

TRANSFORMAÇÃO CÍCLICA DA MORFOLOGIA DE CRISTAIS DE TITANATOS ASSOCIADA AO GRAU DE ORDEM-DESORDEM DE CLUSTERS AUTOMONTADOS

A. E. Souza⁽¹⁾, G. T. A. Santos⁽¹⁾, B. C. Barra⁽¹⁾, S. R. Teixeira⁽¹⁾, Longo, E.⁽²⁾
agda_pb@iq.com.br

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

(2) Universidade Estadual Paulista – UNESP/IQ/Araraquara – SP
Instituto Nacional de Ciências e Tecnologia de Materiais em Nanotecnologia – INCTMN

RESUMO

Partículas de $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$, $Ca_xSr_{1-x}TiO_3$ e $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x = 0 - 1$), preparadas via hidrotêmalização assistida por microondas, apresentam estruturas poli, meso e monocristalinas desde a escala nanométrica até micrométrica. Aparentemente, o crescimento das partículas sugere um processo cíclico onde a união de nanopartículas primárias ocorre de maneira altamente orientada e irreversível. Acredita-se que o crescimento seja influenciado pela estrutura intrínseca dos cristais, cujos defeitos estruturais são baseados na localização não-centrossimétrica do Ti. Assim, diferentes tipos de agregados são formados inicialmente e, conseqüentemente, crescem de diferentes formas, produzindo diferentes morfologias. Imagens de FE-SEM sugerem que monocristais e mesocristais são revestidos por partículas menores adquirindo a forma de uma esfera policristalina. Posteriormente, alguns destes aglomerados esféricos iniciam um processo de facetamento, gerando novas morfologias com simetria de menor energia. Esta transformação cíclica ocorre durante todo o processo de síntese, alterando o tamanho e a morfologia de acordo com a composição química do titanato.

Palavras Chave: Titanatos, morfologia, crescimento, cíclico.

INTRODUÇÃO

As morfologias de cristais inorgânicos estão intimamente relacionadas com a estrutura intrínseca da célula unitária. Normalmente, a morfologia do cristal diferencia significativamente da forma da célula unitária da rede. Também, um mesmo sistema cristalino pode apresentar diversas morfologias, que, sob um ponto de vista termodinâmico, são devido às diferenças da energia de superfície nas faces do cristal e sua dependência do ambiente externo de crescimento⁽¹⁾. Em geral, diferentes faces cristalográficas têm diferentes energias de superfície devido aos tipos de ligações e densidades atômicas distintos. A forma de equilíbrio do cristal corresponde à minimização da energia de superfície e não à área de superfície somente⁽²⁾. Faces que tem alta energia de superfície crescem rápido, têm pequena área superficial ou desaparecem completamente na morfologia final com o crescimento do cristal. Por outro lado, faces com baixa energia superficial crescem lentamente e dominam a forma final. Este modelo clássico o qual assume que a morfologia de equilíbrio de um cristal é definida por sua energia mínima, é conhecido como modelo de Wulff⁽¹⁾. Entretanto, a energia de superfície da face de um cristal pode ser alterada pela adsorção de aditivos, mudando a construção de Wulff e provocando um crescimento anisotrópico. Dessa forma, a consideração de um tratamento com equilíbrio puramente termodinâmico é inviável para entender as mais variadas formas de crescimento morfológico de cristais, embora, sob um ponto de vista básico, a regra de Wulff seja fundamental na compreensão das mudanças morfológicas, mesmo aquelas mediadas por aditivos adsorvidos às faces do cristal⁽¹⁾. Em adição a esta linha de raciocínio, há uma ampla variedade de rotas alternativas para morfogêneses, levando a um processo de cristalização não clássico. A cristalização não clássica descreve um processo no qual envolve eventos de nucleação múltipla para formação de nanopartículas que, por sua vez, formam uma superestrutura ordenada a qual pode fundir levando a uma estrutura monocristalina^(1,3). De acordo com Kulak *et al.*⁽⁴⁾, considerando as classificações tradicional e moderna, são observadas três principais classes de estrutura de partículas, denominadas: monocristais (partículas bem facetadas com superfícies predominantemente lisas), mesocristais (faces rugosas, porosidade e são construídos a partir de nanopartículas primárias) e agregados policristalinos

(pequena ou nenhuma orientação ordenada, porosidade e subunidades de nanopartículas visíveis claramente).

