CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE Ca_xSr_{1-x}TiO₃ SINTETIZADAS USANDO O MÉTODO HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICROONDAS

G. T. A. Santos(1), A. E. Souza(1), M. L. Moreira(2), S. R. Teixeira(1), E. Longo(3)

tadeu_gtas@hotmail.com

Departamento de Física, Química e Biologia – DFQB
Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT
Universidade Estadual Paulista – UNESP
Presidente Prudente – SP

(2) Universidade Federal de São Carlos - UFSCar/LIEC/São Carlos - SP

(3) Universidade Estadual Paulista - UNESP/IQ/Araraquara - SP

RESUMO

Tetraisopropanolato de titânio ($C_{12}H_{28}O_4Ti$), hidróxido de potássio (KOH), cloreto de cálcio ($CaCl_2.2H_2O$) e de estrôncio ($SrCl_2.6H_2O$) foram utilizados na preparação de nanopartículas de $Ca_xSr_{1-x}TiO_3$ (x = 0, 0.25, 0.50, 0.75 e 1). As amostras foram sintetizadas pelo método Hidrotermal Assistido por Microondas, à 140°C, por 40 minutos e pressão de 3 bar. O pó cerâmico obtido foi caracterizado por Difração de Raios X (DRX), espectroscopia de emissão no Ultravioleta Visível (UV-Vis), Fotoluminescência (FL) e Raman. Os resultados de DRX mostram a presença de duas fases: perovskita cúbica, para x = 0, e ortorrômbica para outras concentrações. O espectro de UV-Vis mostra que a energia do band gap decresce com a concentração de Ca, sugerindo a presença de imperfeições ou defeitos na banda proibida dos titanatos. O espectro de FL, caracterizada por uma banda larga, e os dados de Raman confirmam o grau de ordem-desordem estrutural a curto alcance destas amostras.

Palavras chave: hidrotermal, microondas, nanocristais, titanatos, cálcio, estrôncio

150

1. Introdução

Titanato de cálcio e estrôncio têm sido preparados por vários métodos convencionais. A técnica hidrotermal assistida por microondas tem sido um excelente método para produção de nanomateriais avançados deste tipo e oferece muitas vantagens sobre outros métodos convencionais de processamento de materiais ⁽¹⁻⁹⁾.

O titanato de cálcio e estrôncio Ca_xSr_{1-x}TiO₃ (CST) tem um interesse atrativo devido à diversidade de seus estados estruturais e transição de fase que são responsáveis pela mudança na temperatura e composição ⁽¹⁰⁻¹²⁾. Estudando filmes de CST obtidos pelo método hidrotermal eletroquímico, **Yoshimura et al. (1998)** ⁽¹²⁾, observaram o tamanho de grão decresce com o aumento da concentração de estrôncio. **Carpenter et al. (2007)** ⁽¹⁰⁾ estudaram a evolução da estrutura perovskita CST calcinada à alta pressão, misturando Ca e Sr com isopropoxo de titânio em água. Eles observaram que as amostras apresentavam cristais tetragonais (ou pseudo-tetragonais) em todas as pressões usadas. **Ping He et al. (2008)** ⁽¹¹⁾ prepararam e caracterizaram CST nanocristalinos em sínteses aquosas à baixa temperatura. Eles observaram que as partículas consistem de agregados de pequenos nanocristais em torno de 10 nm de diâmetro. Para melhorar a cristalinidade e morfologia das partículas, eles usaram um tratamento hidrotermal.

Como mencionado na literatura, CST tem várias aplicações devido ao interessante comportamento dielétrico e ferroelétrico ⁽¹¹⁻¹⁴⁾. No presente trabalho, nanopartículas cristalinas de $Ca_xSr_{1-x}TiO_3$ (x = 0, 0.25, 0.50, 0.75 e 1.0) foram obtidas usando o método hidrotermal assistido por microondas. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, absorção no ultravioleta visível (UV-Vis), fotoluminescência (FL) e microscopia eletrônica de varredura (FE-SEM).

