de Ni na matriz de BaTiO_3 e da quantidade de fases adicionais, os dados de difração de raios X das amostras de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0; 0,01; 0,025; 0,05; 0,10$ em mol) e $\text{BaTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x =$

0,025; 0,05; 0,10 em mol) foram analisados por meio de refinamento Rietveld. Isto foi feito utilizando o programa Fullprof e a função pseudo-Voigt, como parâmetros iniciais utilizaram-se os dados da Tabela 4.2.

Tabela-4.2-Posições atômicas, grupos espaciais e parâmetros de rede da literatura.^[97]

Composto	BaTiO ₃	NiO	BaCO ₃	Ba ₂ TiO ₄
Grupo espacial	<i>P4mm</i>	<i>Fm3m</i>	<i>Pmcn</i>	<i>P2₁/n (14)</i>
<i>a</i> (Å)	3,992	4,1756	5,2852	6,096
<i>b</i> (Å)	-	-	9,012526	7,681
<i>c</i> (Å)	4,036	-	6,442858	10,545
Posições atômicas	Ba (0 0 0)	Ni (0 0 0)	Ba	
			0,25000	
			0,08446	
	Ti (½ ½ ½+δ _{Ti})	O (½ ½ ½)	0,24491	
			O(1)	Ba(2)
			0,25000	0,2427
			0,17798	0,4924
			0,30165	0,1890
	O(1) (½ ½ ½-δ _{O1})	-	O(2)	Ti
			0,05084	0,741
			0,37315	0,277
			0,62626	0,080
	O(2) (½ 0 ½+δ _{O2})	-	C	O(1)
			0,00000	0,761
			0,50000	0,506
			0,00000	0,100
	-	-		O(2)
				0,513
				0,203
				0,180
	-	-		O(3)
				0,985
				0,187
				0,159
	-	-		O(4)
				0,721
				0,164
				0,183

No caso dos refinamentos compostos de Ba_{1-x}Ni_xTiO₃ considerou-se que íon Ni²⁺ substitui o Ba²⁺ no sítio (0 0 0) da estrutura BaTiO₃.

Os parâmetros refinados foram: a escala, o zero do difratômetro, os parâmetros do “background”, os parâmetros de rede, a largura a meia altura, assimetria, os fatores térmicos, as posições atômicas, a ocupação dos átomos de Ba e Ni e a quantidade de fase adicional. A qualidade dos ajustes foram estimadas por meio dos parâmetros de confiabilidade R_{Bragg} .

Para uma melhor compreensão dos resultados obtidos, serão apresentados inicialmente os parâmetros estruturais obtidos para os compostos de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ e em seguida aqueles obtidos para as amostras de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$.

Na Tabela 4.3 são listados os parâmetros estruturais calculados para os compostos de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$. Nela pode-se verificar principalmente a variação dos parâmetros de rede com a adição de Ni, na ocupação do Ni em sítios octaédricos do Ba. Além disso, os índices de confiabilidade R_{Bragg} dos cálculos estão dentro da margem de confiabilidade.

Uma primeira análise dos resultados apresentados na Tabela 4.3 verifica-se a variação dos parâmetros de rede a e c com o aumento da concentração de Ni, que pode ser visualizada na Figura 4.7 (a e b). Estas figuras mostram que a introdução do Ni na estrutura da matriz de BaTiO_3 parece promover um aumento dos parâmetros de rede e conseqüentemente um aumento do volume da cela unitária. Este resultado têm boa concordância, mostrando que há uma diminuição da tetragonalidade com a adição de dopante em relação ao BT não dopado como verificado na literatura.^[55]

Tabela-4.3-Parâmetros estruturais: parâmetros de rede (a e c), ocupações do Ba e Ni (occ), fator térmico B, posição atômica z para o Ti, O(1) e O(2) e fator de confiabilidade R_{Bragg} .

%Ni		0	0,01	0,025	0,05	0,1
Compostos Ba_{1-x}Ni_xTiO₃	a (Å)	4,0003(2)	4,0013(2)	4,0044(2)	4,0048(1)	4,0059(2)
	c (Å)	4,0236(2)	4,0168(2)	4,0186(3)	4,0190(2)	4,0219(3)
	Ba (occ)	0,25	0,2514(8)	0,2437(5)	0,2297(7)	0,2205(7)
	Ni (occ)	-	0,0040(8)	0,0062(5)	0,0047(7)	0,0555(7)
	B_{Ba/Ni}	0,476	0,145	0,512	0,998	0,333
	Ti (z)	0,517(2)	0,520(2)	0,520(2)	0,531(1)	0,528(1)
	B_{Ti}	0,476	0,145	0,512	0,998	0,333
	O(1) (z)	-0,039(6)	-0,005(5)	-0,070(3)	0,04(4)	-0,036(5)
	B_{O1}	0,476	0,145	0,51273	1,673	0,33289
	O(2) (z)	0,527(4)	0,532(4)	0,48(11)	0,534(4)	0,531(3)
	B_{O2}	0,476	0,145	0,512	1,673	0,333
	R_{Bragg}	1,988	2,396	4,370	3,216	1,771

Alguns trabalhos sugerem que devido à diferença de densidade eletrônica do Ni e do Ti, existe um favorecimento na ocupação do sítio do Ti pelo Ni. Um estudo teórico acerca deste ponto considera também que o Ni esteja ocupando o sítio do Ba na estrutura do BaTiO₃.^[92] Os cálculos dos refinamentos de Rietveld apresentados foram feitos com o Ni²⁺ ocupando o sítio do Ba²⁺, porém, foram realizados também alguns cálculos com o Ni²⁺ ocupando o sítio do Ti⁴⁺, mas nada se pode concluir, pois os resultados foram praticamente iguais.

Figura-4.7-Valores dos parâmetros de rede como função da concentração de Ni (a) e Razão c/a como função da concentração de Ni (b). No detalhe as reflexões de Bragg pertencentes aos planos (002)/(200).

Uma comparação entre os valores de c/a obtidos para amostras revela que a tetragonalidade do sistema sofre pequenas alterações com o aumento da concentração de Ni. Acerca deste ponto pode-se também associar o grau de tetragonalidade com o desdobramento do pico em $2\theta \sim 45^\circ$ referentes aos planos (002) e (200). Na literatura alguns autores sugerem que com a diminuição da tetragonalidade no BaTiO_3 está com a separação ou não desta reflexão de Bragg, como pode ser visto no detalhe da Figura 4.7(b). Entretanto, este ponto deve ser visto com cuidado, uma vez que substituição de Ba por Ni promove variações dos parâmetros de rede a e c e conseqüentemente resulta em mudanças dos valores de 2θ referentes aos picos de difração.

As Figuras 4.8 (a e b) apresentam as análises dos padrões de DRX experimentais (círculos vermelhos), calculados pelo refinamento Rietveld (linha preta), em verde os planos de Bragg referentes às fases BaTiO_3 , Ba_2TiO_4 e BaCO_3 e

a linha azul representa a diferença entre o experimental e o calculado, para as amostras de BaTiO_3 e $\text{Ba}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{TiO}_3$.

Figura-4.8-Análises dos padrões de DRX experimentais (círculos vermelhos), calculados (linha preta) pelo refinamento Rietveld. Para a amostra de BaTiO_3 , os traços verdes por linha são os planos de difração do BT, BaCO_3 e Ba_2TiO_4 (a) e para o $\text{Ba}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{TiO}_3$ (b) os traços verdes por linha são os planos de difração do BaTiO_3 , NiO , BaCO_3 e Ba_2TiO_4 , calcinados a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$ BaTiO_3 .

Um outro dado do refinamento Rietveld são as porcentagens das fases adicionais presentes nos DRX destes compostos $\text{Ba}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$. Os valores encontrados são apresentados na Tabela 4.4. No caso do composto puro, a análise de Rietveld revelou a presença de pequenas quantidades de fases adicionais ($< 5\%$), que foram identificadas como BaCO_3 e o Ba_2TiO_4 , sendo que esta última identificada como uma fase intermediária associada ao processo de formação do BaTiO_3 . Nas amostras dopadas o refinamento revelou a presença das fases de NiO e BaCO_3 em pequenas concentrações. Apenas para a amostra com $x = 0,01$ de Ni , que apresentou um quantidade de NiO muito maior do que a introduzida na preparação desta amostra. Isto pode estar relacionado a problemas com a preparação da amostra.

Tabela-4.4–Porcentagens das fases estimadas por meio de refinamento Rietveld.

X (%mol Ni)	BaTiO₃ (%)	Ba₂TiO₄ (%)	NiO (%)	BaCO₃ (%)
0	96,3(4)	3,2(1)	-	0,49(7)
0,01	89(1)	-	11,0(3)	-
0,025	94,1(3)	-	-	5,8(3)
0,05	98(1)	-	0,44(5)	1,15(7)
0,10	98(1)	-	1,70(8)	-

No caso das amostras de $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, os dados iniciais de difração de raios X indicam uma maior proporção de fase adicional, sendo assim, apenas o padrão de DRX da amostra com $x = 0,10$ foi analisado (Figura 4.9).

Figura-4.9-Análises dos padrões de DRX obtidos experimentalmente (círculos vermelhos), calculados (linha preta) para o $\text{BaNi}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$. Abaixo são apresentados: a diferença entre o difratograma calculado e experimental (linha azul); os traços verdes por linha são os planos de difração do BaTiO_3 , NiO , BaCO_3 e Ba_2TiO_4 .

Os principais parâmetros estruturais são listados na Tabela 4.5 e o refinamento de Rietveld é ilustrado na Figura 4.9. Os parâmetros de rede obtidos são comparáveis àqueles listados na Tabela 4.3 para a amostra com $x = 0,10$. Por meio desta análise, verificou-se também a presença das fases adicionais de NiO , BaCO_3 e Ba_2TiO_4 nas proporções de 8,6; 23,7 e 14,7 %, respectivamente. Este conjunto de resultados está em concordância com as análises iniciais dos dados de DRX. Além disso, o cálculo estequiométrico para a preparação destas amostras foi feito considerando-se que o Ni ocuparia o sítio do Ti. Neste caso, se o Ni estiver no sítio do Ba, o Ni excedente pode formar fases adicionais como o NiO .

Tabela-4.5-Parâmetros estruturais calculados para a amostra de $\text{BaNi}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$.

Composto	x	0
BaTi_{0,9}Ni_{0,1}O₃	a (Å)	4,0048(5)
	c (Å)	4,0172(7)
	Ba (occ)	0,22(5)
	Ni (occ)	0,053(9)
	B_{Ba/Ni}	0,5
	Ti (z)	0,537(5)
	B_{Ti}	0,5
	O(1) (z)	-0,066(9)
	B_{O1}	0,5
	O(2) (z)	0,531(8)
	B_{O2}	0,5
	R_{Bragg}	2,02

Na tentativa de eliminar as fases adicionais, principalmente o BaCO_3 foram sintetizadas novas amostras de BaTiO_3 e $\text{Ba}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{TiO}_3$. Estas foram preparadas seguindo o procedimento experimental apresentado no Capítulo 2, porém, o tempo de agitação e aquecimento após a solubilização dos reagentes foi diferenciado em torno de 1h. Somente após este período foi adicionado o etilenoglicol para a formação da resina polimérica, após a evaporação de grande parte de água do sistema, visando eliminar totalmente o CO_2 proveniente do BaCO_3 das soluções precursoras.

Analisando estes resultados a explicação para este fato pode estar diretamente ligada à adição prematura do etilenoglicol, com isso não permitindo que o Ba entrasse na rede polimérica, ficando uma parte presa a resina polimérica na forma de carbonato de bário. A calcinação da resina polimérica gera uma atmosfera rica em CO_2 devido à decomposição do material orgânico presente na mesma, fazendo com que permaneça o BaCO_3 mesmo quando calcinado a 1000°C . Este por sua vez uma vez formado, sua temperatura de decomposição é acima de 1300°C e no caso nosso material foi calcinado até 1000°C , mantendo presente o carbonato.

Figura-4.10-DRX das amostras de BaTiO_3 (a) e $\text{Ba}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (b) calcinados a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$.

As amostras obtidas foram analisadas e caracterizadas por DRX (Figura 4.10) e pelo método do refinamento de Rietveld. Os novos resultados dos refinamentos obtidos para as amostras de BaTiO_3 e $\text{Ba}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{TiO}_3$ são ilustrados na Figura 4.11 (a e b), respectivamente. No caso do BT (Figura 4.11a), verifica-se que a amostra é monofásica e nenhuma reflexão das fases adicionais foi observada. Para a amostra dopada com 10 % de Ni (Figura 4.11b), verificou-se apenas a presença da fase adicional de NiO.

Figura-4.11-Análises dos padrões de DRX obtidos experimentalmente (círculos vermelhos), calculados (linha preta). Abaixo são apresentados: a diferença entre o difratograma calculado e experimental (linha azul); os traços verdes por linha são os planos de difração do BaTiO_3 (a) e BaTiO_3 e NiO (b).

Os parâmetros estruturais obtidos destes refinamentos são apresentados na Tabela 3.9. Os parâmetros de rede a e c obtidos estão próximos aos obtidos nas análises anteriores e também estão em concordância com aqueles de $a=3,994 \text{ \AA}$ e $c=4,038 \text{ \AA}$, listados na ficha cristalográfica PDF 05-0626 para o BaTiO_3 . Estes

resultados sugerem que o controle do tempo e temperatura durante a síntese são fundamental na obtenção das amostras reproduzíveis.

As análises dos refinamentos foram de grande importância para a verificação das fases e a quantificação das mesmas.

Tabela-4.6-Parâmetros estruturais calculados para as amostras de BaTiO_3
 $\text{Ba}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{TiO}_3$

% Ni		0	0,10
Compostos $\text{Ba}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$	<i>a</i> (Å)	3,9998(2)	4,0047(5)
	<i>c</i> (Å)	4,0232(2)	4,0201(3)
	Ba (occ)	0,25	0,228(4)
	Ni (occ)	-	0,032(9)
	B_{Ba/Ni}	0,5	0,5
	Ti (z)	0,517(2)	0,537(5)
	B_{Ti}	0,5	0,5
	O(1) (z)	-0,032(6)	0,034(9)
	B_{O1}	0,5	0,5
	O(2) (z)	0,462(4)	0,462(8)
	B_{O2}	0,5	0,5
	R_{Bragg}	2,8	2,5

4.3-Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram feitas para todas as amostras $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$, $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ e $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x+y)}\text{O}_3$, porém os resultados foram similares aqueles apresentados para as amostras anteriores, ou seja, os pós dopados com Ni não apresentam os modos vibracionais.

4.4-Espectroscopia de UV-Vis

Analises dos espectros de UV-Visível (Figuras 4.12-4.14) pode-se verificar uma maior reflectância para os sistemas $Ba_{(1-x)}Ni_xTiO_3$ em relação aos sistemas $BaNi_xTi_{(1-x)}O_3$ e $BaNi_xTi_{1-x+y}O_3$. Verifica-se também uma alta reflectância para estes compostos a $800^\circ C$ e uma brusca diminuição da mesma para os pós tratados à temperatura de $1000^\circ C$.