De acordo com Moreira e colaboradores⁽⁵⁾, em sínteses à base de soluções, os processos de crescimentos de nanocristais são controlados principalmente por dois mecanismos distintos: *Ostwald ripening* (OR) e ligação orientada (*oriented attachment* OA). De acordo com a terminologia estabelecida pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), *Ostwald ripening* é um processo que se refere “ao crescimento de cristais maiores, a partir daqueles de pequenos tamanhos, os quais têm maior solubilidade do que um cristal maior”⁽⁶⁾. O mecanismo OA envolve auto-organização espontânea de partículas adjacentes as quais compartilham uma orientação cristalográfica comum juntamente com uma interface planar. O mecanismo OR normalmente produz nanopartículas com formas regulares e pequenos defeitos, enquanto o mecanismo OA geralmente resulta em nanopartículas com morfologia irregular e defeitos típicos, como falhas de empilhamento e perda de orientação. A essência do mecanismo OA é que pequenos nanocristais com uma orientação cristalográfica comum agregam e formam um cristal maior. Segundo Moreira e co-autores⁽⁵⁾, estes dois mecanismos de crescimento ajudam a explicar o chamado processo de cristalização reversa. Este processo consiste de uma agregação de nanopartículas que pode dominar o estágio inicial de crescimento de cristais, seguido por cristalização de superfície e assim, estenderem da superfície para o núcleo de um agregado desordenado. Por fim, uma morfologia poliédrica perfeita pode ser desenvolvida em uma camada superficial fina de partículas com núcleo desordenado (*core-shell*)⁽⁷⁾. Para todas as amostras de $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ e $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ e $Ca_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST, BCT e CST, respectivamente) sintetizadas pelo método de hidrotêmalização assistida por microondas (MAH) no presente trabalho, foram observados mecanismos de crescimento morfológicos semelhantes. Todas as estruturas de partículas (agregados policristalinos, mesocristais e monocristais) descritas por Kulak e co-autores⁽⁴⁾, para cristais micrométricos, foram observadas desde nano até em escala micrométrica, seguindo um processo de crescimento não clássico que envolve, aparentemente, a auto organização de partículas no processo OA. Além disso, as imagens das partículas, em nanoescala e em escala micrométrica, sugerem um processo de crescimento cíclico.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os compostos $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ e $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ e $Ca_xSr_{1-x}TiO_3$ ($x = 0, 25, 50, 75$ e 100%) foram preparados a uma concentração de $0,01$ mol, utilizando $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (99%, Synth), $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (99%, Synth), $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ (99%, Synth), $C_{12}H_{28}TiO_4$ (97%, Aldrich) e KOH (85%, Cinética). As concentrações de cloretos foram diluídas, para cada composto, em 20 mL de água deionizada no interior de um copo de Teflon[®] da célula reacional de um forno de microondas. Sob constante agitação, o $C_{12}H_{28}TiO_4$ foi adicionado à solução e, em seguida, foram acrescentados rapidamente 50 mL de KOH. Durante todo o processo, a solução recebeu um fluxo de gás nitrogênio para evitar carbonatação. O copo contendo a solução foi colocado no interior da célula reacional, a qual foi hermeticamente fechada e levada ao forno de microondas. O processamento da síntese ocorreu com uma taxa de aquecimento de $140^\circ C/min$, mantida a $140^\circ C$ por 40 minutos. Durante o patamar de temperatura, a pressão máxima registrada foi de 4 bar. Terminado o tempo de reação, o sistema foi resfriado até temperatura ambiente e o pó cerâmico precipitado foi lavado com água deionizada, até que o pH do sobrenadante estivesse neutro (pH ~ 7). O pó cristalino obtido foi seco em estufa à $110^\circ C$ por 12 horas. Foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FE-SEM), usando um equipamento Zeiss, modelo Supra[™] 35, equipado com um detector *in lens* para melhor e maior resolução. Uma pequena quantidade de cada amostra foi dispersa em acetona, com o auxílio de ultrassom e uma gota da solução foi depositada num substrato de GaAs. Os substratos contendo as amostras foram levados à estufa em, aproximadamente $80^\circ C$, por poucos minutos para evaporação da acetona e, em seguida, foram colocados sobre uma fita de carbono sobre o porta amostra. Em cada substrato, foi feito manualmente um contato elétrico com uma tinta de prata, responsável pelo descarregamento dos elétrons provenientes do feixe. As imagens obtidas por este equipamento foram utilizadas para discutir a morfologia encontrada para cada amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A **Figura 1** mostram imagens de partículas obtidas por meio dos diferentes mecanismos de cristalização, para a amostra $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$. Para $x = 0$ (**Figura 1 (a)**)