2. Materiais e Métodos

Os pós CST foram sintetizados pelo método hidrotermal assistido por microondas de acordo com o seguinte procedimento: (0,01 - x) mol de CaCl₂.2H₂O e x mol de SrCl₂.6H₂O (x = 0, 0,0025, 0,0050, 0,0075, e 0,01)

foram dissolvidos em 20 ml de água deionizada no interior do copo de Teflon[®] da câmara de reação MAH de um forno de microondas doméstico adaptado. À solução, mantida sob constante agitação e borbulhamento de gás nitrogênio, foi adicionado 0,01 mol de C₁₂H₂₈TiO₄ e, após 10 minutos em temperatura ambiente, foi acrescentado 50 ml de KOH (6 mol) como mineralizador. Posteriormente, o copo foi colocado no interior da câmara reacional que, depois de fechada, foi instalada no interior do forno de microondas pela parte superior (Figura 1). O processo de síntese foi realizado em 140°C por 40 minutos (taxa de aquecimento de 140ºC/min) e pressão máxima de 4 bar. O sistema foi resfriado à temperatura ambiente e o pó cerâmico obtido foi lavado em água deionizada até um pH neutro (7) e, em seguida, seco em estufa a 110℃ por 12 horas. Os pós sintetizados foram carac terizados por difração de raios X (Rigaku, modelo D/Max-2500/PC), radiação Cu K- α , com varredura de 49min e largura de passo de 0,02°. Os espectros Ra man foram obtidos usando um micro-Raman Renishaw inVia modelo espectrógrafo equipado com um microscópio Leica (50x com objectivas ~1 µm² de resolução espacial) e detector CCD, com varredura variando de 100 a 1400 cm⁻¹, usando o comprimento de onda de 633 nm de um laser He-Ne. Espectros de fotoluminescência (FL) foram coletados usando Thermal Jarrel-Ash Monospec 27 com monocromador e um fotomultiplicador Hamamatsu R446. O comprimento de onda de excitação foi 350,7 nm de um laser de Kr (Coherent Innova), com a potência nominal mantida a 200 mW. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis) da absorção óptica das amostras foram feitas usando um equipamento Cary 5G UV-Vis NIR Spectrophotomer no modo de reflexão total. Foram utilizados dois padrões de referência Labsphere Certified Reflexão: SRS 94-010 e 02-010 SRD. A morfogênese de cristais CST foi feita por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FE-SEM, Zeiss Supra[™] 35).Todas as medidas foram tomadas à temperatura ambiente.

3. Resultados e Discussões

A **Figura 1** mostra os resultados de DRX das fases do material cerâmico Ca_xSr_{1-x}TiO₃ com estrutura perovskita, indicando ordem de longo alcance para todas as amostras, representados por picos bem definidos no espectro. Os picos de DRX deslocam para posições mais altas de 20 acompanhando o aumento da concentração de Ca. Para x = 0, uma estrutura cúbica ST (PDF 05-0634) e SrCO₃ (PDF 05-0418) foram observadas. Com a adição de cálcio, foram observados alguns dubletos nos picos de difração, indicando a formação de uma fase ortorrômbica no composto CST (PDF 89-8031 (x = 0.25, 0.75), PDF 89-8032 (x = 0.50) e PDF 82-0229 (x = 1)). Esta fase ortorrômbica também foi observada por **Marques et al. (2008),**⁽¹⁵⁾ utilizando o método dos precursores poliméricos para preparação das amostras. Para x = 0.25, 0.50 e 0.75, foi observada a formação de SrCaCO₃ (PDF 44-1421) e para a concentração x = 1 é formada somente a fase CT.



Figura 1: Parâmetros de DRX das amostras $Ca_xSr_{1-x}TiO_3$ sample: (a) x = 0; (b) x = 0.25; (c) x = 0.50; (d) x = 0.75; (e) x = 1.0.