Figura-4.12-Espectroscopia de UV-Vis dos pós de $Ba_{(1-x)}Ni_xTiO_3$ (a) $BaNi_xTi_{(1-x)}O_3$ (b) e $BaNi_xTi_{1-x+y}O_3$ (c), sendo $x=2,5$ % em mol, calcinados a $380^\circ C/90min$, $800^\circ C$ e $1000^\circ C/2h$.

A diminuição da reflectância para os pós calcinados a temperaturas mais elevadas é devido a intensificação das cores. Este fato indica que a reflectância está diretamente relacionada ao grau de cristalinidade e granulometria das partículas que são influenciadas pela temperatura de calcinação. A influência das diferentes formas de adição de Ni na matriz de BT pode ser verificada pelos espectros de UV-Vis para todas as dopagens de Ni. A variação das estequiometrias entre o Ni e o Ba ou Ni e Ti, sendo este último com ou sem balanceamento de carga, pode-se verificar que há uma variação nas características das curvas dos espectros, trabalhando com os mesmos elementos Ba, Ti e Ni, porém variando a estequiometria dos elementos envolvidos é possível verificar a variação na cor dos pós.

Figura-4.13-Espectroscopia de UV-Vis dos pós de $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (a) $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ (b) e $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x+y)}\text{O}_3$ (c), sendo $x=5,0\%$ em mol, calcinados a 380°C/90min, 800°C e 1000°C/2h.

Os espectros de UV-Vis para todos os compostos apresentam uma alta reflectância na região do verde (~500-570 nm) e do amarelo (~570-600 nm) do espectro eletromagnético na região do visível.

Figura-4.14-Espectroscopia de UV-Vis dos pós de $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (a) $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ (b) e $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x+y)}\text{O}_3$ (c), sendo $x=10,0\%$ em mol, calcinados a $380^\circ\text{C}/90\text{min}$, 800°C e $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Além disso, análises dos espectros de UV-Vis possibilitam fazer a análise das transições eletrônicas possíveis para o Ni^{2+} do estado fundamental para os estados excitados. As transições ocorrem entre níveis de energia resultantes da interação entre os elétrons d, sendo designadas de transições d-d². Estas transições podem ser analisadas utilizando o diagrama de Tanabe-Sugano.^[98]

[illegible]

Figura-4.15-Diagrama dos níveis de energia (Tanabe-Sugano) para íons d^8 em um campo octaédrico.^[98]

Para verificar as energias relacionadas às transições eletrônicas do Ni^{+2} foram analisados dos espectros de absorvência em relação às energias envolvidas nas distribuições dos elétrons. Análises dos espectros de absorção óptica dos compostos (Figura 4.16 a-c) verifica-se que as distribuições dos elétrons não têm energias iguais

devido às interações elétron-elétron. Para o Ni^{+2} (d^8) utilizando as regras de Hund,^[98] o estado atômico fundamental é 3F e o termo fundamental de um campo octaédrico é $^3A_{2g}$. O desdobramento dos orbitais para o término 3F em um campo octaédrico é: $^3T_{2g}$ e $^3T_{1g}$ e para 3P é $^3T_{1g}$, como pode ser verificado na Figura 4.15. A configuração dos orbitais no campo octaédrico pode ser dividida em duas configurações degeneradas $^6t_{2g}$ e $^2e_{2g}$ ^[98,99]

Figura-4.16-Espectros de absorvância dos pós de $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (a) $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ (b) e $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x+y)}\text{O}_3$ (c), calcinados a $380^\circ\text{C}/90\text{min}$ $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$.

A partir dos espectros de absorbância em relação a energia, pode-se calcular os valores de “gap” de energia na Tabela 4.7, que foi feito utilizando método de Tauc.^[100] Estes valores em geral diminuíram com a adição de dopante. A adição de dopante na matriz parece gerar a desorganização do sistema, gerando novas contribuições na região entre as bandas de valência e as bandas de condução. Com a entrada do dopante, pode ocorrer desestabilização dos orbitais p (da ligação) e por consequência um desdobramento dos orbitais d. A cor do material quando dopado se deve a ocupação dos orbitais d do Ni^{+2} (d^8) e as transição eletrônicas do mesmo ser na região do visível, assim como as energias de “gap”. O maior valor de “gap” é 3,15 eV (394 nm) e o menor 2,34 eV (530 nm) para as amostras dopadas com Ni.

Tabela-4.7-Energia de “gap” dos compostos $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$, $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ e $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x+y)}\text{O}_3$, calcinados a 380°C/90min 1000°C/2h.

% Ni	$\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ "gap" (eV)	$\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ gap (eV)	$\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x+y)}\text{O}_3$ gap (eV)
Ni 0%	3,15	-	-
Ni 2,5%	3,01	3,00	2,78
Ni 5,0 %	2,88	2,73	2,91
Ni 10,0%	2,94	2,34	3,06

4.6-Espectroscopia de Reflectância na Região do Infravermelho

Os espectros de reflectância na região do UV-Vis e infravermelho foram feitos com o intuito de verificar a reflectância dos pós na região do infravermelho. Os pós que possuem alta reflectância na região do infravermelho são de grande interesse para aplicações em que a questão da temperatura é muito importante. Os pigmentos

que possuem estas características são de grande interesse para empresas automobilísticas. ^[43] Os pigmentos que não possuem esta propriedade durante o processo de absorção uma parte da energia é transformada em calor causando o aquecimento das superfícies onde os mesmos são aplicados, contribuindo para a degradação do material aplicado. Pigmentos com alta reflectância na região do infravermelho podem agregar valores a sua aplicabilidade.

Os espectros (Figura 4.17 a-c) apresentaram para todas as amostras uma boa reflectância na região do infravermelho apresentando uma queda mais acentuada acima de 1750 nm. Os compostos $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (Figura 4.17 a) apresentam reflectância na região do infravermelho mais estável ao longo do espectro mesmo nas regiões de menor energia quando comparado com os outros compostos de $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ (Figura 4.17 b) e $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x+y)}\text{O}_3$ (Figura 4.17 c).

Figura-4.17-Espectros UV-Vis e infravermelho dos pós calcinados a 380°C/90min e 1000°C/2h de $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (a) $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ (b) e $\text{BaNi}_x\text{Ti}_{(1-x+y)}\text{O}_3$ (c), sendo $x=0$; 2,5; 5,0 e 10,0 %, respectivamente.

Os pós de BT e BTNi para todas as amostras apresentaram boa refletância na região do infravermelho, sendo que para aplicação como pigmento uma propriedade importante e relevante.

4.7-Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de micrografias eletrônicas de transmissão (MET) e os padrões de difração foram realizados com grande interesse em verificar a cristalinidade e o tamanho das partículas

A Figura 4.18 (a) apresenta a microscopia eletrônica de transmissão do BT puro calcinado a 1000°C, pode se verificar que as partículas estão aglomeradas, muitas já apresentando sinais de sinterização pela coalescência das partículas, dando origem a partículas com uma distribuição de tamanho médio de 110 nm.

Figura-4.18-Imagem de campo claro de MET do BT-puro (— 200 nm) (a) e o padrão de difração (— 10 μm) (b), calcinado a 1000°C/2h

Analizando o padrão de difração (Figura 4.17 b) verificam-se os planos cristalográficos orientados em uma única direção, típico para um monocristal, mas isto pode estar relacionado com o fato do material apresentar um tamanho de partícula grande, sendo assim a micrografia feita em uma única partícula não

representaria o todo, já os pós dopados com Ni por apresentar um tamanho de partículas menores e sendo as imagens resultados de várias partículas, apresentam padrão de difração típico de matérias policristalinos .

As Figuras (4.19-4.22) apresentam as imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos pós de BT dopado com 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0% em mol de Ni calcinado a 1000°C/2h. Para estas amostras os padrões de difração são bem diferentes em relação ao BT puro, pois estes apresentam padrão de difração típicos de materiais policristalinos.

Figura-4.19-Imagem de campo claro de MET do BT dopado com 1,0 % em mol de Ni (— 200 nm) (a) e padrão de difração (— 10 μ m) (b), calcinado a 1000°C/2h

Com a análise das imagens (Figuras 4.18-4.22) pode-se verificar que os pós apresentam alta cristalinidade, porém não possui forma estrutural homogênea. As distribuições do tamanho de partículas também não são homogêneas, variando entre 150 nm a 50 nm. Com a análise da distribuição média de tamanho de partícula verifica-se que para o BT dopado com 1, 2,5, 5 e 10% em mol de Ni os tamanhos

médio foram aproximadamente 100, 54, 58 e 34 nm, respectivamente. Isto sugere que a adição de Ni inibe o crescimento das partículas.

(a)

(b)

Figura-4.20-Imagem de campo claro de MET do BT dopado com 2,5 % em mol de Ni (— 200 nm) (a) e o padrão de difração (— 10 μ m) (b), calcinado a 1000°C/2h.

O fato de o material apresentar uma estrutura de maior simetria (tendendo à cúbica), como analisado pelas técnicas de DRX e pelos espectros Raman sugere que a adição de Ni influencia na estrutura e no grau de organização cristalográfica. Analisando as imagens de MET verifica-se que há uma diminuição do tamanho de partículas com o aumento da concentração de Ni na matriz de BT.

(a)

(b)

Figura-4.21-Imagem de campo claro de MET do BT dopado com 5 % em mol de Ni

(— 200nm) (a) e o padrão de difração (— 10 μm) (b), calcinado a 1000°C/2h.

(a)

(b)

Figura-4.22-Imagem de campo claro de MET do BT dopado com 10 % em mol de Ni

(— 100 nm) (a) e o padrão de difração (— 10 μm) (b), calcinado a 1000°C/2h.

Os compostos com adição de Ni apresentam tamanho de partículas de 100–34 nm, o que sugere que o material apresenta estrutura de maior simetria, devido ao

tamanho de partículas serem menores que 120 nm, que é o tamanho crítico para a transição de simetria tetragonal para cúbica.^[93]

4.8-Conclusões Parciais dos Capítulos 3 e 4

- O BTNi sintetizado pelo método Precursores poliméricos têm grande potencial para ser aplicado como pigmento.
- Os pós de BT dopados com Ni apresentaram coloração variada de tonalidades de verde.
- A tonalidade variou com a concentração do íon e a forma como foi adicionado à matriz de BT.
- Os compostos apresentaram boa reflectância na região do infravermelho.
- Os tamanhos de partículas dos pós com adição de Ni são nanométricos, variando entre 100 e 34 nm.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO III:

FOTOLUMINESCÊNCIA-BT

5-Resultados e Discussão III:Fotoluminescência-BT

O objetivo desta parte do trabalho do titanato de bário é estudar a propriedade fotoluminescente à temperatura ambiente do material desordenado e a influência da organização estrutural na FL. Para esta investigação foram utilizados pós com baixo grau de cristalinidade.

5.1-Difração de Raios X (DRX)

As amostras analisadas foram calcinadas a temperaturas de 300, 350 e 400°C/20h. As temperaturas de calcinação destas amostras foram baixas (antes do início da cristalização, ~ 400°C), pois o interesse é o material desordenado, com base em estudos prévios relatados na literatura.^[62,63]

A difração de DRX dos pós preparados pelo método dos precursores poliméricos (Figura 5.1) indicam que a 300°C o material se encontra amorfo, enquanto que a 350°C já há início de cristalização. Por outro lado para o pó calcinado a 400°C os picos são bem definidos e encontram-se bem intensos, o que mostra um grau maior de cristalinidade, ou seja, um material com estrutura mais ordenada.

Figura-5.1-DRX dos pós de BT calcinados a 300°C/20h, 350°C/20h e 400°C/2h em atmosfera de O₂.

5.2-Fotoluminescência

Em concordância com os dados de difração de raios X os espectros de fotoluminescência a temperatura ambiente (Figura 5.2) apresentam uma banda larga que cobre grande parte do espectro na região do visível. Verifica-se uma maior intensidade para as amostras com menor grau de cristalinidade, revelando que a propriedade fotoluminescente de banda larga está intimamente ligada ao grau de ordenação do material. Uma comparação entre estes dados e os resultados obtidos com os cálculos mecânico-quântico (que será apresentado no Capítulo VI) mostra que as estruturas desordenadas levam a formação de defeitos. Estes defeitos podem favorecer a formação de estados intermediários entre a banda de valência e de condução, criando assim condições para haver fotoluminescência a temperatura ambiente, diferentemente do material cristalino ou com maior grau de ordenação, que não são FL.

As transformações estruturais ocorrem desde a síntese em soluções dos compostos por intermédio da poliesterificação da solução de citrato contendo íons de

bário e titânio. O íon titânio como formador da rede idealmente tende a se ligar a seis oxigênios, porém, antes de atingir a configuração ideal, existem várias configurações desde a solução até o sólido ordenado. Quando o material cristalino é formado apenas por “clusters” de TiO_6 a FL desaparece, mostrando que a ordem estrutural não é favorável a emissão FL por não haver a formação de dipolos na estrutura. Antes da cristalização, a estrutura é uma mistura de clusters TiO_x e na maior parte, como é conhecido pelos estudos de XANES, clusters de TiO_5 e TiO_6 sendo intercalados por átomos de Ba.^[58,101]

Quando a estrutura desordenada do pó é excitada por vários comprimentos de onda de linha de laser, isto também apresenta uma forte FL, com dependência linear entre o pico de comprimento de onda máximo de emissão e o comprimento de onda de excitação^[82], característica da recombinação radiativa “self-trapped” “excitons”.^[102]

Figura-5.2-Espectros de FL a temperatura ambiente dos pós BaTiO_3 calcinados a 300, 350 e 400°C/20h em atmosfera de oxigênio. O comprimento de onda de excitação foi de 488 nm, linha de laser do argônio.

5.3-Espectroscopia UV-Vis

A Figura 5.3 apresenta os espectros de absorbância e de refletância dos pós de BT-cristalino (BT-c) e BT-desordenado (BT-a). Verifica-se que os espectros são bem diferenciados, o espectro do BT-c apresenta apenas uma banda de absorção, já para o material amorfo há duas frentes de absorção, sendo uma calda de absorção em energias mais baixas, sugerindo uma estrutura não uniforme do “gap” da banda com presença de estados localizados e bordas ópticas. Os “gap” ópticos são obtidos pela extrapolação da região linear da curva de acordo com o método de Tauc^[100]. Os valores de “gap” para os pós de BT calcinados a 300, 350 e 400°C/20h em atmosfera de O₂ foram 0,84, 1,6 e 3,12 eV, respectivamente. Uma análise comparativa entre os dados de “gap” experimental com os aqueles obtidos com os cálculos mecânico-quântico, verifica-se que ambos os valores de “gap” para o composto desordenado é menor em relação ao material cristalino.

Figura-5.3-Espectro de absorção das amostras calcinadas a 300, 350 e 450°C/20h em atmosfera de oxigênio.

Como explicado por Blasse and Grabmaier^[75], a FL surge do retorno radiativo ao estado fundamental e esta FL ocorre do cooperação com o retorno não radiativo ao estado fundamental, em que a energia do estado de excitação é usado para excitar as vibrações dos parâmetros de rede do material. O processo de emissão radiativa ocorre mais facilmente se existe na estrutura receptadores de buracos ou de elétrons como nos pós desordenados, isto será detalhado no estudo teórico da estrutura cristalina, BT-c e o modelo desordenado (assimétrico), BT-a (Capítulo VI).