– **(d)**), são observados claramente a formação de agregados policristalinos, mesocristais e monocristais em escala micro e nanométrica. Na **Figura 1 (c)**, um aglomerado policristalino mostra o início do processo de facetamento, indicando a formação de um mesocristal com morfologia dodecaédrica. Para Zheng e co-autores⁽⁶⁾, a ligação entre cristalitos através de um plano cristalográfico adequado provocam uma ligação orientada ou facetam ao longo de uma mesma orientação cristalográfica. Com isso, o agregado final pode ser considerado como um grande monocristal construído de unidade de cristalitos primários, apesar da presença de defeitos e vazios. Com a adição de 25% de Ba (**Figura 1 (e) – (h)**), aparentemente os cristais apresentam uma forma externa de monocristais e mesocristais em microescala com superfície e arestas bem definidas e geometria aproximadamente cúbica. Entretanto, quando a substituição Ba-Sr passa a ser 50% ($x = 0,50$), são observados aglomerados de nanopartículas aparentemente esféricas (**Figura 1 (i) – (l)**). A **Figura 1 (l)** mostram nanopartículas aderidas à superfície de uma partícula maior, que por sua vez, também pode ter sido formada pela aglomeração de nanopartículas primárias. Já em $x = 0,75$ (**Figura 1 (m) – (p)**), uma nova arquitetura é formada. Para esta concentração é possível observar a formação de mesocristais com geometria dodecaédrica algumas morfologias cúbicas com arestas bem definidas e superfícies lisas. A **Figura 1 (p)** apresenta três aglomerados de partículas que representam a transformação cíclica sugerida neste trabalho. Um aglomerado de nanopartículas aparentemente esféricas e dois aglomerados com nanopartículas maiores, mostrando início do processo de facetamento via crescimento OA. O último deles apresenta partículas maiores que os anteriores e a formação nítida de uma partícula facetada com aparência de um dodecaedro. Possivelmente, a união destas partículas primárias provoca o surgimento de uma casca originada da recristalização da parte exterior dos agregados a qual atua como um material seminal para o crescimento do mesocristal. A parte interna desta montagem é naturalmente menos ordenada e composta por pequenos nanocristais primários. A casca de nanopartículas pode atuar como fonte para iniciar o processo de crescimento que resulta em uma superestrutura facetada em forma de dodecaedros e que podem seguir para formar outra arquitetura. De fato, mais ao fundo da mesma imagem é possível observar as faces e arestas de um cubo, com a aparência de um monocristal, bem maior que aquelas dos aglomerados. Um monocristal pode ser formado a partir de um mesocristal intermediário durante um

processo de fusão⁽⁸⁾. Um mesocristal é definido por uma estrutura de partículas cristalinas, com faces externas rugosas em uma escala que varia de algumas centenas de nanômetros até micrometros. Desta forma, a imagem apresentada na **Figura 1 (p)** se adéqua perfeitamente a este contexto. Para $x = 1$ (**Figura 1 (q) – (t)**), as nanopartículas de $BaTiO_3$ são predominantemente arredondadas e, embora elas não apresentem superfícies facetadas, um crescimento por aglomeração pode ser observado. Acredita-se que o crescimento das partículas seja induzido pela estrutura intrínseca dos cristais, embora o método ou condições de preparação, os precursores utilizados e a concentração de íons na solução também influenciem a morfologia observada do material. O pH e a concentração do íon OH^- também podem influenciar a morfologia das nanopartículas^(4,9), contudo, o pH (14) foi mantido constante para todas as sínteses.