A **Figura 2** mostra o espectro Raman do CST para diferentes composições. As bandas apresentadas no espectro Raman indicam os modos vibracionais que caracterizam distorções locais da rede e defeitos cristalográficos em nível molecular. ⁽¹⁶⁾ A presença de impurezas, vacâncias de oxigênio e eventual presença de grupos OH⁻, muito comuns em estruturas perovskitas, provocam um aumento nas distorções locais, promovendo o sinal na espectroscopia Raman ⁽¹⁷⁾. Para x = 0 (ST), as bandas em 180, 283 e 544 cm⁻¹ são atribuídas aos modos transversais ópticos TO₂, TO₃ e TO₄,

respectivamente, enquanto a banda a 795 cm⁻¹ representa o modo longitudinal óptico LO₄. Os modos vibracionais TO₂ e TO₄ são modos polares e o TO₃ pertencem a modos não polares. Estas variações de modos polares, indicam a polarização característica das nanopartículas de SrTiO₃ ⁽¹⁸⁾. A banda a 1070 cm⁻¹ caracteriza a presença de carbonatos. Observa-se que ocorre uma diminuição na intensidade desta banda com o aumento da concentração de Ca, desaparecendo para x = 1 (fase CT), confirmando os dados de DRX. Os nove modos Raman observados para a concentração x = 1 (CT) na faixa de 145 a 815 cm⁻¹ são atribuídas à estrutura ortorrômbica e estão em concordância com a literatura ⁽¹⁹⁾. As bandas Raman de 177 a 337 cm⁻¹ são atribuídos aos modos vibracionais de flexão O-Ti-O. As bandas em 462 e 534 cm⁻¹ são atribuídas ao modo torsional, enquanto a banda em 664 cm⁻¹ está relacionada à vibração de estiramento simétrico do Ti-O. Como mostrado por Cavalcante el al. (2008) ⁽¹⁹⁾, as posições das bandas no espectro Raman apresentam um pequeno desvio de acordo com o método usado na preparação das nanopartículas. A composição estequiométrica pode, também, desviar a posição dos picos e alterar sua intensidade. Com a adição de Ca, são observadas mudanças nas bandas no espectro Raman, tendendo às bandas características da fase CT.



Figura 2: Espectro Raman das amostras $Ca_xSr_{1-x}TiO_3$: (a) x = 0; (b) x = 0.25; (c) x = 0.50; (d) x = 0.75; (e) x = 1.

A Figura 3 mostra uma larga banda luminescente (em torno da luz visível verde) para todas as concentrações das amostras de Ca_xSr_{1-x}TiO₃. Esta banda larga é usualmente observada à baixas temperaturas em cristais do tipo perovskita e está associada à presença de imperfeições ou defeitos. A intensidade do sinal fotoluminescente aumenta com o incremento de Ca. A literatura apresenta vários trabalhos (6,20-24) que exploram as condições favoráveis para a emissão fotoluminescente em materiais que apresentem certo grau de ordem-desordem. Muitos autores atribuem o decaimento radiativo ao octaedro distorcido, éxcitons auto aprisionados, vacâncias de oxigênio, estados de superfície e transferências de cargas via defeitos intrínsecos no interior do octaedro de oxigênio. Observa-se, portanto, que não há um consenso na literatura para explicar como e porque ocorre o decaimento radiativo em estruturas do tipo perovskita com certo grau de ordem-desordem. Uma série de estruturas desordenadas de titanatos $ATiO_3$ (com A = Ca, Sr ou Ba) tem mostrado uma intensa fotoluminescência em temperatura ambiente quando excitadas com luz laser de comprimento de onda 350 nm e uma maior emissão fotoluminescente em materiais com ordem-desordem estrutural ⁽²⁵⁾.



Figura 3: Espectro de fotoluminescência para as amostras $Ca_xSr_{1-x}TiO_3$: (a) x = 0; (b) x = 0.25; (c) x = 0.50; (d) x = 0.75; (e) x = 1.

A **Tabela 1** mostra os valores de energia do band gap, obtidos pelo método Wood e Tauc usando o espectro de absorção no UV-Visível (UV-Vis) para as amostras CST ⁽²⁶⁾. Os resultados mostram que, para concentrações intermediárias, o valor de energia do band gap decresce, sugerindo a formação de níveis de energias adicionais no interior da banda proibida. Este comportamento influencia na emissão fotoluminescente das amostras, indicando que a banda larga apresentada no espectro é característica de um processo multinível e multifônon ⁽²⁷⁾. Além disso, a diminuição dos valores de energia do gap provoca um deslocamento coerente do pico máximo da fotoluminescência para maiores valores de comprimento de onda, embora estejam dentro de uma mesma região do espectro visível.