5.4-Conclusões Parciais do Capítulo 5

- O BT desordenado (calcinado a 300°C/20h) apresentou a melhor propriedade FL na região do visível, a temperatura ambiente.
- Os valores de “gap” para os pós com maior grau de desordem são menores.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS E DISCUSSÃO IV:

Cálculo Mecânico-Quântico do BT

6-Resultados e Discussão IV: Cálculo Mecânico-Quântico do BT

6.1-Detalhes Computacionais

Os cálculos foram realizados utilizando-se o pacote computacional CRYSTAL98^[83] para sistema periódico BaTiO₃.

Os cálculos foram realizados utilizando-se o método “ab initio” da teoria do funcional de densidade proposta por Lee, Yang e Parr, combinada com a funcional de troca, B3LYP^[103,104], que foi demonstrado por Muscat et al.^[105]. O conjunto de base empregado descreve todos os elétrons a saber: o conjunto de base 9763(d631)G para o Ba^[106], 86-411(d31)G para o, Ti, e 6-31G* para o O^[107].

Os cálculos mecânicos quânticos foram efetuados para o BaTiO₃ -tetragonal e desordenado e também para o sistema BT:Ni.

Na primeira etapa do trabalho, para simulação das fases cristalinas foram otimizados os parâmetros de rede tendo como ponto de partida os dados cristalográficos de DRX. Já em uma segunda etapa do trabalho foram utilizados os parâmetros de rede e as coordenadas internas do BT e BT:Ni dos dados obtidos pelo refinamento de Rietveld para os cálculos teóricos. O titanato de bário cristaliza em uma estrutura perovskita tetragonal (grupo espacial P4mm) como já foi detalhado na parte dos resultados de Rietveld. Nesta estrutura, o bário possui coordenação 12 e o titânio coordenação 6, numa configuração octaedral alongada. Todos os parâmetros usados nos cálculos, parâmetros da cela e as coordenadas internas dos átomos foram extraídos dos resultados do refinamento Rietveld tanto para a fase pura como para a

fase dopada. Os modelos serão designados em seguida como BT_{Exp800} , $BT_{Exp1000}$, $BT:Ni_{Exp800}$ e $BT:Ni_{Exp800}$. Esta metodologia de modelamento serve para ver o efeito da dopagem sobre a distribuição eletrônica do BT e não a contribuição direta do do níquel sobre estas propriedades eletrônicas, e é por isso que o átomo de Ni não esta inserido no segundo modelo periódico.^[108]

O programa XcrysDen foi usado para obter os diagramas de estrutura de bandas destes compostos.

Foram realizadas otimizações dos parâmetros de rede como função da energia do sistema $BaTiO_3$ -tetragonal (BT-T), tendo como ponto de partida os dados cristalográficos de difração de raios X, utilizando-se o pacote computacional CRYSTAL. Estas otimizações (Figura 6.1) foram feitas visando obter dados para os cálculos teóricos bem definidos, verificando qual o parâmetro no qual o sistema apresenta uma menor energia, ou seja, uma melhor representação dos dados experimentais para o material cristalino $BaTiO_3$ (BT-c), para depois ser aplicado no estudo do material desordenado (BT-a).

Figura-6.1-Otimização dos parâmetros de rede do BT-T.

O BT estrutura perovskita tetragonal possui grupo espacial $P4/mmm$. Em que átomos de bário estão nos vértices da cela unitária e os átomos de titânios estão no centro, rodeados por seis oxigênios que estão no centro das faces, formando uma configuração octaedral alongada. Para representação da cela cristalina do BT (BT-c) no modelo periódico foi utilizado uma super-cela $1 \times 1 \times 2$. Sendo assim, a cela unitária resultante contém 10 átomos (Figura 6.2). O modelo BT-c pode ser definido em relação às ligações feitas pelo titânio como sendo hexacoordenado, ou seja, cada titânio está ligado a seis íons oxigênios, apresentando uma configuração O_h levemente distorcida.

Os parâmetros de rede a e c iniciais foram 3,99 e 4,04 Å, respectivamente e os valores otimizados e utilizados nos cálculos foram 3,970 e 4,006 Å.

O modelo para realização do cálculo mecânico-quântico para o BT-a foi baseado no resultado experimental de XANES, em que foi verificada a coexistência do titânio hexa (TiO_6) e penta (TiO_5) para os filmes desordenados de $SrTiO_3$ e $PbTiO_3$. Estes dados mostram que existe uma coexistência de dois tipos predominantes de coordenação para o titânio. Assim, sendo, observou-se o titânio pentacoordenado, ou seja, o titânio ligado a cinco oxigênios [TiO_5] formando uma pirâmide de base quadrada e o titânio hexacoordenado [TiO_6] formando um octaédro.^[58,101] Materiais estruturalmente desordenados, apresentam um certo grau de ordenação local (a curta distância), pois quando dois átomos se aproximam para formar uma ligação tem que haver uma configuração estável e para isso é necessário que haja um mínimo de organização, pois sempre há um mínimo de energia potencial.

Os cálculos mecânico-quântico para o BT-a foi utilizado uma supercela $1 \times 1 \times 2$, como para o material cristalino, porém o vetor do átomo de titânio no caso o

de posição 10 foi deslocado em $(0\ 0\ 0,5\ \text{\AA})$. Este deslocamento do átomo de titânio na cela unitária resulta em uma assimetria, fazendo com que o átomo de titânio fique rodeado por cinco átomos de oxigênio, enquanto o Ti9 permanece ligado a seis oxigênios, como no BT-c. Esta estrutura pode ser definida como $[\text{TiO}_6]\text{-}[\text{TiO}_5]$ (Figura 6.2). Com este modelo é possível entender os efeitos da deformação estrutural na estrutura eletrônica sem comprometer completamente a geometria da cela unitária o que favorece muito o cálculo periódico, pois assim é gerado um defeito periódico.

Figura-6.2-Modelo periódico: 1x1x2 super-cela da cela unitária BaTiO_3 BT-c (a).

Modelo periódico: BT-a (b) o vetor do Ti10 foi deslocado $(0\ 0\ 0,5)\ \text{\AA}$.

6.2-Resultados dos Cálculos Mecânicos-Quânticos para o BT-c e BT-a

Analisando estruturas de banda pode-se verificar o valor do “gap”, em que a diferença entre a energia do topo da banda de valência (maior nível ocupado) e a energia da parte mais baixa da banda de condução (menor nível desocupado), é atribuído ao valor do “gap” de banda óptico.

Para os compostos de BT estudados com as estruturas de bandas é possível verificar que para ambos os casos tanto BT-c como BT-a os “gap” são indiretos. O topo da banda de valência (BV) está localizada no ponto X, enquanto que a parte mais baixa na banda de condução (BC) está no ponto Γ .

O gap indireto para o BT-c entre X e Γ é de 3,53 eV (Figura 6.3a), sendo um resultado consistente com os dados experimentais, em que o “gap” é aproximadamente de 3,13 eV.

Figura-6.3-Estrutura de bandas do BT-c (a) e do BT-a (b).

O BT-a apresenta uma estrutura de bandas com gap indireto entre X e Γ de 2,47 eV (Figura 6.3b). Os dados da estrutura de bandas mostram que há uma grande diminuição no valor do “gap”, isto se deve a desestabilização dos orbitais p do oxigênio e estabilização dos orbitais d do titânio como pode ser verificado pelo diagrama de energia dos orbitais cristalino (Figura 6.4).

O diagrama de energia (Figura 6.4) apresenta a evolução do octaédro $[\text{TiO}_6]$ ligeiramente distorcido para uma pirâmide de base quadrada $[\text{TiO}_5]$, entidade dos

orbitais cristalinos (OC), em que os responsáveis pelas principais características são os orbitais atômicos do Ti $3d$ e O $2p$. A (Figura 6.4) a esquerda apresenta os (OC) do Ti $3d$ na banda de condução como um t_{2g} - e_g , uma distribuição característica de um campo ligante de um octaédro regular em que o estado degenerado do titânio teve um desdobramento. Este desdobramento fica mais pronunciado quando existe deslocamento do átomo de Ti, devido ao efeito Jahn-Teller. O nosso modelo para o BT-a também pode ser visto como no modelo cristalino, em que o efeito Jahn-Teller ocorre sempre nos dois clusters $[TiO_6]$ - $[TiO_5]$. Existe uma transferência de carga entre os clusters $[TiO_5]$ para os $[TiO_6]$, criando elétron $[TiO_6]$ e buraco $[TiO_5]$, que pode ser designado como bipolarons Jahn-Teller. Eles tem sido evidenciados por medidas de EPR em monocristal de $BaTiO_3$.^[109] ou por cálculos teóricos em que eles tem sido considerados defeitos pontuais.^[85,86] Stashans et al. observou que eles eram esperados para titanatos do tipo perovskita.^[110] Porém, todos os estudos anteriores localizam os polarons de buraco no átomo de oxigênio e o polaron de elétron no átomo de titânio. No entanto, neste trabalho verificou-se que este conceito pode ser diferente, dado que os clusters $[TiO_x]$ ($x= 5,6$) são as entidades do centro de transferência de cargas. Neste caso específico há uma transferência de carga do “cluster” $[TiO_5]$ (h') para o “cluster” $[TiO_6]$ (e'). Estes polarons que já existem no estado fundamental, facilitam o processo de emissão levando a fotoluminescência, ou seja, uma recombinação radioativa. A estrutura desordenada do BT-a assim como em outros compostos é condição intrínseca para a fotoluminescência.^[60-62,63-65]

Figura-6.4-Diagrama de energia dos orbitais cristalinos (OC) do BT-c e BT-a.

As densidades de estados (DOS) para o BT-c (Figura 6.5a) apresentam uma grande contribuição na BV dos orbitais $2p$ dos átomos de oxigênio, sendo a participação dos orbitais $3d$ do titânio na BV bem pequena. As contribuições na BV dos oxigênios nas densidades de estados são equivalentes entre si no plano e os perpendiculares. Os átomos de titânio apresentam uma maior participação dos orbitais $3d$ na BC e suas contribuições são bem semelhantes entre si. Já no caso do BT-a as contribuições dos orbitais $2p$ dos oxigênios são na BV, porém, não são em grande parte equivalentes entre si, sendo que o oxigênio (3) praticamente deixa de contribuir. O oxigênio (4) que era ligado ao Ti (10), tem um deslocamento de suas densidades de estados para valores de energia mais altos, gerando assim novos estados de energia, como pode-se verificar pelo diagrama de energia e pela densidade de estados (Figuras 6.4 e 6.5). Já a BC tem em uma maior participação dos orbitais $3d$ do titânio, porém os Ti (9) e (10) não são equivalentes. O caráter covalente da ligação Ti-O faz com que haja uma limitação na contribuição do Ti na BC e o mesmo acontece para o oxigênio na BV.

Figura-6.5-Densidade de estados (DOS) atômica e total do BT-c (a) e do BT-a (b).

Um dado interessante complementar dos cálculos teóricos são as análises feitas utilizando uma representação gráfica dos contornos e superfícies das densidades de cargas, tanto para o BT-c como para o BT-a (Figura 6.6). Esta análise foi feita para o plano cinza que corta a cela unitária na diagonal vertical contendo os átomos Ba1, Ba2, Ti9, Ti10, O3 e O4. Analisando a (Figura 6.6a) verifica-se que as ligações entre Ba e o $[\text{TiO}_6]$ possuem um forte caráter iônico, enquanto que as ligações entre Ti-O são covalentes, isto se deve a hibridização dos orbitais (2p) do O com os orbitais (3d) do Ti. A quebra de ligação entre Ti (10) e O (4) é visível (Figura 6.6b). A quebra do centro de simetria da ligação entre os clusters $[\text{TiO}_6]$ - $[\text{TiO}_6]$ leva a dois tipos de clusters $[\text{TiO}_6]$ e $[\text{TiO}_5]$. A densidade de carga formal para o $[\text{TiO}_6]$ - $[\text{TiO}_6]$ é bem distribuída para ambos, ou seja, $-1,85 |e|$ e $3,68 |e|$ ($2 \times 1,84 |e|$), na rede completa de Ba. Para o BT-a em que se têm clusters de $[\text{TiO}_6]$ e $[\text{TiO}_5]$ há uma densidade de carga formal de $-1,14 |e|$ e $-1,84 |e|$ respectivamente, enquanto a densidade de carga do Ba na rede é de $3,42 |e|$. Sendo assim, um gradiente de carga permanente é gerado entre os sistemas o $[\text{TiO}_6]$ e $[\text{TiO}_5]$ para compensar a quebra da ligação entre Ti(10) e O(4) como ilustrado na Figura 6.2. As densidades de cargas

líquidas do Ti e O individuais sofrem poucas alterações, o Ti9 ganha 0,02 |e|, Ti10 0,06 |e| e todos os O menos de -0.1 |e| (O4-0,068 |e|). Portanto, a transferência de densidade de carga negativa acontece de um agrupamento a outro e não do átomo de oxigênio para um átomo de titânio, como amplamente comentada na literatura.

Figura-6.6-Representação gráfica das densidades de carga e dos contornos e superfícies do BT-c (a) e BT-a (b). A área em cinza representa o plano Os números são as cargas formais do Ba e dos clusters [TiO₆]/[TiO₅] na rede.

Os resultados teóricos confrontados com os dados experimentais têm boa concordância. Os resultados teóricos indicam a formação de clusters de [TiO₅] devido ao deslocamento do Ti 10 e a ruptura da ligação do Ti10-O4 (Figura 6.2), apresenta níveis eletrônicos localizados com O4 (2px, 2py, 2pz) característica acima da BV com a deformação. O modelo cristalino (BT-c) apresentado de fato tem um

“band gap” mais alto que o modelo desordenado, concordando com os resultados experimentais de “gap” determinado pelo espectro de absorbância. Além disso, a transferência de carga ocorre entre clusters de $[\text{TiO}_5]$ para $[\text{TiO}_6]$ revelando a presença de receptadores de buracos e elétrons, Jahn-Teller bipolarons, nos pós desordenados de BT. A presença destes receptadores de buracos e elétrons existentes antes da excitação é o fator principal que permite que o processo de emissão radiativa prevaleça fortemente em relação ao processo de recombinação não radiativa em compostos de perovskita desordenadas.

6.3-Resultados dos Cálculos Mecânicos-Quânticos (CMQ) para o BT_{Exp800},

BT:Ni_{Exp800}, BT_{Tco800}, BT_{Exp1000}, BT:Ni_{Exp1000} e BT_{Tco1000}

O titanato de bário cristaliza em uma estrutura perovskita tetragonal (grupo espacial P4mm) como já foi detalhado na parte dos resultados de Rietveld. Nesta estrutura, o bário possui coordenação 12 e o titânio coordenação 6, numa configuração octahedral alongada. Todos os parâmetros usados nos cálculos, parâmetros da cela e as coordenadas internas dos átomos foram extraídos dos resultados do refinamento Rietveld (Tabelas 6.1 e 6.2), tanto para a fase pura como para a fase dopada.