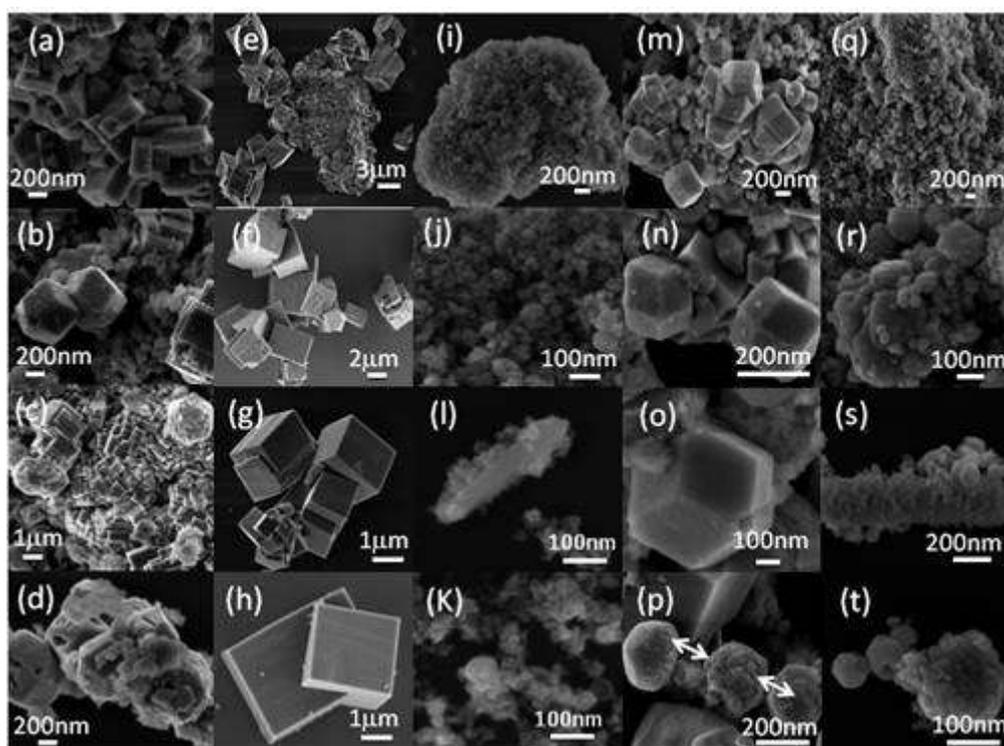


Figura 1: Imagens de FE-SEM das amostras $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$: (a) – (d) $x = 0$; (e) – (h) $x = 0,25$; (i) – (l) $x = 0,50$; (m) – (p) $x = 0,75$; (q) – (t) $x = 1$

Considerando as discussões acima se observa que a estrutura perovskita BST é formada e seu desenvolvimento morfológico pode estar baseado na formação inicial de diferentes tipos de agregados. Conseqüentemente o crescimento destes diferentes agregados acontece sob formas distintas, gerando diferentes morfologias. É possível que cada amostra BST possua significantes quantidades de defeitos

característicos de cada uma, que levam a diferentes tipos de crescimento de cristais e as diferentes morfologias. A amostra com $x = 0,25$ deve ter maior concentração de defeitos estruturais, levando a um crescimento mais orientado e morfologia definida (com aparência de monocristais cúbicos)⁽¹⁰⁾. Igualmente, a amostra BST com $x = 0,75$ também apresenta defeitos locais, porém em menor proporção quando comparada à amostra com $x = 0,25$. Com isso, sua morfologia também apresenta um crescimento orientado num processo de automontagem, como mencionado por Moreira e colaboradores⁽⁵⁾, porém com morfologia diferente (mesocristais dodecaédricos). A amostra com $x = 0,50$ apresenta pequenos aglomerados sem forma, que se aproxima bastante da amostra com $x = 1$, cuja morfologia é esférica, e também muito pequena.

A **Figura 2** mostra as morfologias das partículas $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$. Para $x = 0$, como já discutido, foi observada a formação de aglomerados policristalinos com partículas nanométricas e micrométricas, com morfologia aproximadamente esférica (**Figura 2 (a) – (d)**). É observado que a adição de Ca modifica a microestrutura das partículas levando a uma morfologia cúbica para as concentrações intermediárias. Nota-se que, com $x = 0,25$ (**Figura 2 (e) – (h)**), as partículas apresentam dimensões pequenas. Na **Figura 2 (h)** aparecem partículas arredondadas em processo de facetamento, porém sem muita definição na geometria. Observa-se ainda, na **Figura 2 (g)**, uma destas partículas com aparência oca, que pode indicar uma união entre os aglomerados de partículas menores e que não crescem necessariamente de forma radial (volumétrica). De acordo com Cölfen e Antonietti⁽¹⁾, os mesocristais, construídos a partir de um nanocristal individual, podem se alinhar em uma forma cristalográfica comum, o que não significa que deva ser de forma direcional, principalmente se o crescimento for anisotrópico, influenciado pela presença de aditivos. Também, a partícula oca da **Figura 2 (g)**, pode indicar um processo de cristalização reverso, que de acordo com Zhou e co-autores⁽⁷⁾, resulta de uma agregação de nanopartículas com uma sequente cristalização superficial seguida por uma re-cristalização da superfície para o núcleo. A recristalização da superfície desempenha um importante papel para formação de arquiteturas regulares, segundo estes autores. Quando a concentração é $x = 0,50$ (**Figura 2 (i) – (l)**), as amostras apresentam grandes aglomerados de partículas cúbicas e alguns pequenos cubos com aresta definida e superfície um tanto defeituosa, mostrando novamente a aparente formação de mesocristais e partículas policristalinas maiores. É