Tabela 1: Valores de energia do band das amostras de Ca_xSr_{1-x}TiO₃.

Ca _x Sr _{1-x} TiO ₃	x = 0	x = 0.25	x = 0.50	x = 0.75	x = 1.0
Energia do gap (e <i>V</i>)	3.40	3.41	3.39	3.36	3.49
FL Máximo (nm)	467	465	472	567	533

A **Figura 4** mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura (FE-SEM) para as amostras $Ca_xSr_{1-x}TiO_3$. É observado que a morfologia varia com o incremento de Ca, embora ela não seja homogênea. De maneira geral, as morfologias correspondem a um rearranjo configuracional em que a forma de equilíbrio do cristal representa a de mais baixa energia. Dessa forma, é possível que, inicialmente, as partículas passem por um processo de aglomeração esférica, mas os cristais tendam a crescer com superfícies facetadas com diferentes energias de superfície, devido aos diferentes tipos de ligações ou densidade atômica ⁽²⁸⁾. Para x = 0 (**Figura 4a**) é possível observar que a predominância de uma morfologia na forma de paralelepípedos indica a menor energia de superfície para esta amostra. Em x = 0.25 (**Figura 4b**), notase a presença de aglomerados de pequenos cubos que, aparentemente se unem para formar cubos de dimensões maiores (mesocristais). Com o aumento da concentração de Ca para x = 0.50 e 0,75 (**Figura 4c e 4d**, respectivamente),

observa-se que os aglomerados também assumem uma morfologia esférica, embora alguns cubos de aresta perfeita ainda estejam presentes. Quando x = 1(**Figura 4e**), a amostra também apresenta uma reunião de aglomerados esféricos e cúbicos. É possível observar ainda que alguns destes aglomerados esféricos iniciem o processo de facetamento sugerindo que a amostra pode atingir outras morfologias que garantam uma simetria de mais baixa energia.



Figura 4: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (FE-SEM) para as amostras $Ca_xSr_{1-x}TiO_3$: (a) x = 0; (b) x = 0.25; (c) x = 0.50; (d) x = 0.75; (e) x =

1.

4. Conclusões

Nanopartículas de titanato de cálcio e estrôncio $Ca_xSr_{1-x}TiO_3$ (x = 0, 0.25, 0.50, 0.75 e 1) foram obtidas pelo método hidrotermal assistido por microondas. As amostras obtidas mostraram uma estrutura perovskita cúbica (x = 0) e ortorrômbica para as outras concentrações. O espectro de fotoluminescência apresenta uma larga banda na região visível verde e está associada com imperfeições ou defeitos que ocorrem no interior da banda proibida do gap deste titanato. Os valores de energia do band gap, obtidos pelo

espectro de absorção no UV-vis, diminuem com o incremento da concentração de Ca, sugerindo níveis adicionais de energia no interior da banda proibida, confirmando os dados obtidos para a fotoluminescência. As nanopartículas apresentam morfologia não homogênea e aglomerados esféricos que tendem a formar superfícies facetadas minimizando a energia total.

Agradecimentos

Ao CMDMC/LIEC pelo apoio material e orientação nos trabalhos, a FAPESP (INCTMN: 2008/57872-1) e CAPES pela bolsa de doutorado (Souza).