Tabela-6.1-Parâmetros dos refinamentos de Rietveld dos pós calcinados a 800°C/2h utilizados nos cálculos mecânico-quântico.

Parâmetros dos Modelos	BT _(Exp) 800°C	BT:Ni _(Exp) 800°C	BT _(Tco) 800°C
a = b (Å)	4,00176	4,0040(5)	4,0017(6)
c (Å)	4,02159	4,0289(0)	4,0215(9)
c/a	1,005	1,006	1,005
V (Å ³)	64,402	64,593	64,402
Ba (x y z)	0,0 0,0 0,0	0,0 0,0 0,0	0,0 0,0 0,0
Ti (x y z)	0,5 0,5 0,52109	0,5 0,5 0,52733	0,5 0,5 0,5
O1 (x y z)	0,5 0,5 -0,03666	0,5 0,5 0,04481	0,5 0,5 0,0
O2 (x y z)	0,5 0,0 0,45623	0,5 0,0 0,49202	0,5 0,0 0,5
Ti-O a dist. (Å)	1,778(5)	2,084(9)	2,010(8)
Ti-O b dist. (Å)	2,017(8)	2,007(1)	2,000(9)
Ba-O c dist. (Å)	2,833(5)	2,837(0)	2,829(7)
Ba-O d dist. (Å)	2,964(1)	2,863(0)	2,836(7)
Ba-O e dist. (Å)	2,714(8)	2,817(4)	2,836(7)

Os modelos serão designados em seguida como: BT_{Exp800}, BT:Ni_{Exp800} e BT_{Tco800}, BT_{Exp1000}, BT:Ni_{Exp1000} e BT_{Tco1000}. Os modelos designados como: BT_{Tco800} e BT_{Tco1000} são modelos padrão para cada temperatura de calcinação, onde os

parâmetros de rede utilizados foram dos refinamentos de Rietveld dos pós de BT puro das respectivas temperaturas e os parâmetros internos dos BT com estrutura cúbica padrão. Esta metodologia de modelamento serve para ver o efeito da dopagem sobre a configuração eletrônica do BT e BT:Ni e não a contribuição direta do átomo de níquel sobre as propriedades eletrônicas, e é por isso que o átomo de Ni não esta inserido no segundo modelo periódico.^[108]

A Figura 6.7 representa a estrutura cristalina para o BT. Estão designadas pelas letras (a, b, c, d e e) as distâncias interatômicas das ligações entre Ti-O (a), Ti-O (b), Ba-O (c), Ba-O (d) e Ba-O (e). As Tabelas 6.1 e 6.2 apresentam os valores das distâncias das ligações entre estes átomos e nota-se que há uma variação destas distâncias com o aumento da temperatura e com a adição de dopante.

Tabela-6.2-Parâmetros dos refinamentos de Rietveld dos pós calcinados a 1000°C/2h utilizados nos cálculos mecânico-quântico.

Parâmetros dos Modelos	BT _(Exp) 1000°C	BT:Ni _(Exp) 1000°C	BT _(Teo) 1000°C
a = b (Å)	3,9998(2)	4,0047(0)	3,9998(2)
c (Å)	4,0231(9)	4,0201(0)	4,0231(9)
c/a	1,006	1,004	1,006
V (Å ³)	64,36	64,47	64,36
Ba (x y z)	0,0 0,0 0,0	0,0 0,0 0,0	0,0 0,0 0,0
Ti (x y z)	0,5 0,5 0,51713	0,5 0,5 0,53445	0,5 0,5 0,5
O1 (x y z)	0,5 0,5 -0,03145	0,5 0,5 0,03412	0,5 0,5 0,0
O2 (x y z)	0,5 0,0 0,46178	0,5 0,0 0,46237	0,5 0,0 0,5
Ti-O a dist. (Å)	1,816(1)	2,008(7)	2,011(6)
Ti-O b dist. (Å)	2,012(3)	2,023(2)	1,999(9)
Ba-O c dist. (Å)	2,831(1)	2,835(1)	2,828(3)
Ba-O d dist. (Å)	2,947(6)	2,946(3)	2,836(6)
Ba-O e dist. (Å)	2,729(7)	2,732(1)	2,836(6)

Figura-6.7-Estrutura cristalina do BT. As distâncias interatômicas designadas por letras estão listadas nas Tabelas 6.1 e 6.2.

As distâncias interatômicas entre o Ti-O (a) para os modelos puro (BT_{800} e $_{1000}$) aumenta com o aumento da temperatura de 1,778 para 1,816 Å, enquanto que, para o material dopado há um decréscimo da distancia de 2,084 para 2,008 Å. Quando comparamos a distancia de ligação Ti-O (a) para o $\text{BT}_{\text{Teo}1000}$ nota-se que o valor da distancia de ligação se aproxima com o valor para o pó de BT dopado com Ni calcinado a 1000°C. Já as distâncias entre Ti-O (b) comparando entre pós BT e BT:Ni nota-se uma variação pequena destas ligações, verifica-se que a maior distorção ocorre entre Ti-O (a). As distâncias interatômicas para o Ba-O (c), praticamente não variam para todos os modelos. As distâncias entre Ba-O (d) sugere que esta ligação sofre muito mais influência em relação à adição de dopante para temperatura de 800°C, pois entre os compostos $\text{BT}_{\text{Exp}800}$ e $\text{BT}_{\text{Exp}1000}$ a variação é muito pequena, e para os $\text{BT}_{\text{Teo}800}$ e $\text{BT}_{\text{Te}1000}$ os valores são iguais, porém, quando comparamos $\text{BT}_{\text{Exp}800}$ com $\text{BT:Ni}_{\text{Exp}800}$, verifica-se que o dopante influencia fortemente esta ligação. A distância entre Ba-O (e) para temperatura de $\text{BT}_{\text{Exp}800}$ e $\text{BT:Ni}_{\text{Exp}800}$ há um aumento da distância em relação a adição de dopante, já para o $\text{BT}_{\text{Exp}1000}$ e $\text{BTNi}_{\text{Exp}1000}$ há variação menor. As distâncias de ligações (d) e (e) sofrem uma menor influências para os compostos calcinados a maior temperatura. Este fato pode estar relacionado ao grau de ordem e desordem do material, pois pelos dados

dos refinamentos de Rietveld verifica-se que a presença de Ni induz pequenas variações nos parâmetros da cela unitária: para os compostos calcinados a 800°C há um aumento dos parâmetros a e c com a adição de Ni, em que $c/a=1,005$ passa para $c/a=1,006$ já para as amostras calcinadas a 1000°C há um aumento do parâmetro a e uma diminuição muito pequena do parâmetro c . A distorção tetragonal diminui um pouco, de $c/a=1,006$ a $c/a=1,004$, sugerindo que para temperaturas mais baixas a introdução de Ni na rede causa um pequeno aumento da distorção tetragonal levando a uma grande deformação do octaedro $[\text{TiO}_6]$ no BT:Ni para temperatura de 800°C, já para o modelo BT:Ni₁₀₀₀ utilizando maior temperatura temos uma organização do octaedro $[\text{TiO}_6]$. Estes dados indicam que a temperatura influencia as distorções estruturais, assim como a adição dopante. As variações de volume para as celas dos modelos de BT:Ni são maiores em relação aos BT_{Exp800 e 1000} e em relação aos BT_{Teo800 e 1000}.

Os cálculos conduziram a um “gap” indireto de 3,63 e 3,55 eV para BT_{Exp800} e BT_{Exp1000} respectivamente (Tabela 6.3). Os valores de “gap” medido opticamente para os pós de BT_{Exp800} e BT_{Exp1000} foram 3,13 e 3,15 eV (Tabela 6.3). Para os dois compostos calcinados a diferentes temperaturas o topo da banda de valência (BV) está localizado no ponto (M) enquanto o ponto mínimo na banda de condução (BC) está no ponto (Γ) (Figuras 6.8 e 6.9 a), sendo portanto, o “gap” indireto para ambos, entre (M) e (Γ). Zhang et al. calcularam um “gap” direto menor, de 1,98 eV pelas simulações FLAPW-SAT.^[111] Os “gap” para os BT_{Teo800 e 1000} (Figuras 6.8 e 6.9 c) foi de 3,5 eV, indireto entre os pontos (M) e (Γ). sugerindo que para estrutura cúbica a variação da temperatura tem pouca influência em relação aos “gap”. Enquanto que para as estruturas menos ordenadas a temperatura influência nos valores de “gap”, assim como o dopante.

Tabela-6.3-Energias para os modelos BT_{Exp800} , $BT:Ni_{Exp800}$, BT_{Teo800} , $BT_{Exp1000}$ e $BT:Ni_{Exp1000}$ e $BT_{Teo1000}$. Todos os valores foram obtidos dos modelos teóricos com exceção da energia de gap experimental que foi extraída dos dados experimentais espectro de absorção UV-Vis.

Energia (eV)	$BT_{(Exp)}$ 800°C	$BT:Ni_{(Exp)}$ 800°C	$BT_{(Teo)}$ 800°C	$BT_{(Exp)}$ 1000°C	$BT:Ni_{(Exp)}$ 1000°C	$BT_{(Teo)}$ 1000°C
Energia Fermi	-42,80	-42,83	-42,94	-42,83	-42,86	-42,94
energia Γ-Γ	4,08	3,58	3,61	3,97	3,59	3,60
energia M-Γ	3,63	3,42	3,50	3,55	3,38	3,50
energia X-Γ	4,09	3,56	3,57	4,60	3,46	3,56
Energia R-Γ	3,67	3,46	3,54	3,57	3,42	3,53
“gap” Exp.	3,13	2,60	-	3,15	2,94	-

A Tabela 6.3 apresenta os valores de energia de “gap” entre os pontos da zona de Brillouin para os modelos propostos entre o máximo da BV e o mínimo na BC. A análise destes valores de mínimo “gap” indireto entre M- Γ em relação ao mínimo “gap” direto entre Γ - Γ verifica-se que os valores “gap” são menores entre M- Γ . Os outros pontos da zona de Brillouin X- Γ e R- Γ apresentam valores maiores de “gap” em relação ao “gap” entre M- Γ . Estes valores são consistentes com a interpretação dada as estruturas de banda (Figuras 6.8 e 6.9).

Figura-6.8-Estrutura de bandas da primeira zona de Brillouin para os modelos BT_{Exp800} (a), $BT:Ni_{Exp800}$ (b) e BT_{Teo800} (c).

Para os modelo $BT:Ni_{Exp800}$ e $BT:Ni_{Exp1000}$, os “gap” indiretos entre (M) e (Γ) foram de 3,42 e 3,38 eV respectivamente, enquanto que os valores de “gap” medidos opticamente foram 3,13 e 2,94 eV. Os modelos, baseados em dados experimentais, são consistentes com os valores de “gap” ópticos, em que há a presença do dopante. Isto sugere que o dopante modifica a estrutura eletrônica, havendo uma variação principalmente entre as ligações químicas do formador da rede (Ti) com o oxigênio (interação a curta distância). O íon Ba^{2+} devido seu alto caráter iônico não participa

da região do “gap” em que se encontram os orbitais preenchidos mais altos da (BV) e os orbitais vazios mais baixos da (BC).

Figura-6.9-Estrutura de bandas da primeira zona de Brillouin para os modelos $\text{BT}_{\text{Exp1000}}$ (a), $\text{BT:Ni}_{\text{Exp1000}}$ (b) e $\text{BT}_{\text{Teo1000}}$ (c).

Uma análise das densidades de estados (DOS) apresentadas nas Figuras 6.10 e 6.11 indicam que os modelos apresentam a banda de valência (BV) composta pelos orbitais $2p$ dos oxigênios. A hibridação deles com os orbitais do titânio são visíveis, resultado da interação covalente Ti-O. A banda de condução esta composta pelos orbitais $3d$ do titânio. Os orbitais do bário não são apresentados aqui, foram

encontrados em -12eV para os estados 6*p* e em -18eV para os 6*s*. O Ba forma ligações iônicas e por isso não há de modo claro sua influência com os orbitais dos outros átomos da estrutura Ti e O, na região do “gap”.

Figura-6.10-Densidade de estados (DOS) para os modelos BT_{Exp800} (a), $BT:Ni_{Exp800}$ (b) e BT_{Teo800} (c).

Os DOS para os modelos BT_{Exp800} , $BT:Ni_{Exp800}$ e BT_{Teo800} (Figura 6.10 a-c) apresentam modificações nas respectivas curvas, tendo uma semelhança maior entre as participações do orbitais 3*d* do Ti para os sistemas $BT:Ni_{Exp800}$ e BT_{Teo800} . Os orbitais 2*p* do O apresentam participações em regiões de menores energias (~ -3 eV)

de já os orbitais $3d$ do Ti tem participações pequenas de seus orbitais em regiões de maior energia (~ 10 eV) para estes modelos BT_{800} .

Para os sistemas $BT_{Exp1000}$ e $BT:Ni_{Exp1000}$ (Figura 6.11 a e b), verifica-se um deslocamento das participações dos orbitais $2p$ do O na banda de valência para uma região de maior energia (~ 2 eV), porém, para os orbitais atômicos $3d$ do Ti há na banda de condução um decréscimo de energia, ou seja, a participação destes orbitais está no máximo em região de ~ 6 eV. Isto sugere que a temperatura influencia nas distribuições eletrônicas dos orbitais, mais que a adição do Ni, pois, para o modelo $BT_{Tco1000}$ as participações tanto dos orbitais $2p$ dos O como os orbitais $3d$ do Ti apresenta características semelhantes aos DOS dos modelos BT_{800} . O fato de haver um desdobramento dos orbitais para regiões de maior energia pode estar relacionado com as distâncias de ligações (que em geral aumentaram) e com o maior grau de cristalinidade do material. Os materiais calcinados à temperatura de $1000^{\circ}C$ têm um maior grau de organização do sistema, interferindo na hibridização dos orbitais para regiões de menor energia, portanto contribuindo para uma maior estabilidade.

Figura-6.11-Densidade de estados (DOS) calculados para os modelos BT_{Exp1000} (a), BT:Ni_{Exp1000} (b) e BT_{Teo1000} (c).

Uma análise dos níveis dos orbitais cristalinos (Figuras 6.12 e 6.13) do ponto (M) para a (BV) e do ponto (Γ) para a (BC), a diferença entre os modelos são marcantes. As pequenas modificações estruturais ocorrendo entre o BT puro e o BT dopado com Ni traz grandes diferenças nas distribuições dos orbitais cristalinos, bem como a temperatura de calcinação. Se o octaedro TiO₆ fosse regular, teríamos a distribuição típica: $t_{2g}-e_g$ para os níveis $3d$ do titânio e também os níveis $2p$ do oxigênio seriam degenerados. Mas não é o caso aqui, em que os níveis formando o topo da banda de valência não são degenerados e a distribuição dos níveis $3d$ do

titânio também apresenta perturbações, pois também não são degenerados do tipo t_{2g} . Para todos os modelos verifica-se a perda da degenerescência.