interessante observar no canto inferior à direita da **Figura 2 (j) e (k)** que um grande número de partículas cúbicas se une para formar um cubo ainda maior. Este é um importante aspecto na formação de mesocristais, por intermédio do processo de automontagem, que são eventos que ocorrem espontaneamente levando à formação da estrutura. Este processo envolve crescimentos com orientação ordenada e a presença dos chamados *self-assembly* (automontagem ou auto-organização), que se refere a um processo de geração de estrutura de um sistema químico próximo de um estado de equilíbrio local⁽¹⁾. Em outras palavras, partículas de pequenas dimensões se unem numa interação pré-definida, que resulta em uma forma específica final ordenada e espontânea. A adição de 75% de Ca na rede BaTiO₃ (x = 0,75) acarreta uma morfologia indefinida (**Figura 2 (m) – (p)**), além de uma redução no tamanho das nanopartículas. Na **Figura 2 (p)**, aparece uma estrutura com morfologia laminar que se diferencia das demais partículas presentes. De qualquer forma, estas partículas também podem representar a formação de mesocristais a partir da organização de partículas nanométricas. Com x = 1 (**Figura 2 (q) – (t)**), as partículas de CaTiO₃ apresentam variações na morfologia. Nestas imagens, são observados pequenos aglomerados com morfologias cúbica e esférica, sendo que nestes aglomerados, várias partículas são menores que 50 nm.

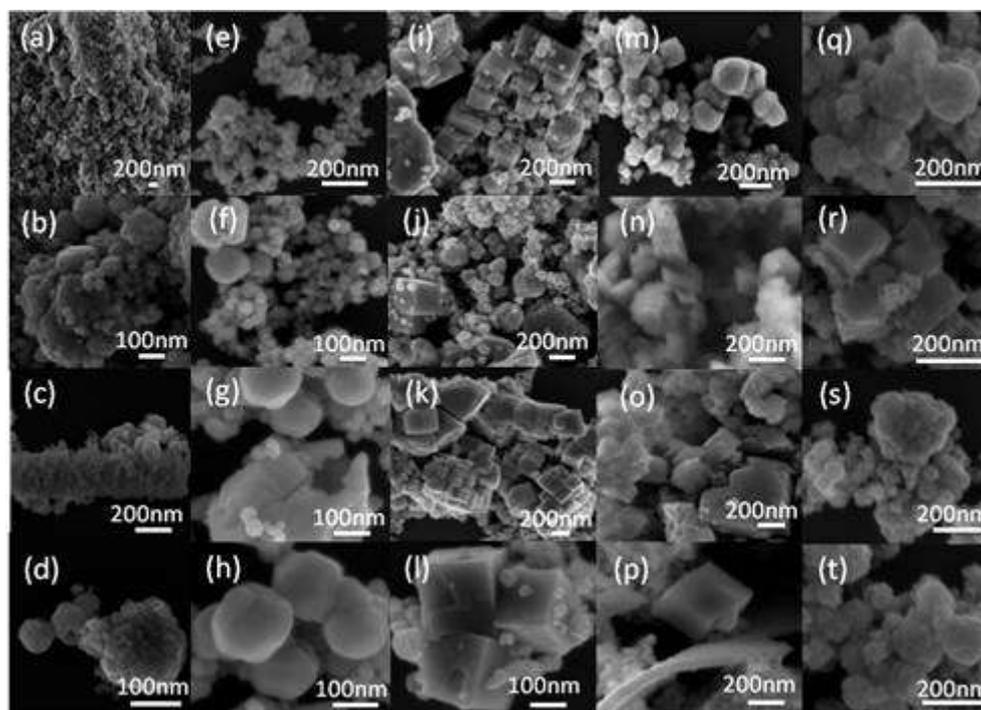


Figura 2: Imagens de FE-SEM das amostras Ba_{1-x}Ca_xTiO₃: (a) – (d) x = 0; (e) – (h) x = 0,25; (i) – (l) x = 0,50; (m) – (p) x = 0,75; (q) – (t) x = 1