Referências

- (1) WANG, Z., JIANG, S., LI, G., XI, M., LI, T. Synthesis and characterization of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ nanopowders by citric acid gel method. *Ceram. Inter.* v.33, p.1105–1109, 2007.
- (2) PRAMANIK N.C., ANISHA N., ABRAHAM P.A., RANI PANICKER N. Preparation of $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (x = 0-1) nanoparticles by wet-chemical decomposition of Ti-complex and study their dielectric properties. *J. Alloys Compd.* v.476, p.524–528, 2009.
- (3) BAO, D., WANG, Z., REN, W., ZHANG, L., YAO, X. Crystallization kinetics of Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ sols and sol-gel synthesis of Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ thim films, *Ceram. Inter.* v.25, p.261–265, 1999.
- (4) KAO, C.F., YANG, W.D. Preparation of Barium Strontium Titanate Powder fron Citrate Precursor. *Appl. Organometal. Chem.* v.13, p.383–397, 1999.
- (5) RIES, A., SIMÕES, A.Z., CILENSE, M., ZAGHETE, M.A., VARELA, J.A. Barium strontium titanate powder obtained by polymeric precursor method, *Mater. Charact.* v.50, p.217–221, 2003.
- (6) MOREIRA, M.L., MAMBRINI, G.P., VOLANTI, D.P., LEITE, E.R., ORLANDI, M.O., PIZANI, O.S., MASTELARO, V.R., PAIVA-SANTOS, C.O., LONGO, E., VARELA, J.A. Hydrothermal Microwave: A New Route to Obtain Photoluminescent Crystalline BaTiO₃ Nanoparticles. *Chem. Mater.* v.20, p.5381-5387, 2008.
- (7) MENEZES, R.R., SOUTO, P.M., KIMINAMI, R.H.G.A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte III: Sinterização de zircônia, mulita e alumina. *Cerâmica*, v.53, n.327, p.218-226, 2007.
- (8) NEWALKAR, B.L., KOMARNENI, S., KATSUKI, H. Microwave-hydrothermal synthesis and characterization of barium titanate powders. *Mater. Res. Bull.* v.36, p.2347–2355, 2001.
- (9) CHEN, Z., LI, W., ZENG, W., LI, M., XIANG, J., ZHOU, Z., HUANG, J. Microwave hydrothermal syntesis of nanocristalline rutile. *Mater. Lett.*, v.62, p.4343–4344, 2008.
- (10) CARPENTER, M.A., RIOS, S., SOMDERGELD, P., CRICHTON, W., BOUVIER, P. Structural evolution of (Ca_{0.35}Sr_{0.65})TiO₃ perovskite at high pressures. *J. Solid State Chem.* v.180, p.360-369, 2007.
- (11) HE, P., CHENG, H.R., LE, Y., CHEN, J.F. Preparation and characterization of nano-sized Sr_{0.7}Ca_{0.3}TiO₃ crystallines by low temperature aqueous systesis method. *Mater. Lett.* v.62, p.2157-2160, 2008.