A perda de degenerescência é devida ao deslocamento do Ti fora do plano e dos oxigênios O2 nos modelos, este efeito é denominado Jahn-Teller. O íon titânio quando não está sujeito a nenhum campo elétrico, os orbitais d são degenerados (a energia de todos os elétrons é igual). Entretanto, quando o titânio forma a rede cristalina, sofre efeito das interações com os oxigênios que desdobra os orbitais d do Ti. Por outro lado, quando o sistema está sujeito à temperatura, tempo e outras variáveis, a rede cristalina tem muitos defeitos associados. Estes defeitos também geram o efeito Jahn-Teller, desdobrando ainda mais os orbitais d do Ti. Analisando os diagramas das contribuições dos orbitais dos modelos, gerados à partir dos dados do refinamento para diferentes temperaturas (Figuras 6.12 e 6.13), verifica-se que os desdobramentos sofrem influência da temperatura de calcinação. As interações de segunda ordem com o modificador de rede, Ba, não tem um papel preponderante na distribuição dos orbitais $3d$, porque como já foi comentado anteriormente, comparando as curvas de DOS, ele não apresenta interação covalente.

Figura-6.12-Diagrama das contribuições mais importantes dos orbitais cristalinos, do ponto M na banda de valência ao ponto Γ na banda de condução, para os modelos BT_{Exp800} (a), BT:Ni_{Exp800} e BT_{Teo800} (c).

Uma análise comparativa entre os modelos BT_{Exp800} e 1000 (Figuras 6.12 e 6.13 (a) e (b)), verifica-se que a distribuição dos níveis $3d$ para ambos os modelos apresentam uma distribuição típica de octaedros distorcidos ($t_{2g}-e_g$), devido ao efeito campo cristalino dos seis oxigênios ligados ao Ti (Ti-O₆) com diferentes distâncias de ligação, ângulos e ângulos de diedro, gerando distorções da rede cristalina.

Figura-6.13-Diagrama das contribuições mais importantes dos orbitais cristalinos, do ponto M na banda de valência ao ponto Γ na banda de condução, para os modelos BT_{Exp1000} (a), BT:Ni_{Exp1000} e BT_{Teo1000} (c).

A análise dos modelos BT:Ni_{Exp800} e 1000 em relação aos modelos BT_{Exp800} e 1000, nota-se uma distribuição dos orbitais 3d do Ti para energias menores. A característica das distribuições dos orbitais 3d para ambos os modelos BT:Ni_{Exp800} e 1000, apresentam uma distribuição de octaedros ($t_{2g}-e_g$) mais próximos da distribuição regular, sugerindo mais uma vez que o Ni com seu caráter covalente está organizando a estrutura a curto alcance e gerando uma desordem a longo alcance, sugerindo que o modelo baseado na adição de dopante está mais próximo ao resultado teórico. Comparando os três modelos pode-se verificar que as distribuições dos orbitais 3d do Ti para os modelos baseados no refinamentos de Rietveld com adição de Ni aproxima-se muito mais do modelo do BT_{Teo} do que o modelo do BT_{Exp}.

Os níveis $2p$ do oxigênio há diferenças na distribuição, mas poucas na ordem dos estados entre os modelos $\text{BT:Ni}_{\text{Exp800 e 1000}}$ e $\text{BT}_{\text{Tco800 e 1000}}$, porém em relação a distribuição dos orbitais $2p$ do oxigênio dos modelos $\text{BT}_{\text{Exp800 e 1000}}$ verifica-se uma grande diferença, a distribuição dos orbitais neste caso se dá em energia menores.

Os valores de “gap” são menores para os modelos que partiram dos resultados experimentais de pós dopados e também para o modelo com a temperatura mais elevada. No caso do dopante há um decréscimo das distribuições dos orbitais $3d$ do Ti para menores energias, e com o aumento da temperatura os orbitais $3d$ diminuíram ainda mais a sua energias, devido a uma melhor acomodação dos átomos na rede cristalina.

Uma análise das densidades de carga para o $\text{BT}_{\text{Exp800}}$ e $\text{BT}_{\text{Exp1000}}$ (Figuras 6.14 (a) e (c) não se verifica uma mudança nas densidades para estes modelos, porém, quando analisa-se em relação aos modelos $\text{BT:Ni}_{\text{Exp800 e 1000}}$ (Figura 6.14 (b) e (d)), notamos diferença nas distribuição das cargas e nos contornos de superfície. Para o $\text{BT:Ni}_{\text{Exp800}}$ nota-se que há uma “ruptura” na ligação entre o Ti10 e o O3 e o Ti9 e O4, estas ligações sofreram uma deformação, gerando uma redistribuição nas densidades de cargas entre os átomos. As densidades de carga para o modelo $\text{BT:Ni}_{\text{Exp1000}}$ é bem diferenciada em relação aos outros modelos (Figura 6.14 d), verifica-se uma “ruptura” nas ligações entre os titânios e os oxigênios, sugerindo que o Ni está gerando uma desordem local, e com isso, também tem o menor “gap” para este material, concordando com os dados experimentais.

Figura-6.14-Representação gráfica dos contornos de densidades de cargas e a representação gráfica da superfície para os modelos BT_{Exp800} (a), $BT:Ni_{Exp800}$ (b) e $BT_{Exp1000}$ (c) e $BT:Ni_{Exp1000}$ (d).

A organização estrutural ao longo do processo de síntese na solução tem clusters TiO_6 livres e eles são quase regulares, cercados por uma distribuição aleatória de íons do modificador da rede (no caso Ba). Deste modo, uma certa organização já existe em solução, ou seja, uma organização a curto alcance. Quando a solução experimental é polimerizada esta organização é fixa numa rede 3D rígida. O gel então é calcinado, os componentes orgânicos são eliminados, mas a ordem local esta praticamente toda conservada. A cristalização completa ocorre quando a ordem local é acompanhada por uma ordem a longo alcance que deve minimizar as tensões existentes no material. Nos modelos teóricos baseados nas estruturas

experimentais, e desviando do “ideal”, permitem definir a ordem-desordem existente na estrutura. Esta definição de ordem-desordem é muito importante para avaliar as propriedades como, por exemplo, fotoluminescência, constante dielétrica ou polarização remanescente.^[108] Já é bem estabelecido que uma ordem estrutural completa ou uma completa desordem não são favoráveis à obtenção de boa propriedade luminescente. Por isso é importante entender melhor a organização da estrutura da fase com a adição de dopante. A modulação tem a grande vantagem de tornar possível essa proporção de ordem-desordem e também fazer estudo direcionado a melhor compreensão da propriedade desejada.

6.4-Conclusões Parciais do Capítulo 6

- Os cálculos mecânico-quântico do BT ordenado e desordenado foram ferramentas importantes para o estudo e as análises da propriedade FL destes compostos.
- A análise dos dados como “gap” experimental (óptico) e teórico devido seus excelentes resultados, comprovam o quanto os dados teóricos são importantes para estudos mais aprofundados das propriedades de materiais.
- Os cálculos mecânico-quântico do BT puro e dopado com Ni, partindo dos resultados do Refinamento de Rietveld, apresentaram resultados coerentes com os dados experimentais, possibilitando verificar o efeito da dopagem sobre a estrutura.
- Os valores de “gap” teórico para o BTNi tem um valor bem próximo ao “gap” óptico (experimental), em relação ao encontrado na literatura^[111] que tem um valor bem menor.

- O cálculo mecânico-quântico do BT dopado com Ni, partindo dos resultados do Refinamento de Rietveld, apresenta uma nova metodologia de estudo mecânico-quântico para compostos dopados.

CAPÍTULO 7

RESULTADOS E DISCUSSÃO V:

Fotoluminescência do TiO_2

7-Resultados e Discussão IV: Fotoluminescência do TiO₂

A motivação em estudar a propriedade FL do TiO₂ a temperatura ambiente na região do visível é devido a este material apresentar características intrínsecas como a FL na região do infravermelho. As amostras estudadas foram tratadas termicamente em diferentes temperaturas e tempos para analisar a propriedade FL em relação ao grau de ordem e desordem. Os cálculos mecânico-quântico para este composto cristalino (TiO₂-c) e desordenado (TiO₂-a), foi feito para o entendimento dos mecanismos envolvidos na propriedade FL do TiO₂.

7.1-Resultados Experimentais

A espectroscopia Raman foi empregada para medir os espectros dos parâmetros vibracionais das amostras de TiO₂. Os espectros Raman (Figura 7.1) para as amostras calcinadas em fluxo de oxigênio a 250, 300, 350, 400, 450°C/20h, 800/1h e 800° C/2h, verifica-se que a uma evolução na cristalização dos pós com o aumento da temperatura. As amostras calcinadas a 250 e 300°C/20h não apresentam os modos vibracionais característicos para as fases anatase e rutilo. Já as amostras calcinadas acima de 350°C/20h apresentam os modos vibracionais, caracterizando a cristalização. As amostras calcinadas a 350, 400 e 450°C/20h verifica-se os modos vibracionais Raman característicos para a fase anatase. Enquanto que as mostras calcinadas a 800°C/1h e 800°C/2h apresentam o modos vibracionais Raman da fase rutilo.

Figura-7.1-Espectros Raman para os pós calcinados a 250, 300, 350, 400 e 450°C por 20 horas e 800/1h e 800° C/2h em fluxo de oxigênio.

As amostras calcinadas a 300°C por 2h, 8h e 16h praticamente não apresentam modos vibracionais, o que significa que o material ainda é muito desordenado. As amostras calcinadas a 300°C por 20h e 24h apresentam uma pequena banda na região de 145 cm^{-1} , caracterizando um grau de ordenação, este pico é referente à fase anatase.

Figura-7.2-Espectros Raman para os pós calcinados a 300°C/2h, 300°C/8h, 300°C/16h, 300°C/20h e 300°C/24h em fluxo de oxigênio.

A análise dos DRX para as amostras calcinadas a 250, 300, 350, 400, 450°C/20h, 800°C/1h, 500 e 800°C/2h em fluxo de oxigênio, nota-se a evolução da cristalinidade como o aumento da temperatura. Para as amostras calcinadas a 250 e 300°C/20h não há picos de difração, sugerindo que o material a longa distância está desordenado. A partir de 350°C/20h pode-se verificar a formação de picos referentes à fase anatase. Já as mostras calcinadas a 800°C verifica-se a formação da fase rutilo.

Figura-7.3-DRX dos pós calcinados a 250, 300, 350, 400, 450°C/20h, 800°C/1h, 500 e 800°C/2h em fluxo de oxigênios.

Os DRX (Figura 7.4) para as amostras calcinadas 300°C/2h, 300°C/8h, 300°C/16h, 300°C/20h e 300°C/24h não apresentam picos de difração bem definidos, apenas entre 2θ entre ~20 e 30 observa-se um “pico” alargado, apresentando o material elevado grau de desordem a longa distância, sugerindo que temperatura está influenciando mais na organização dos pós do que o tempo de calcinação.

Figura-7.4-DRX dos pós calcinados a 300°C/2h, 300°C/8h, 300°C/16h, 300°C/20h e 300°C/24h em fluxo de oxigênio.

Uma análise da Figura 7.5 referente aos espectros de FL das amostras calcinadas a diferentes temperaturas por 20 horas verifica-se que a amostra que apresenta melhor propriedade FL à temperatura ambiente é a amostra calcinada a 300°C/20h. Comparando estes dados com os anteriores de Raman e DRX, verificamos que a amostra a 300°C/20h apresentou alto grau de desordem em ambas as técnicas. As amostras com maior grau de cristalinidade apresentaram uma queda da propriedade FL. A amostra calcinada a 250°C/20h apresenta uma baixa FL por estar altamente desorganizada.

Figura-7.5-Espectros de FL a temperatura ambiente para os pós de TiO_2 calcinados a 250, 300, 350, 400 e 450°C/20h em fluxo de oxigênio. O comprimento de onda de excitação foi de 488 nm com laser de argônio.

Com a análise da Figura 7.6 verifica-se que a propriedade FL medida para as amostras calcinadas a 300°C por tempos diferentes a melhor FL é para a amostra calcinada por 20 horas. Comparando os dados entre as amostras (Figuras 7.5 e 7.6) nota-se que há grande influência do grau de cristalinidade e propriedade FL. A propriedade FL a temperatura ambiente para estas amostras está na região do visível.

Figura-7.6-Espectros de FL a temperatura ambiente para os pós de TiO_2 calcinados a $300^\circ\text{C}/2\text{h}$, $300^\circ\text{C}/8\text{h}$, $300^\circ\text{C}/16\text{h}$, $300^\circ\text{C}/20\text{h}$ e $300^\circ\text{C}/24\text{h}$ em fluxo de oxigênio. O comprimento de onda de excitação foi de 488 nm com laser de argônio.

Os pós calcinados a $800^\circ\text{C}/1\text{h}$ e $800^\circ\text{C}/2\text{h}$ por DRX (Figura 7.3) são cristalinos, apresentando a fase rutilo. Os espectros Raman (Figura 7.1) apresenta bandas características da fase rutilo (610 , 488 e 235 cm^{-1}), caracterizado por uma pequena banda característica de fase anatase em 143 cm^{-1} . Análise do DRX destas amostras mostra apenas os picos característicos da fase rutilo estão presentes, isso se deve ao fato da difração de raios X ser menos sensível que a espectroscopia Raman. As medidas de FL destas amostras são ilustradas na Figura 7.7. deste modo, a FL para a amostra calcinada a $800^\circ\text{C}/1\text{h}$, mostra um espectro que varia desde a região do espectro no visível ($\sim 580\text{ nm}$) até a região do infravermelho ($\sim 900\text{ nm}$). No entanto, uma pequena variação do tempo de calcinação conduz a alterações estruturais representativas como mostra a FL em que o espectro fica restrito apenas a região do infravermelho ($\sim 750\text{-}900\text{ nm}$). A literatura atribui a propriedade FL na região do infravermelho do $\text{TiO}_2\text{-c}$ na fase rutilo como sendo uma propriedade intrínseca do

material e que esta propriedade é devido a ionização das vacâncias de oxigênio.^[71] O titânio como formador da rede idealmente tende a se ligar a seis oxigênios, porém, antes de atingir a configuração ideal, existem vários números de coordenação para o Ti na estrutura.^[58,81,112] Quando o material cristalino é formado apenas por “clusters” de TiO_6 a propriedade FL na região do visível a temperatura ambiente desaparece, mostrando que a ordem estrutural também para o dióxido de titânio não é favorável para a emissão FL.

Figura-7.7-Espectros de FL a temperatura ambiente para os pós de TiO_2 calcinados a 300/20h, 800/1h e 800°C/2h em fluxo de oxigênio. O comprimento de onda de excitação foi de 488 nm com laser de argônio.

As imagens de MET (Figura 7.8 (a) e (b)) verificar-se que o pó calcinado 800°C/1h, apresenta uma camada de material desordenado (“amorfo”). Verificando os planos cristalinos (110) com uma camada amorfa na superfície (Figura 7.8 a), sugerindo ser esta camada a responsável pela FL na região do visível. A microscopia

de alta resolução da região entre a parte cristalina e a camada desordenada (Figura 7.8 b) fica evidente a existência da camada desordenada do pó de TiO_2 .