A **Figura 3** mostra as micrografias da amostra $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$. Da mesma forma que na **Figura 1 (a) – (d)**, a **Figura 3 (a) – (d)** representa a formação morfológica da fase SrTiO_3 . A adição de 25% de Ca modifica consideravelmente a morfologia das amostras, como observada na **Figura 3 (e) – (h)**. Para esta concentração, apenas um tipo de morfologia é formado. São microcubos, ora com geometria perfeita (aparência de monocristais), ora com aspecto de uma superposição de placas paralelas (mesocristais). Neste caso, os mesocristais podem ter sido formados durante a automontagem das nanoplacas unidas pela presença de cargas superficiais ou grupos OH^- . Com a concentração de Ca variando para 50% ($x = 0,50$) (**Figura 3 (i) – (l)**), a formação das partículas cúbicas auto-organizadas são menos evidentes e novos aglomerados surgem na amostra. É observado na **Figura 3 (k)** um microcubo recoberto com uma grande quantidade de partículas menores. Mais uma vez, este comportamento sugere a presença de uma partícula com aparência de monocristal, que pode ser oriundo de um mesocristal intermediário, e por sua vez, pode ter sido formado por uma aglomeração orientada e facetada de nanopartículas. Estas transformações novamente indicam o processo cíclico envolvendo aglomerações, facetamento e crescimento até uma microestrutura que atinja um estado de mais baixa energia.

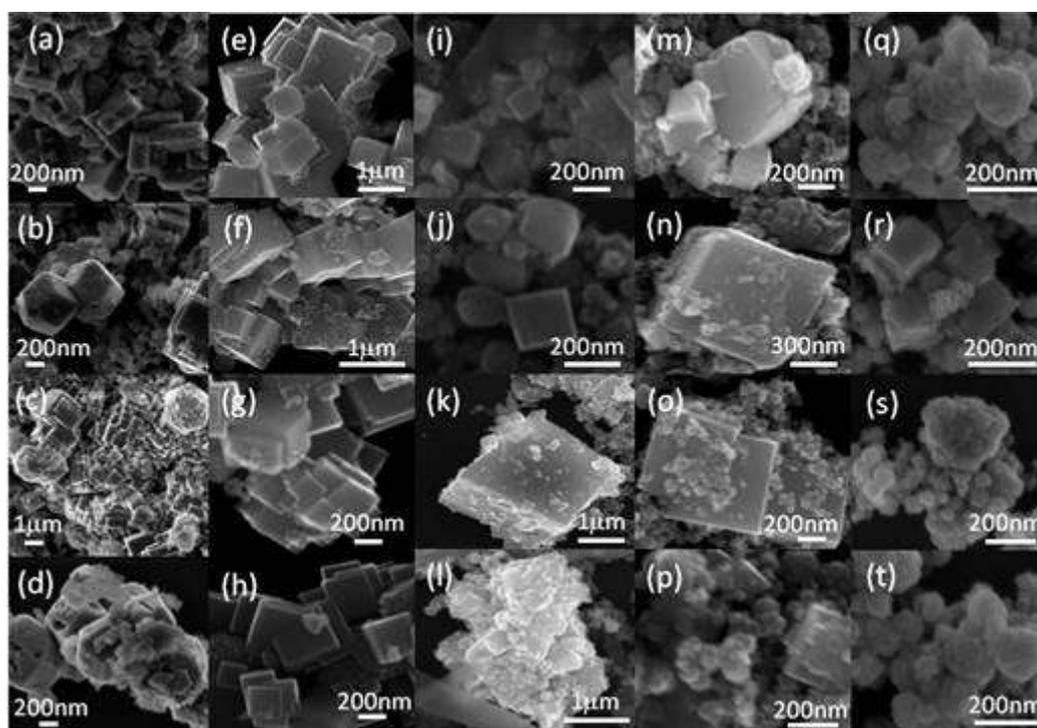


Figura 3: Imagens de FE-SEM das amostras $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$: (a) – (d) $x = 0$; (e) – (h) $x = 0,25$; (i) – (l) $x = 0,50$;
(m) – (p) $x = 0,75$; (q) – (t) $x = 1$