- (12) YOSHIMURA, M., ASAI, O., CHO, W.S., YASHIMA, M., SUZUKI, Y., KAKIHANA, M. Low-temperature synthesis of cristallized Ca_{1-x}Sr_xTiO₃ solidsolution films on titanium substrates by a modified hydrothermalelectrochemical technique, *J. Alloys Compd.* v.265, p.132-136, 1998.
- (13) CHENG, X., SHEN, M., Enhanced spontaneous polarization in Sr and Ca codoped BaTiO₃ ceramics, *Solid State Commun.* v.141, p.587-590, 2007.
- (14) El-Mallah H.M., D.C. conduction mechanisms of certain perovskite ceramics. J. Mater. Sci. 2004; 39: 1711-1715.
- (15) MARQUES, V.S., CAVALCANTE, L.S., SCZANCOSKI, J.C., VOLANTI, D.P., ESPINOSA, J.W.M., JOYA, M.R., SANTOS M.R.M.C., PIZANI, P.S., VARELA, J.A., LONGO, E. Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of CaTiO₃ powders. *Solid State Sci.* v.10 p.1056-1061, 2008.
- (16) LEE, C.T., ZHANG, M.S., YIN, Z., ZHU, W. Structural and vibracional properties of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ nanoparticles, *J. Mater. Sci.* v.40, p.1277–1279, 2005).
- (17) MOREIRA, M.L. *"Titanatos de Alcalinos Terrosos: A Ordem Associada à Desordem"* Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2010.
- (18) WU, X.W., WU, D.J., LIU, X.J., Negative pressure effects in SrTiO3 nanoparticles investigated by Raman spectroscopy. *Solid State Commun.* v.145, p.255-258, 2008.
- (19) CAVALCANTE, L.S., MARQUES, V.S., SCZANCOSKI, J.C., ESCOTE, M.T., JOYA, M.R., VARELA, J.A., SANTOS, M.R.M.C., PIZANI, O.S., LONGO, E. Syntesis, structural refinament and optical behavior of CaTiO₃ powders: A comparative study of processing in different furnaces. *Chem. Eng. J.* v.143, p.299-307, 2008.
- (20) ORHAN, E., VARELA, J.A., ZENATTI, A., GURGEL, M.F.C., PONTES, F.M., LEITE, E.R., LONGO, E., PIZANI, O.S., BELTRÀN. A., ANDRÈS, J. Roontemperature photoluminescence of BaTiO3: Joint experimental and theorical study. *Phys. Rev. B*, v.71, p.0851131-7, 2005.
- (21) MOTTA, F.V., FIGUEIREDO, A.T., LONGO, V.M., MASTELARO, V.R., FREITAS, A.Z., GOMES, L., VIEIRA JR, N.D., LONGO, E., VARELA, J.A. Disorder-dependent photoluminescence in Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO₃ at room temperature. *J. Lumin.* v.129, p.686-690, 2009.
- (22) MARQUES, V.S., CAVALCANTE, L.S., SCZANCOSKI, J.C., VOLANTI, D.P., ESPINOSA, J.W.M., JOYA, M.R., SANTOS M.R.M.C., PIZANI, P.S., VARELA, J.A., LONGO, E. Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of CaTiO₃ powders. *Solid State Sci.* v.10 p.1056-1061, 2008.
- (23) CAVALCANTE, L.S., SCZANCOSKI, J.C., ESPINOSA, J.W.M., VARELA, J.A., PIZANI, O.S., LONGO, E. Photoluminescent behavior of BaWO4 powders processed in microwave-hydrotermal. *J. Alloys Compounds*, v.474, p.195-200, 2009.
- (24) MOTTA, F.V., MARQUES, A.P.A., ESPINOSA, J.W.M., PIZANI, O.S., LONGO, E., VARELA, J.A. Room temperature photoluminescence of BCT prepared by Complex Polymerization Method. *Curr. Appl. Phys.*, v.10, p.16-20, 2010.
- (25) LONGO V.M., CAVALCANTE L.S., DE FIGUEIREDO A.T., SANTOS L.P.S., LONGO E., VARELA J.A., SAMBRANO J.R., PASKOCIMAS C.A., DE VICENTE F.S., HERNANDES A.C., Highly intense violet-blue light emission at room temperature in structurally disordered SrZrO3 powders. *Appl. Phys. Lett.* v.90, p.0919061-3, 2007.
- (26) WOOD, D.L., TAUC, J. Weak Absortion Tails in Amorphous Semiconductors. *Phys. Rev.* v.5, n.8, p.3144-3151, 1972.

- (27) ZHANG, W.F., YIN, Z., ZHANG, M.S., DU, Z.L., CHEN W.C. Roles of defects and grain sizes in photoluminescence of nanocrystalline SrTiO₃. *J. Phys. Condens. Mater.*, v.11, p.5655-5660, 1999.
- (28) CHIANGO, Y-M, BIRNIE, D.P., KINGERY, W.D. Physical Cerâmics: Principles for Ceramic Science and Engineering, *John Wiley & Sons, Inc.* 1997).

CHARACTERIZATION OF Ca_xSr_{1-x}TiO₃ NANOPARTICLES SYNTHESIZED BY USING MICROWAVE ASSISTED HIDROTERMAL METHOD

ABSTRACT

Titanium Tetraisopropanolato ($C_{12}H_{28}O_4Ti$), potassium hydroxide (KOH), calcium (CaCl₂.2H₂O) and strontium (SrCl₂.6H₂O) chlorides were used in the preparation of Ca_xSr_{1-x}TiO₃ (x = 0, 0.25, 0.50, 0.75 and 1) nanoparticles. The samples were synthesized using the Microwave Assisted Hydrothermal method, at 140°C for 40 minutes and pressure of 3 bar. The ceramic powder obtained was characterized by X-ray Diffraction (XRD), Ultraviolet Visible (UV-Vis), photoluminescence (PL) and Raman spectroscopies. The XRD results show the presence of two phases: cubic perovskite for x = 0, and orthorhombic for other concentrations. The UV-Vis spectra show that the band gap energy decreases with the concentration of Ca, suggesting the presence of imperfections or defects in the band gap of titanates. The PL spectrum, characterized by a broad band and the Raman data confirm the short range structural order-disorder degree of these samples.

Keywords: hydrothermal, microwave, nanocrystals, titanates, calcium, strontium