Figura-7.8-Imagem de campo claro de MET (a) e imagem de MET de alta resolução (b) para o pó de TiO_2 calcinado a 800/1h em fluxo de oxigênio.

As imagens MET (Figuras 7.9 (a) e (b)) para o TiO_2 calcinado 800°C/2h mostra que o material tem alta cristalinidade, não verificando mais a camada desordenada existente na amostra de TiO_2 calcinado 800°C/h. A microscopia de alta resolução (Figura 7.9 b) verifica-se os planos cristalográficos 110 e a ausência de camada amorfa no material, o material tem seus planos bem definidos.

(a)

(b)

Figura-7.9-Imagem de campo claro de MET (a) e imagem de MET de alta resolução (b) para o pó de TiO_2 calcinado a 800/2h em fluxo de oxigênio.

As imagens de MET (Figuras 7.8 e 7.9) têm grande importância para auxiliar na análise da propriedade FL a temperatura ambiente para materiais desordenados, pois, estão concordando com os resultados dos espectros de fotoluminescência (Figura 7.7).

Utilizando-se a MET também foi possível verificar o tamanho de distribuição média de partículas dos compostos com maior grau de cristalinidade, TiO_2 calcinado a 800°C/2h (Figura 7.10), em que o tamanho médio das partículas foi de 37,2 nm. Isto sugere que o tamanho de partículas não é fundamental para que o composto tenha propriedade de FL. A literatura relata que o tamanho de partícula influi nesta propriedade.^[113,114] No entanto, o grau de organização do material é o fator mais importante. O material apresentado neste trabalho tem tamanho nanométrico e não é fotoluminescente na região do visível a temperatura ambiente. Por outro lado, as imagens de MET (Figuras 7.8-7.10), são de grande importância para se estudar, analisar e verificar a relação entre tamanho de partículas, FL, e grau de cristalinidade dos pós de TiO_2 .

(a)

(b)

Figura-7.10-Imagem de campo claro de MET para o pó de TiO_2 calcinado a 800/2h

(a) e distribuição do tamanho de partículas (b).

7.2-Detalhes Computacionais

Os cálculos teóricos para o $\text{TiO}_2\text{-c}$ (TiO_2 cristalino) e $\text{TiO}_2\text{-a}$ (TiO_2 -desordenado) foram realizados utilizando-se o pacote computacional CRYSTAL98^[83] para sistema periódico.

Os cálculos “ab initio” foram realizados utilizando-se a teoria do funcional de densidade proposta por Lee, Yang e Parr, combinada com a funcional de troca, B3LYP^[103,104], que foi demonstrado por Muscat et al.^[105]. O conjunto de base empregado para descrever os elétrons foi o seguinte: o conjunto de base, 86-411(d31)G para o, Ti, e 6-31G* para o O^[107].

Os cálculos mecânicos quânticos foram efetuados para o $\text{TiO}_2\text{-c}$ para a fase rutilo tetragonal (grupo espacial: $\text{P4}_2/\text{mnm}$), nesta estrutura, o Ti está rodeado por seis oxigênios (Figura 7.11 a). Para representar o modelo periódico da estrutura cristalina do TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-c}$) foi utilizada uma supercela 1x1x2. O modelo de $\text{TiO}_2\text{-c}$ pode ser designado como $[\text{TiO}_6]\text{-}[\text{TiO}_6]$, em que o átomo de titânio está rodeado por seis íons oxigênios. Para simular a estrutura desordenada do TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-a}$) foi feito um deslocamento do vetor (0 0 0.5)Å para o Ti3. Este modelo periódico para $\text{TiO}_2\text{-a}$ é caracterizado pelos clusters $[\text{TiO}_6]\text{-}[\text{TiO}_4]$ (Figura 7.11 b). Com estes modelos foi possível modelar os efeitos da deformação na cela unitária do TiO_2 , em função da sua estrutura eletrônica, sem perder completamente a geometria da cela, além de permitir simular a periodicidade no cálculo.

Figura-7.11-Modelo periódico $\text{TiO}_2\text{-c}$ (a): supercela $1 \times 1 \times 2$ de TiO_2 da cela unitária.

Modelo periódico de $\text{TiO}_2\text{-a}$ (b): Ti_3 foi deslocado pelo vetor $(0\ 0\ 0.5)\ \text{\AA}$.

7.3-Resultados dos Cálculos Mecânicos-Quânticos para o $\text{TiO}_2\text{-c}$ e $\text{TiO}_2\text{-a}$

Para ambos os compostos cristalino e desordenado verifica-se que há uma pequena participação dos orbitais $3d$ do Ti na região da (BV), caracterizando os orbitais ligantes, o restante compreende os orbitais anti-ligantes e não ligantes do $2p$ do O, que estão localizados na BV. Os orbitais $3d$ do Ti tem participação efetiva na (BC), sendo válida a análise anterior para ligação entre os orbitais. Para o modelo do composto $\text{TiO}_2\text{-a}$ há um deslocamento da energia de Fermi para valores de maior energia em relação ao material cristalino $\text{TiO}_2\text{-c}$. Sendo assim há uma diferenciação dos orbitais ligantes, não ligantes e antiligantes. Para o $\text{TiO}_2\text{-c}$ há mais orbitais não-ligantes e antiligantes do que para o $\text{TiO}_2\text{-a}$ na BV, na BC há uma diminuição dos orbitais anti-ligante do O.

Figura-7.12-Densidade de estados (DOS) atômica e total para os modelos $\text{TiO}_2\text{-c}$ (a) e $\text{TiO}_2\text{-a}$ (b).

As estruturas de banda para os modelos propostos (Figuras 7.13 (a) e (b)), verifica-se que para o $\text{TiO}_2\text{-c}$ o “gap” é direto, enquanto que para o $\text{TiO}_2\text{-a}$ o “gap” é indireto. Para o $\text{TiO}_2\text{-c}$ o topo (BV) e a de menor energia da (BC) esta localizada no ponto Γ (Figura 7.13 a). Já para o $\text{TiO}_2\text{-a}$ o topo da (BV) esta localizada no ponto Γ , enquanto que a parte mais baixa na (BC) esta no ponto R (Figura 7.13 b).

O “gap” teórico direto para $\text{TiO}_2\text{-c}$ é de 3,6 eV, enquanto que o “gap” indireto para o $\text{TiO}_2\text{-a}$ é de 2,01 eV. Os valores de “gap” teóricos concordam com os experimentais, sendo os valores de “gap” para o TiO_2 cristalino $\sim 3,0$ eV e para o material desordenado calcinado a $300^\circ\text{C}/20\text{h}$ 1,43 eV, sendo o material desordenado o que apresenta menor valor de “gap”.

Figura-7.13-Estrutura de bandas da primeira zona de Brillouin para os modelos $\text{TiO}_2\text{-c}$ (a) e $\text{TiO}_2\text{-a}$ (b).

O diagrama de energia das contribuições mais importantes dos orbitais cristalinos entre os pontos $\Gamma\text{-}\Gamma$ para o $\text{TiO}_2\text{-c}$ e os pontos $\Gamma\text{-R}$ para o $\text{TiO}_2\text{-a}$ (Figura 7.14) apresenta a configuração de um tetraedro ($e_g\text{-}t_{2g}$) distorcido, isto é característico dos orbitais cristalinos (OC), em que os responsáveis pelas principais características são os orbitais atômicos $3d$ do Ti na (BC). Em que o desdobramento ocorre pelo deslocamento do átomo de Ti, passando para um estado degenerado. No caso do $\text{TiO}_2\text{-a}$ apresenta os (OC) do Ti $3d$ na (BV) como uma configuração de um tetraedro ($e_g\text{-}t_{2g}$) também, porém com uma inversão na distribuição dos orbitais ($dx^2\text{-}y^2$) para regiões de menor energia e estabilização da direção z com relação as direções x e y . Para os orbitais $2p$ do O verifica-se um deslocamento dos mesmos para regiões de maior energia, quando comparados com o do modelo $\text{TiO}_2\text{-c}$. Este deslocamento dos orbitais $2p$ do O faz com que haja uma diminuição da energia de “gap”, pela formação de estados intermediários na região proibida do “gap”. No caso dos clusters de $[\text{TiO}_6]\text{-}[\text{TiO}_4]$ a transferência de carga ocorre entre os clusters $[\text{TiO}_4]$ para os

[TiO₆], criando polarons de elétrons e buracos, que pode ser designado como bipolarons Jahn-Teller.^[109]

Figura-7.14-Diagrama das contribuições mais importantes dos orbitais cristalinos, do ponto Γ na banda de valência ao ponto Γ para o modelo TiO₂-c (a) e do ponto Γ na banda de valência ao ponto R na banda de condução para o modelo TiO₂-a (b).

A representação dos contornos de densidades de cargas e a representação gráfica da superfície para os modelos TiO₂-c e para o TiO₂-a (Figura 7.15), foi feita para o plano cinza que corta a cela unitária na diagonal vertical (Figura 7.11), contendo os átomos Ti1, Ti2, Ti3, Ti4, O5, O6 O7 e O8. Análise destas figuras verifica-se que as ligações entre Ti-O são covalentes, isto se deve a hibridização dos orbitais *2p* do O com os orbitais *3d* do Ti. Por outro lado, análise da Figura 7.15b mostra a quebra da ligação entre o Ti3 e os O6 e O8, alterando a densidade de cargas destes átomos no composto e consequentemente suas propriedades, gerando desordem estrutural no material.

Figura-7.15-Representação gráfica dos contornos de densidades de cargas e a representação gráfica da superfície para os modelos $\text{TiO}_2\text{-c}$ (a) e $\text{TiO}_2\text{-a}$ (b).

A Tabela 7.1 apresenta os valores de “gap” para as amostras de TiO_2 experimental em diferentes condições de temperatura e tempo de calcinação e os “gap” dos modelos teóricos. A comparação entre estes valores nota-se que com o aumento da temperatura há um aumento do valor do “gap”, ou seja, a medida que aumenta a ordem diminui a FL. Quando compara-se entre os tempos verifica-se que o material calcinado por 20h tem a melhor resposta a propriedade FL. Os valores de “gap” para os modelos teóricos estão em concordância com os valores obtidos experimentalmente pelo “gap” óptico.

O material cristalino com uma camada desordenada apresenta FL na região do visível, assim como o material calcinado a $300^\circ\text{C}/20\text{h}$, sugerindo mais uma vez que a desordem estrutural para a FL é muito importante.

Tabela-7.1-Valores de “gap” experimental e teórico.

Temperatura/tempo	“gap” (eV) Experimental	“gap” (eV) Teórico
800/1h	2,95(1)	(TiO ₂ -c) 3,60
800/2h	2,96(5)	
300/20h	1,43(7)	(TiO ₂ -a) 2,01
350/20h	1,51(2)	
400/20h	2,88(8)	
450/20h	2,95(8)	
300/2h	2,06(2)	
300/8h	1,00(7)	
300/16h	1,36(3)	
300/20h	1,43(7)	
300/24h	1,44(6)	

A partir destes resultados pode-se verificar que os cálculos teóricos, mecânicos-quânticos, foram de grande importância para compreender a diferença em relação à propriedade FL para os pós de TiO₂ desordenado e cristalino. Os dados teóricos quando analisados e comparados em relação aos dados experimentais estão bem correlacionados. Por outro lado a relação entre a propriedade fotoluminescente e a cristalinidade do material fica evidente. Verificou-se a formação dos polarons para os compostos amorfos, para compensar a quebra de ligação entre os átomos envolvidos. Com os cálculos, é possível observar, quais são os orbitais envolvidos nas mudanças das propriedades. No entanto, verificou que os orbitais que mais participam da BV são os orbitais $2p$ do O e da BC são os orbitais $3d$ do Ti. Os “gap” foram calculados teoricamente e experimentalmente, ambos os resultados são coerentes em relação a FL. Os materiais desordenados apresentaram fotoluminescência a temperatura ambiente na região do visível. Os pós cristalinos de TiO₂ apresentaram luminescência a temperatura ambiente na região do infravermelho, entretanto o pó cristalino com uma camada amorfa apresentou fotoluminescência na região do visível e do infravermelho. As imagens de MET dos

pós de TiO_2 sugerem que a fotoluminescência tem uma forte relação com o grau de cristalinidade do material.

7.4-Conclusões Parciais do Capítulo 7

- O TiO_2 cristalino apresenta FL à temperatura ambiente na região do infravermelho.
- O TiO_2 cristalino (com uma camada desordenada) apresenta FL à temperatura ambiente na região do visível e na região do infravermelho.
- Os pós TiO_2 desordenado apresentaram FL na região do visível a temperatura ambiente.
- As partículas de TiO_2 cristalinas são nanométricas (calcinado à $800^\circ\text{C}/2\text{h}$), porém não são FL na região do visível à temperatura ambiente.
- Os cálculos mecânico-quântico $\text{TiO}_2\text{-(c)}$ e $\text{TiO}_2\text{-(a)}$ foram muito importantes para entender a relação ordem-desordem do material e correlacionar com a propriedade FL dos dados experimentais. Estes dados são importantes para entender a FL à temperatura ambiente deste e de outros compostos desordenados

CAPÍTULO 8

CONCLUSÕES

8-Conclusões

Os compostos de titanato de bário puro e dopados sintetizados pelo método precursores poliméricos têm grande potencial para serem aplicados como pigmentos. Quando dopados com Ni apresentaram coloração variada de tonalidades de verde, em função da concentração do íon Ni (0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 10,0 e 20,0 % em mol) e a forma como foi adicionado a matriz de BT. Os pós com adição dos íons Ni apresentaram estrutura de maior simetria. Os tamanhos de partículas são nanométricos, variando entre 100 e 34 nm. Estes compostos apresentaram boa reflectância na região do infravermelho.

O pó de BT desordenado apresentou propriedade fotoluminescência na região do visível, à temperatura ambiente. O valores de “gap” óptico para os pós calcinados a 300, 350 e 400°C/20h foram 0,84, 1,6 e 3,12 eV, respectivamente. A melhor propriedade FL foi obtida para o pó calcinado a 300°C/20h.

Os cálculos mecânico-quântico do BT ordenado e desordenado foram ferramentas extremamente importantes para o estudo e as análises da propriedade fotoluminescente do material desordenado. O valores de “gap” teórico foram de 3,53 eV para o modelo de BT cristalino e de 2,47 eV para o modelo de BT desordenado. Este estudo possibilitou fazer uma análise comparativa entre os “gap” experimental e teórico, orbitais atômicos, distribuição das contribuições dos orbitais *p* do O e *d* do Ti e a representação das densidades de cargas.

Os modelos estruturados a partir dos dados experimentais para os cálculos mecânico-quântico de BT puro e dopado com Ni, calcinados a 800°C e 1000°C, baseados nos resultados do Refinamento de Rietveld são coerentes entre si,

possibilitando verificar o efeito da dopagem sobre a estrutura cristalina. Verificou-se que a temperatura influencia na hibridização dos orbitais, “gap”, e nas distribuições eletrônicas dos orbitais *d* do Ti. Verificou-se também a influência da temperatura e a perturbação da rede com a adição de dopante. Os valores de “gap” teórico para o BTNi tem um valor bem próximo ao “gap” óptico (experimental), em relação ao encontrado na literatura^[111] que tem um valor bem menor. O cálculo mecânico-quântico do BT dopado com Ni, partindo dos resultados do Refinamento de Rietveld, apresenta uma nova metodologia de estudo teórico para compostos dopados.