Para a amostra com $x = 0,75$ (**Figura 3 (m) – (p)**), poucas mudanças ocorrem. Apenas é observada uma maior concentração de aglomerados de nanoesferas com formação de mesocristais cúbicos, aparentemente devido à auto-organização de partículas cúbicas menores. Como já discutido para a amostra BCT, para $x = 1$ (CaTiO_3) (**Figura 3 (q) – (t)**), é observada a formação de dois tipos de microestruturas. Aglomerados cúbicos (**Figura 3 (r)**) e esféricos (**Figura 3 (q), (s) e (t)**) coexistem sem a presença aparente de monocristais.

A proposta de crescimento cíclico das partículas dos compostos BST, BCT e CST apresentada neste trabalho envolve um processo não clássico de crescimento por ligações orientadas entre nanopartículas primárias e está esquematizado pela **Figura 4**.

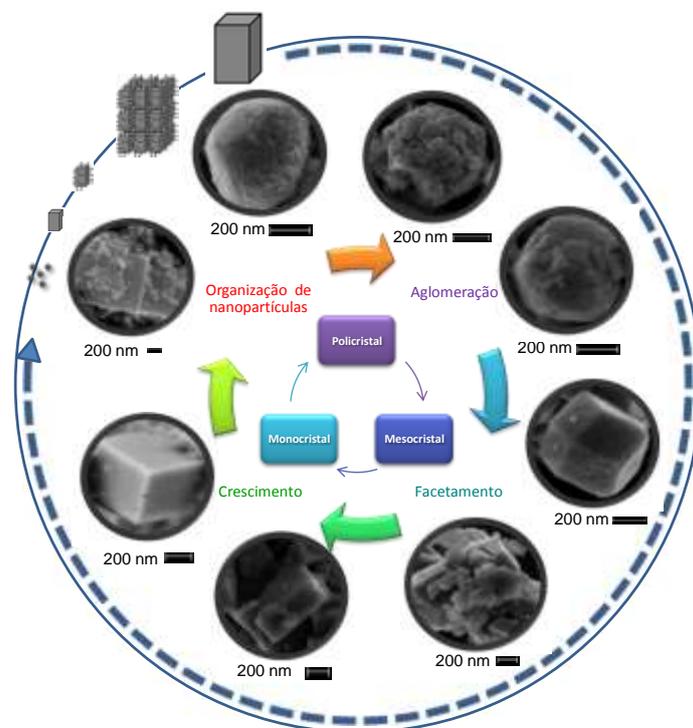


Figura 4: Esquema do processo cíclico de crescimento das partículas dos compostos BST, BCT e CST

A nucleação das nanopartículas promove o crescimento de cristalitos que contém defeitos intrínsecos que permanecem durante todo o processo de crescimento. Tais nanopartículas passam por um mecanismo de aglomeração, formando agregados policristalinos. No processo cíclico, a união de nanopartículas primárias parece ser irreversível e ocorre de uma maneira orientada. Como consequência, esta ligação orientada leva à eliminação da interface do conjunto de nanopartículas e assim, à redução da energia de superfície durante o crescimento

por fusão cristalográfica. Com isso, são observadas nos agregados policristalinos, o início de um facetamento superficial, levando a uma forma de mais baixa energia. Assim, os aglomerados iniciais evoluem para um mesocristal intermediário que podem, se transformar num monocristal, ou passar por novas aglomerações com facetamento superficial para formar um monocristal. Embora no presente trabalho a formação de monocristais não tenha sido comprovada por métodos adequados, como difração de elétrons, o embasamento teórico apresentado por Cölfen e Antonietti⁽⁸⁾ permite deduzir a formação deste tipo de microestrutura. Além disso, as imagens de MEV das amostras de cada composto sintetizado neste trabalho mostram que o processo cíclico envolve partículas na escala nano e micrométrica, evidenciando que este processo que é válido para sólidos micrométricos, também podem ser aplicados na escala nanométrica.