O pó cristalino de TiO₂ apresentou propriedade fotoluminescência à temperatura ambiente na região do infravermelho. O pó cristalino com uma camada desordenada apresentou propriedade fotoluminescência na região do visível e na região do infravermelho próximo à temperatura ambiente. Os pós de TiO₂ desordenados apresentaram a propriedade FL na região do visível a temperatura ambiente. As partículas de TiO₂ cristalinas (calcinadas à 800°C/2h) são nanométricas (~37 nm), porém não são FL na região do visível à temperatura ambiente. Os valores de “gap” óptico para o TiO₂ cristalino (calcinado a 800°C/2h) é de 2,97 eV aproximadamente, enquanto que para o TiO₂ desordenado calcinado a 300°C/20h o “gap” óptico foi de 1,44 eV. As imagens de MET dos pós de TiO₂, junto com os dados de espectroscopia Raman e o DRX sugerem que a fotoluminescência tem uma forte relação com o grau de ordenação do material. Os cálculos mecânico-quântico TiO₂-(c) e TiO₂-(a) foram de grande importância para entender a relação ordem-desordem do material e correlacionar com a propriedade FL dos dados experimentais. Os valores de “gap” teórico para o TiO₂-(c) e TiO₂-(a) foram 3,6 e 2,01 eV, respectivamente. Estes dados são importantes para entender a FL à temperatura ambiente, deste e de outros compostos desordenados. Com as análises mecânico-quântico e experimentais dos

materiais fica evidente a relação entre a propriedade fotoluminescente e a ordem estrutural do material.

CAPÍTULO 9

TRABALHOS FUTUROS

9-Trabalhos Futuros

- Testar os pós de BTNi para a aplicação como pigmento em diferentes materias.
- Verificar a estabilidade do BT e do BTNi quanto a reflectância no infravermelho em relação a pigmentos que não possuem boa reflectância no infravermelho.
- Obter diagrama de fases de temperatura pela porcentagem de Ni, pelas diferentes relações estequiométricas de adicionar o Ni.
- Estudar o tamanho crítico para cinética de crescimento–nucleação e a relação com a transição de fase de tetragonal-cúbica.
- Estudar a propriedade FL do TiO_2 na fase anatase à temperatura ambiente, cristalina e desordenada, e o estudo utilizando os cálculos mecânicos-quânticos deste material.

CAPÍTULO 10

BIBLIOGRAFÍAS

10-Bibliografias

1-Zhao, Y.h.; Sheng, H.W.; Lu, K. Microstructure Evolution and Thermal Properties in nanocrystalline Fe During Mechanical Attrition. *Acta Materialia.*, v.49, p.365-375, 2001.

2-Leite, E.R. Nanocrystals Assembled from the Bottom Up. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, v.6, p.537-554, 2004.

3-Allen, N.S.; Edge, M.; Ortega, A.; Sandoval, G.; Liaw, C.M.; Verran, J.; Stratton, J.; McIntyre, R.B. Degradation and Stabilization of Polymers and coatings: nano versus pigmentary titania particles. *Polymer Degradation and Stability*, v.85, p.927-946, 2004.

4-Allen, N.S.; Edge, M.; Ortega, A.; Liauw, C.M.; Stratton, J.; McIntyre, R.B. Factors Affecting the Interfacial Adsorption of Stabilisers on to Titanium Dioxide Particles (Flow Microcalorimetry, Modelling, Oxidation and FTIR Studies): Nano Versus Pigmentary grades. *Dyes and Pigments*, v.70, p.192-203, 2006.

5-Revista FAPESP. Nanochips do Futuro, v.72, n.2, p.28-33, Fev. 2002.

6-Zhang, M.S.; Yin, Z.; Chen, Q.; Zhang, W.; Chen, W. Study of Structural and Photoluminescent Properties in Barium Titanate Nanocrystals Synthesized by Hydrothermal Process. *Solid State Communications*, v.119, p.659-663, 2001.

7-Murray, C.B.; Sun S.; Doyle, H.; Betley, T. Monodisperse 3d Transition-Metal (Co, Ni, Fe) Nanoparticles and Their Assembly Into Nanoparticle Superlattices. *MRS Bulletin*, v.26, n.12, p.985-991, 2001.

- 8-Kumar, P.M.; Badrinarayanan, S.; Sastry, M. Nanocrystalline TiO_2 Studied by Optical, FTIR and X-ray Photoelectron Spectroscopy: Correlation to Presence of Surface States. *Thin Solid Films*, v.358, p.122-130, 2000.
- 9 Nair P.; Raj, J.N.A.; Meda, K.i; Mizukami, F.; Okubo, T.; Izutsu, H. Critical Nuclei Size Effect in the Densification of Nanostructured Niobia Ceramics. *Materials Research Bulletin*, v.34, n.2, p.225-231, 1999.
- 10-Chemseddine, A.; Moritz, T. Nanostructuring Titania: Control Over Nanocrystal Structure, Size, Shape, and Organization. *European Journal Inorganic Chemistry*, v.2, p.235-245, 1999.
- 11-Haart, L.G.J.; Vries, A.J.; Blasse, G.; On The Photoluminescence of Semiconducting Titanates Applied in Photoelectrochemical Cells. *Journal of Solids State Chemistry*, v.59, p. 291-300, 1985.
- 12-Wang, Z.; Chen, J.; Hu, X. Preparation of nanocrystalline TiO_2 Powders at Near Room Temperature from Peroxo-polytitanic Acid Gel. *Materials Letters*, v.43, p.87-90, 2000.
- 13-Feldman, C. Preparation of Nanoescale Pigment Particles. *Advanced Materials*, v.13, p.1301-1303, 2001.
- 14-Singhal, A.; Skandan, G.; Wang, A.; Glumac, N.; Kear, B.H.; Hunt, R.D. On Nanoparticle Aggregation During Vapor Phase Synthesis. *Nanostructured Materials*, v.11, n.4, p.545-552, 1999.
- 15-Allen, G.C.; Paul, M., Chemical Characterization of Transition Metal Spinel-type Oxides by Infrared Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, v.49, n.4, p.451-458, 1995.
- 16-Cho, W.; Kakihana, M. Crystallization of ceramic pigment CoAl_2O_4 Nanocrystals from Co-Al Metal Organic Precursor. *Journal of Alloys and Compounds*, v.287, n.1-2, p.87-90, 1999.

- 17-Haq, I.; Fraser, I.; Matijević, E. Preparation and Characterization of Finely dispersed Pigments Particles. *Colloid. Polym. Sci.*, v.281, p.542-549, 2003
- 18-Khan, M. A Brief Summary of Ceramic Stains, Test Methods and Applications. *Interceramic.*, v.47, n.5, p.299-302, 1998.
- 19-Bondioli, F.; Ferrari, A.M.; Leonelli, C.; Manfredini, T. Inorganic Pigments for Ceramic Tiles: Characteristics and Industrial applications. *Interceramic*, v.48, n.6, p.414-422, 1999.
- 20-Carda, J.; Alarcon, J.; Rincón, J. Ma. Nuevos Productos y Tecnologías de Esmaltes y Pigmentos Cerámicos. Su Fabricación y Utilización. Faenza Editrice Ibérica. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Castellón de la Plana, Edition, 1992.
- 21-Eppler, R. A. Selecting Ceramic Pigments, v.8, n.1-2, 1137-1149, 1987.
- 22-Melchades, F.G.; Boschi, A.O. Cores e Tonalidades em revestimentos Cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, v.4, n.1-6, p.11-18, 1999.
- 23-Jansen, M.; Letschert, H.P. Inorganic Yellow-red Pigments Without Toxic Metals. *Letters to Nature*, v.404, p.980-982, 2000.
- 24-Blakey, R.R.; Hall, J.E. Pigment Handbook, v.1, Second Edition, 1988.
- 25-Blachere, S.T. Chrome-Tin Pink Glazes. *Ceramic Bulletin*, v.68, p.79-81, 1989.
- 26-Kendall, K. Electrical Conductivity of Ceramic Powders and Pigments. *Powder Technology*, v.62, p.147-154, 1990.
- 27-Jalava, J.; Taavitsainen V.; Haario, H.; Lamberg, L. Determination of Particle and Crystal Size Distribution from Turbidity Spectrum of TiO₂ Pigments by Means of Matrix. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, v.60, n.3, p.399-409, 1998.

- 28-Depero, L.E.; Sangaletti, L.; Allieri, B.; Bontempi, E.; Marino, A.; Zocchi, M. Correlation Between Crystallite Sizes and Microstrains in TiO₂ Nanopowders. *Journal of Crystal Growth*, v.198/199, p.516-520, 1999.
- 29-Hu, M.Z.C.; Kurian, V.; Payzant, E.A.; Rawn, C.J.; Hunt, R.D. Wet-Chemical Synthesis of Monodispersed Barium Titanate Particles-Hydrothermal Conversion of TiO₂ Microspheres to Nanocrystalline BaTiO₃. *Powder Technology*, v.110, p.2-14, 2000.
- 30-Pati, R.K.; Ray, J.C.; Pramanik, P. A novel Chemical Route for the Synthesis of Nanocrystalline α -Al₂O₃ Powders *Materials Letters*, v.44, 299-303, 2000.
- 31-Gomes, U. U. *Tecnologia dos Pós- Fundamentos e Aplicações*. Editora Universitária UFRN, Natal, 1993.
- 32-Liu, X.; Yang, J.; Wang, L.; Yang, X.; Lu, L.; Wang, X. An Improvement on Sol-Gel Method for Preparing Ultrafine and Crystalline Titania Powder. *Materials Science and Engineering*, v.A289, p.241-245, 2000.
- 33-Sharma, H.B.; Mansingh, A. Phase Transition in Sol-Gel Derived Barium Titanate. *Thin Films*, v.31, n.13, p.1527-1533, 1998.
- 34-Suresh, C.; Biju, V.; Mukundan, P.; Warriar, K.G.K. Anatase to Rutile Transformation in Sol-Gel Titania by Modification of Precursor. *Polyhedron*, v.17, n.18, p.3131-3135, 1998.
- 35-Ding, X.-z.; Liu, X.-h. Synthesis and Microstructure Control of Nanocrystalline Titania Powders Via Sol-Gel Process. *Materials Science and Engineering*, v.A224, p.210-215, 1997.
- 36- Leite, E.R.; Carreño, N.L.V.; Santos, L.P.S.; Rangel, Soledade, L.E.B.; J.H.; Longo, E.; Campos, C.E.M.; Lanciotti Jr., F.; Pizani, P. S.;Varela, J.A.

Photoluminescence in Amorphous $\text{TiO}_2\text{-PbO}$ Systems. *Applied Physics A*, v.73, n.5, p.567-569, 2001.

37-Fang, T.T.; Wu, M.S.; Tsai, J.D. ^{13}C NMR Study of the Solution Chemistry of Barium Titanium Citrate Gels Prepared Using the Pechini Process. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.85, n.12, p.2984-2988, 2002.

38-Durán, P.; Capel, F.; Tastaj, J.; Moure, C. BaTiO_3 Formation by Thermal Decomposition of a (Ba-Ti) Citrate Polyester Resin in Air. *Journal Materials Research*, v.16, n.1, p.197-209, 2001.

39-Kumar, S.; Messing, G. L. Synthesis of Barium Titanate by a Basic pH Pechini Process. *Behr Ceramics Through Chemistry*, v.271, p.95-102, 1992.

40-Cho, W.-S.; Hamada, E. Planar Defects and Luminescence of BaTiO_3 Particles Synthesized by a Polymerized Complex Method. *Journal of Alloys and Compounds*, v.268, p.78-82, 1998.

41-Kakihana, M.; Yoshimura, M. Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method. *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, v.72, p.1427-1443, (1999).

42-Pechini, M. P., U. S. Patent, 3330697, 1967.

43-Burkahart, G.; Detrie, T.; Swiler, D. When Black is White. *Business*. <http://www.i-boards.com/bnp/pci/threads.asp> News Publishing Company, 2002.

44-Orhan, E.; Varela, J.A.; Zenatti, A.; Gurgel, M.F.C.; Pontes, F.M.; Leite, E.R.; Longo, E.; Pizani, P.S.; Beltrán, A.; Andres, J. Room-temperature Photoluminescence of BaTiO_3 : Joint Experimental and Theoretical Study. *Physical Review B*, v.71, p.085113-(1)-085113-(7), 2005.

- 45-Eglitis, R.I.; Trepakov, V.A.; Kapphan, S.E.; Borstel, G.; Quantum Chemical Modelling of “Green” Luminescence in Self Activated Perovskite-type Oxides. *Solid State Communications*, v.126, p.301-304, 2003.
- 46-Chen, Renzheng; Wang, X.; Wen, H.; Li, L.; Gui, Z. Enhancement of Dielectric Properties by Additions of Ni Nano-particles to a X7R-Type Barium Titanate Ceramic Matrix. *Ceramics International*, v.30, p. 1271-1274, 2004.
- 47-Buscaglia, V.; Viviani, M.; Buscaglia, M.T.; Nanni, P.; Mitoseriu, L.; Testino, A.; Stytsenko, E.; Daglish, M.; Zhao, Z.; Nygren, M. Nanostructured Barium Titanate Ceramics. *Powder Technology*, v.148, p.24-27, 2004.
- 48-Liu, G.; Wang, X.; Lin, Y.; Li, L.T.; Nan, C. Growth Kinetics of Core-Shell-Structure Grains and Dielectric Constant in Rare-Earth-Doped BaTiO₃ ceramics. *Journal of Applied Physics*, v.98, p.044105-(1)-044105-(6), 2005.
- 49-Zhang, S.; Wang, S.; Zhou, X.; Li, B.; Chen, Z. Influence of 3d-Elements on Dielectric Properties of BaTiO₃ Ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v.16, p.669-672, 2005.
- 50-Marqués, M.I. First-Principles Study of Instantaneous and Averaged Local Potential in BaTiO₃. *Physical Review B*, v.71, 174116-(1)-174116-(4), 2005.
- 51-Pecharromán, C.; Betegón, F.E.; Bortolomé, F.J.; Esteban, S.L.; Moya, J.S. New Percolative BaTiO₃-Ni Composites with a High and Frequency-Independent Dielectric Constant ($\epsilon \sim 80\,000$). *Advanced Materials*, v.13, n.20, p.1541-1544, 2001.
- 52-Buscaglia, M.T.; Buscaglia, V.; Viviani, M. Atomistic Simulation of Dopant Incorporation in Barium Titanate. *Journal American Ceramic Society*, v.84, n.2, p.376-384, 2001.

- 53-Duverger, E.; Jannot, B.; Maglione, M.; Jannin, M. Electrical Transport Properties of Mn-andNi-Doped Barium Titanate at High Temperature. *Solid State Ionics*, v.73, p.139-145, 1994.
- 54-Varnhorst, T.; Schirmer, F.O.; Krose, H.; Scharfschwerdt, R. O^- Holes Associated with Alkali Acceptors in $BaTiO_3$. *Physical Review B*, v.53, n.1, p.116-125, 1996.
- 55-Buscaglia, M.T.; Buscaglia, V.; Viviani M.; Nanni P.; Hanuskova, M. Influence of Foreign Ions on the Crystal Structure of $BaTiO_3$. *Journal of the European Ceramic Society*, v.20, p.1997-2007, 2000.
- 56-Tzing, W.H.; Tuan, W.H. Effect of NiO Addition on the Sintering and Grain Growth behaviour of $BaTiO_3$. *Ceramic International*, v.25, p.69-75, 1999.
- 57-Meng, J.; Huang, Y.; Zhang, W.; Du, Z.; Zhu, Z.; Zou, G. Photoluminescence in Nanocrystalline $BaTiO_3$ and $SrTiO_3$. *Physics Letters A*, v.205, p.72-76, 1995.
- 58-Pontes, F.M.; Longo, E.; Leite, E.R.; Lee, E.J.H.; Varela, J.A.; Pizani, P.S.; Campos, C.E.M.; Lanciotti, F.; Mastellaro, V.; Pinheiro, C.D. Photoluminescence at Room Temperature in Amorphous $SrTiO_3$ Thin Films Obtained by Chemical Solution Deposition. *Materials Chemistry and Physics*, v.77, p.598-602, 2002.
- 59-Pontes, F.M.; Pinheiro, C.D.; Longo, E.; Leite, E.R.; Lazaro, S.R.; Varela, J.A.; Pizani, P.S.; Boschi, T.M.; Lanciotti, F. The Role of Network Modifiers in the Creation Photoluminescence in $CaTiO_3$. *Materials Chemistry And Physics*, v.78, p.227-233, 2002.
- 60-Silva, Z.R.; Fernadnes, J.D.G.; Melo, D.M.A; Alves Jr.C.; Leite, E.R.; Paskocimas, C.A; Longo, E. ; Bernard, M.I.B. Photoluminescence in Amorphous $YNiO_3$ and $La_{0.5}Nd_{0.5}NiO_3$ Systems. *Materials Letters*, v.56, n.3, 232-237, 2002.

- 61-Pizani, P.S.; Leite, E.R.; Pontes, F.M.; Paris, E. C.; Rangel, J. H.; Lee, E. J. H.; Longo, E.; Delega, P.; Varela, J.A. Photoluminescence of Disordered ABO_3 Perovskites. *Applied Physics Letters*, v.77, n.6, p.824-826, 2000.
- 62-Pontes, F.M.; Leite, E.R.; Longo, E.; Varela, J.A.; Pizani, P.S.; Lanciotti, F. Correlation Between the Surface Morphology and Structure and the Photoluminescence of Amorphous PbTiO_3 Thin Films Obtained by the Chemical Route. *Advanced Materials for Optics and Electronics*, v.10, n.2, p.81-89, 2000.
- 63-Soledade, L.E.B.; Longo E.; Leite, E.R.; Pontes, F.M.; Lanciotti Jr., F.; Campos, C.E.M.; Pizani, P.S.; Varela, J.A. Room-Temperature photoluminescence in amorphous SrTiO_3 -The Influence of Acceptor-Type Dopants. *Applied. Physics A*, v.75, n.5, p.629-632, 2002.
- 64-Leite, E.R.; Pontes, F.M.L.; Lee, E.J.H.; Aguiar, R.; Longo, E.; Pontes, D.S.L.; Nunes, M.S.J.; Macedo, H.R.; Pizani, P.S.; Lanciotti Jr., F.; Boschi, T.M.; Varela,, J.A.; Paskocimas, C.A. A Novel Approach for the Development of Photoluminescent Material. *Applied Physics A*, v.74, n.4, p.529-532, 2002.
- 65-Leite, E.R.; Santos, L.P.S.; Carreño, N.L.V.; Paskocimas, C.A.; Lanciotti Jr., F.; Pizani, P.S.; Campos, C.E.M.; Varela, J.A.; Longo, E. Photoluminescence of Nanostructured PbTiO_3 Processed by High-Energy Mechanical Milling. *Applied Physics Letters*, V.78, n.15, p.2148-2150, 2001.
- 66-Buscaglia, V.; Ferrari, A.M.; Bondioli, F. Preparation of Perovskite-Like Ceramic Pigments by Doping of BaTiO_3 with Chromophore elements. Gadow R. ed., *Advanced Ceramics and Composites-Proc. 6th Interregional European Colloquium on Ceramics and Composites*, expert-verlag, p.24-31, 2000.
- 67-Morterra, C.; Cerrato, G.; Visca, M.; Lenti, D.M. Surface Characterization of Some TiO_2 -Based Pigments. *Mater. Chem. Phys.*, v.2, n.3, p.341-355, 1992.

68-Nishikawa, T.; Nakajima, T.; Shinohara, Y. An Exploratory Study on Effect Isomorphic Replacement of Ti^{4+} Ions by Various Metal ions on the light Absorption Character of TiO_2 . Journal of Molecular Structure (Theochem), v.545, p.67-74, 2001.

69-Musié, S.; Gotié, M.; Ivanda, M.; Popović, S.; Turković, A.; Trojko, R.; Sekulić, A.; Furić, K. Chemical and Microstructure Properties of TiO_2 Synthesized by Sol-Gel Procedure. Materials Science and Engineering B, v.47, p.33-40.1997.

70-Xia, B.; Huang, H.; Xie Y.; Heat Treatment on TiO_2 Nanoparticles Prepared by Vapor-Phase Hydrolysis. Materials Science and Engineering B, v.57, p.150-154, 1999.

71-Montocello, F.; Carotta, M.C.; Cavicchi, B.; Ferroni, M.; Gilbert, A.; Guidi, V.; Magalù, C.; Martinelli, G.; Meinardi, F. Near-Infrared Photoluminescence in Titania: Evidence for Phonon-Replica Effect. Journal of Applied Physics, v.94, n.3, p.1501-1505, 2003.

72-karvinen, S.; Hirva, P.; Pakkanen, T.A. Ab initio Quantum Chemical Studies of Clusters Models for doped anatase and Rutile TiO_2 . Journal of Molecular Structure (Theochem), v.626, p.271-277, 2003.

73-Deb, S.K. Photoconductivity and Photoluminescence in Amorphous Titanium Dioxide. Solid State Communicatios, v.11, p.713-715, 1972.

74-Rezende, S.M. Materiais e Dispositivos Eletrônicos. São Paulo, 2ª Edição, Editora Livraria da Física, 2004.

75-Blasse, G.; Grabmaier, B.C. Luminescent Materials. Germany, Library of Congress Cataloging-in Publication Data, 1994.

76-Street, R.A.; Mott, F.N. States in the Gap in Glassy in Semiconductors. Physical Review Letter, v.35, n.19, p.1293-1296, 1975.

- 77-Kastner, M.; Adler, D.; Fritzsche, H. Valence-Alternation Model for Localized Gap States in Lone-Pair Semiconductors. *Physical Review Letter*, v.37, n.22, p.1504-1507, 1975.
- 78-Canham, L.T. Silicon Quantum Wire Array fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers. *Applied Physics Letters*, v.57, n.10, p.1046-1048, 1990.
- 79-Farges, F.; Brown Jr., G.E.; Rehr, J.J. Coordination Chemistry of Ti (IV) in Silicate Glasses and Melts: I. XAFS Study of Titanium Coordination in Oxide Model Compounds. *Geochimica et Coschimica Acta*, v.60, n.16, p.3023-3038, 1996.
- 80-Burdett, J. K. From Bonds to Bands and Molecules to Solids. *Prog. solid st. Chem.*, v.15, n.3, p.173-255, 1984.
- 81-Canadell, E.; Whangbo, M.H. Conceptual Aspects of Structure-Property Correlations and Electronic Instabilities, with Applications to Low-Dimensional Transition-Metal Oxides. *Chemical Review*, v.91, p.965-1034, 1991.
- 82-Andrés, J.; Beltran, J. *Química Teórica y Computacional*. Universitat Jaume-I, Castelló de la Plana, 2000.
- 83-Sauders, V.R.; Dovesi, R.; Roetti, C.; Causa, M.; Harrison, R.; Orlando, y.C.M.; Zircovich, W. *Crystal 98 User's Manual*. University of Torino, 1998.
- 84-Paynee, M.C.; Teter, M.P.; Allan, D.C.; Arias, T.A.; Joannopoulos, J.D. Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total-Energy Calculation: MolecularDynamics and Conjugate Gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64, n.4, p.1045-1097, 1992.

85-Eglitis, R.I.; Kotomin, E.A.; Borstel, G. Quantum Chemical modelling of Electron Polarons and Charge-Transfer Vibronic Excitons in BaTiO₃ Perovskite Crystals, *Journal of Physics Condensed Matter*, v.14, p. 3741-3735, 2002.

86-Pinto, H.; Stashans, A. Computational Study of Self-Trapped Hole Polarons in Tetragonal BaTiO₃. *Physical Review B*, v.65, p.134304-(1)-134304-(6), 2002.

87-Saha, k.K.; Dasgupta, T.S.; Mookerjee, A.; Saha, S.; Sinha, T.P. Optical Properties of Perovskite Alkaline-earth Titanates: a Formulation. *Journal of Physics Condensed Matter*, v.14, p.3849-3863, 2002

88-Ang, C.; Jing, Z.; Yu, Z. Ferroelectric Relaxor Ba(TiCe)O₃, *Journal of Physics Condensed Matter*, v.14, p.8901-8912, 2002.

89-Pinheiro, C. D. Estudo Mecânico-Quântico de Compostos Propriedades Luminescentes. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, na UFSCar, 2003.

90-Saha, S.; Sinha, T. P.; Mookerjee, A. Electronic Structure, Chemical Bonding, and Optical Properties Of Paraelectric BaTiO₃. *Physical review B*, v.62, n.13, p.8828-8834, 2000.

91-Ang, C.; Yu, Z.; Jing, Z.; Guo, R.; Bhalla, A.S.; Cross, L.E. Piezoelectric and Electrostrictive Strain Behavior of Ce-Doped BaTiO₃ Ceramics. *Applied Physics Letters*, v.80, n.18, p.3424-3426, 2002.

92-Arima, M.; Kakihana, M.; Nakamura, Y.; Yashima, M.; Yoshimura, M. Polymerized Complex Route to Barium Titanate Powders Using Barium-Titanium Mixed-metal Citric Acid Complex. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.79, n.11, p.2847-2856, 1996.

- 93-Begg, B.D.; Finnie, S.K.; Vance, E.R. Raman study of the Relationship between Room-Temperature Tetragonality and Curie Point of Barium Titanate. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.79, n.10, p.2666-2872, 1996.
- 94-Yamamoto, T.; Niori, H.; Moriwake, H. Particle-Size Dependence of Crystal Structure of BaTiO₃ Powder. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.39, pt.1, n.9B, p.5683-5686, 2000.
- 95-Busca, G.; Ramis, G.; Amores, J.M.G.; Escribano, V.S.; Piaggio, P. FT Raman and FTIR Studies of Titanias and Metatitanate Powders. *Journal Chemistry Society Faraday Trans.*, v.90, n.20, p.3181-3190, 1994.
- 96-Durán, P.; Gutierrez, D.; Tartaj, J.; Banares, A.M.; Moure, C. On the Formation of an Oxcarbonate Intermediate Phase in the Synthesis of BaTiO₃ from (Ba,Ti)-Polymeric organic Precusursos. *Journal of the European Ceramic Society*, v.22, p.797-807, 2002.
- 97-Wu, K.K. Crystal-Structure of Beta-Barium Orthotitanate Beta-Ba₂TiO₄ and Bond Strength Bond Length Curve of Ti-O. *Acta Crystallogr.* v.B29, p. 2009-20012, 1973.
- 98-Lever, A.B.P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. 2° edition, 1984.
- 99-Jones, C. *A química dos elementos d e f*. Livraria da Politécnica, 2002.
- 100-Wood, D.L.; Tauc, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semicondutors. *Phys. Rev. B*, v.5, n.8. 3144-3151, 1972.
- 101-Leite, E.R.; Pontes, F.M.; Paris, E.C.; Paskocimas, C.A; Lee, E.J.H.; Longo, E.; Pizani, P.S; Varela, J.A.; Mastellaro, V. Amorphous Lead Titanate: a New Wide-Band Gap Semiconductor with Photoluminescence at Room Temperature. *Advanced Materials for Optical and Eletronics*, v.10, p.235-238, 2000.

- 102-Siu, G.G.; Wu, X.L.; Bao, X.M. Ultraviolet and Blue Emission from Crystalline SiO₂ Coated with LiNbO₃ and LiTaO₃. *Applied Physics Letters*, v.74, p.1812-1814, 1999.
- 103-Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B*, v.37, p.785-789, 1988.
- 104-Becke, A.D. Density-Functional Thermochemistry.III The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.*, v.98, p.5648-5652, 1993.
- 105-Muscat, J.; Wander, A.; Harrison, N.M. On the Prediction of Band Gaps from Hybrid Functional Theory. *Chem. Phys. Lett.*, v.342, p.397-401, 2001.
- 106-Available from <<http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/mdt26/crystal.html>>
- 107-Available from <<http://www.chimifm.unito.it/teorica/crystal/crystal.html>>
- 108-Sambrano, J. R.; Orhan, E.; Gurgel, M.F.C.; Campos, A.B.; Góes, S.M.; PaivaSantos, C.O.;Varela, J.A.; Longo, E. Theoretical Analysis of the Structural Deformation in Mn-Doped BaTiO₃. *Chemical Physics Letters*, v.402, p. 491-496, 2005.
- 109-Lenjer, S.; Schirmer, O.F.; Hesse, H.; Kool, Th.W. Conduction States in Oxide Perovskites: Three Manifestations of Ti³⁺ Jahn-Teller Polarons in Barium Titanate. *Phys. Rev. B*, v.66, p.165106-(1-12), (2002).
- 110-Stashans, A.; Pinto, H.; Sanchez, P. Superconductivity and Jahn-Teller Polarons in Titanates. *J. Low Temp. Phys.*, v.130, n.3/4, p.415-423, 2003.
- 111-Cai, M.Q.; Yin, Z.; Zhang, M.S. First-Principles Study of Properties of Barium Titanate. *Appl. Phys. Lett.*, v.83, n.14, p.2805-2807, 2003.
- 112-Farges, F; BrowJr., G.E.; Rehr, J.J. Ti K-Edge Xanes Studies of Oxides: Theory vs. Experiment. *J. Phys. France IV*, p.c-2-191-c2-193, 1997.

113-Zhang,W.F.; Zhang , M.S.; Yin, Z. Microstructures and Visible Photoluminescence of TiO₂ Nanocrystals. Physics State Solids, v.179, p.319-327, 2000.

114-Hachiya, K.; Kondoh, J. Photoluminescence from Localized States in Rutile by Ar⁺-Ion Laser Excitation. Physica B, v.334, p.130-134, 2003.