CONCLUSÕES

A substituição parcial dos modificadores de rede em cada composto multicomponente influencia a sua morfologia. Os compostos apresentam uma grande variedade de morfologias e tamanhos de partículas, indicando que as condições de síntese não resultam em um controle eficaz destes parâmetros. Entretanto, é observado, dentro de uma regularidade, um crescimento de partículas auto-organizadas constituídas de pequenos aglomerados policristalinos que facetam, provavelmente controlados pelo mecanismo de minimização da energia de superfície. Estes aglomerados evoluem para um mesocristal e até mesmo para um monocristal. A formação morfológica dos titanatos multicomponentes obedece a um processo de crescimento não clássico, que resulta em partículas de dimensões variando de poucos nanômetros até a escala micrométrica. Este processo de, nucleação, aglomeração, facetamento e crescimento, segue, aparentemente, um caminho cíclico até que a microestrutura atinja uma morfologia e tamanho com um estado de mais baixa energia. Provavelmente, este processo dinâmico seja o responsável pela grande variedade de morfologia e tamanho de partículas observadas nestas amostras, sintetizadas por este método.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) CÖLFEN, H.; ANTONIETTI, M. Mesocrystals and Nonclassical Crystallization, USA, John Wiley & Sons, Ltd., 2008.

- (2) CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. III; Kingery, W.D. Physical ceramics: Principles for ceramic science and engineering. New York, John Wiley & Sons, 1997, cap. 1, p. 1-95
- (3) MELDRUM, F. C.; CÖLFEN, H. Controlling mineral morphologies and structures in biological and synthetic systems, Chemical Reviews, 108, p. 4332-4432, 2008.
- (4) KULAK, A. N.; IDDON, P.; LI, Y.; ARMES, S. P.; CÖLFEN, H.; PARIS, O.; WILSON, R. M.; MELDRUM, F. C. Continuous structural evolution of calcium carbonate particles: a unifying model of copolymer-mediated crystallization. Journal of the American Chemical Society, 129, p.3729-3736, 2007.
- (5) MOREIRA, M. L.; ANDRÈS, J.; MASTELARO, V. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. On the reverse crystal growth of BaZrO₃ decaoctahedron: shape evolution and mechanism. CrysEngComm, 13, p.5818-5824, 2011.
- (6) ZENG, H. C. Ostwald Ripening: a synthetic approach for hollow nanomaterials. Current Nanoscience, 3, p. 177-181, 2007.
- (7) ZHOU, W. Reversed crystal growth: implications for crystal engineering. Advanced Materials, 22, p. 3086-3092, 2010.
- (8) CÖLFEN, H.; ANTONIETTI, M. Mesocrystals: inorganic superstructure made by highly parallel crystallization and controlled alignment. Angewandte Chemie International Edition, 44, p.5576-5591, 2005.
- (9) SUN, D.; ZHANG, J.; REN, H.; CUI, Z.; SUN, D. Influence of OH⁻ and SO₄²⁻ anions on morphologies of the nanosized nickel hydroxide. The Journal of Physical Chemistry C, 114, p. 12110-12116, 2010.
- (10) SOUZA, A.E.; SILVA, R.A.; MOREIRA, M.L.; VOLANTI, D.P.; PARIS, E.; TEIXEIRA, S.R.; E. LONGO. Morphological and structural changes of Ca_(x)Sr_(1-x)TiO₍₃₎ powders obtained by the microwave-assisted hydrothermal method. International Journal of Applied Ceramic Technology, 9, p. 186–192, 2012.

CYCLIC CHANGES IN THE MORPHOLOGIES OF TITANATES ASSOCIATED TO THE ORDER-DISORDER DEGREE OF SELF-ASSEMBLED CLUSTERS

ABSTRACT

Ba_xSr_{1-x}TiO₃, Ca_xSr_{1-x}TiO₃ e Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ (x = 0 – 1) particles, prepared by microwave assisted method, presents poly, meso and single crystal structures from nano to micrometric scale. The particles growth suggests a cyclic process which the primary union of nanoparticles occurs in a highly oriented and irreversible form. It is believed that growth is influenced by the intrinsic structure of the crystals, whose structural defects are based in the Ti non-centrosymmetric location. As a result, different types of aggregates are formed initially and thus, grow in different ways, producing different morphology. Images of FE-SEM suggest that the single crystals and mesocrystals are coated by small particles acquiring the shape of polycrystalline sphere. Later, some of these spherical agglomerates begin a process of faceting, generating new morphologies with lower energy symmetry. This transformation occurs during the cyclic process of synthesis, by changing the size and morphology according to the chemical composition of the titanate.

Keywords: Titanates, morphology, growth, cyclic, microwave.