

SÍNTESE DE BaTiO_3 E SrTiO_3 PELO MÉTODO HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS UTILIZANDO ANATASE COMO PRECURSOR DE TITÂNIO

Renata S. Magalhães^{a,*}, Wagner D. M. Junior^a, Agda E. Souza^a, Silvio R. Teixeira^a, Máximo S. Li^b e Elson Longo^c

^aDepartamento de Física, Universidade Estadual Paulista, 19060-900 Presidente Prudente – SP, Brasil

^bInstituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13566-590 São Carlos – SP, Brasil

^cInstituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 14801-907 Araraquara – SP, Brasil

Recebido em 22/06/2016; aceito em 21/09/2016; publicado na web em 20/10/2016

SYNTHESIS OF BaTiO_3 AND SrTiO_3 BY MICROWAVE ASSISTED HIDROTERMAL METHOD (MAH) USING ANATASE AS TITANIUM PRECURSOR. In this work barium titanate (BT) and strontium titanate (ST) were prepared by Microwave-Assisted Hydrothermal (MAH) method, using a Ti precursor different from those shown in the literature and various concentrations (1, 3 e 6 mol L⁻¹) of KOH mineralizer. As a titanium precursor, an anatase complex with hydrogen peroxide were used. For the precursors of barium and strontium, chlorides were used. The materials resulting from the synthesis processes were characterized in room temperature by different techniques as like: X-Ray Diffraction (XRD), micro-Raman Spectroscopy, UV-Vis, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Photoluminescence (PL). The results show that there were differences in crystallinity, morphology, number of phases and photoluminescence depending on the concentration of the mineralizer.

Keywords: titanates; barium; strontium; mineralizer; microwave; methods.

INTRODUÇÃO

Dentre as diversas propriedades que determinados materiais cerâmicos podem exibir, tais como a ferroeletricidade, piezeletricidade, propriedades eletro-ópticas, magneto-ópticas e outras, que permitem o desenvolvimento de uma ampla variedade de novos dispositivos, grande parte destas podem ser encontradas na classe das cerâmicas perovskitas. Esta classe é constituída de elementos metálicos e não-metálicos, tendo como fórmula estequiométrica $\text{A}_m\text{B}_n\text{X}_p$, em que A e B são cátions. O átomo A é o maior deles e pode pertencer a uma grande variedade de elementos, tais como metais alcalinos, os alcalinos terrosos e elementos terras-raras. O átomo B pode ser constituído por um número ainda maior de elementos, cerca da metade da tabela periódica, inclusive os metais de transição. X representa o ânion, m, n e p são os índices estequiométricos. A classe das perovskitas é um caso especial desta estrutura $\text{A}_m\text{B}_n\text{X}_p$, ela refere-se à forma mais comum para os índices m, n e p encontrada na natureza (1, 1 e 3 respectivamente), adquirindo a fórmula geral: ABX_3 .¹

Uma das subclasses da estrutura perovskita com estequiometria ABX_3 é aquela em que o sítio X é ocupado pelo halogênio oxigênio. Neste último caso, estes materiais são chamados Óxidos Perovskitas, com fórmula ABO_3 . As perovskitas mais comuns são aquelas em que A é um cátion de um elemento alcalino e B um metal de transição no mesmo estado de valência Figura 1. Um exemplo destes tipos de óxidos com estrutura tipo perovskita são os titanatos (B = Ti), que fazem parte de uma classe de materiais cerâmicos dielétricos, semicondutores, que exibem muitas das propriedades supracitadas e, por isso, apresentam um amplo potencial para aplicações tecnológicas de forma direta ou indireta. Em muitos casos, esta estrutura favorece a acomodação de uma grande quantidade de defeitos, provocando distorções na rede periódica que podem ser geradas por deslocamentos atômicos, rompimento de simetria, torções sobre ligações, vacâncias iônicas ou catiônicas ou ainda por uma mudança de coordenação local.^{2,3} Estes defeitos são responsáveis, portanto, pelo grau de ordenamento estrutural apresentado por estes materiais e podem

valorizar algumas propriedades ou promoverem outras, como a fotoluminescência em temperatura ambiente, exibidas pelos titanatos. Portanto, o conhecimento das propriedades intrínsecas de titanatos é relevante e estas podem ser modificadas durante o seu processamento através do uso de diferentes técnicas de síntese e de dopagem controlada. A caracterização destes titanatos e informações sobre as propriedades intrínsecas irão definir as propriedades extrínsecas e, consequentemente, as aplicações destes materiais.⁴⁻¹²

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be																
Na	Mg																
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn



 Átomos que podem ocupar o sítio A nos óxidos perovskita



 Átomos que podem ocupar o sítio B nos óxidos perovskita

Figura 1. Átomos que podem ocupar os sítios A e B em um óxido do tipo perovskita ($\text{A}_m\text{B}_n\text{O}_3$). Adaptado de Huang et al.⁵

Existem diferentes métodos de síntese que utilizam diferentes precursores, resultando em diferentes tamanhos e morfologias nas partículas. Cada método de síntese apresenta sua sequência particular de reações e interações, o que, naturalmente, resulta em materiais com diferentes estruturas (mesmo que sejam mínimas diferenças) e, consequentemente, diferentes propriedades.

A maioria dos métodos de síntese de materiais cerâmicos já foi utilizada para a obtenção do BaTiO_3 (BT) e do SrTiO_3 (ST), em escala nano ou micrométrica. Dentre os mais frequentes, podemos citar os seguintes métodos: o processo de reação de estado sólido, o mais comum de todos, precursores poliméricos, ou método Pechini,

sol-gel, solvotermal, o método hidrotérmico e a hidrotermalização assistida por micro-ondas.⁴⁻¹³ Com exceção dos dois últimos métodos, todos os outros possuem algumas boas características (como fácil reproduzibilidade), mas, a maioria apresenta problemas de contaminação e de controle de crescimento do material.

Uma rota de sintetização alternativa é o método hidrotérmico assistido por micro-ondas (Microwave Assisted Hydrothermal – MAH), desenvolvido para a preparação de nanopartículas. Estudos recentes utilizando esta metodologia de síntese mostraram que o consumo de energia é relativamente menor, devido a um aquecimento direto e uniforme dos precursores, resultando na redução do tempo e temperatura necessários para a obtenção do composto desejado. Além disso, o uso da radiação de micro-ondas no processo de síntese de nanopartículas está, também, associado ao aumento da taxa de nucleação, como resultado do aumento do número de choques efetivos entre os cátions em solução, em detrimento à taxa de crescimento.¹³

Em geral, nas sínteses de titanatos, utilizando o método hidrotermal assistido por micro-ondas, são utilizados como precursores de titânia o tetracloreto e o tetraisopropanalato IV de titânia.^{1,3,4,14} Neste trabalho, o método MAH foi aplicado na síntese do BT e ST, empregando um precursor de Ti diferente daqueles usuais na maioria dos trabalhos, em diferentes concentrações de mineralizador.

PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho foi utilizado o método MAH e, como fonte de titânia, um complexo obtido através da dissolução química do dióxido de titânia anatase (TiO_2) com peróxido de hidrogênio (H_2O_2 ; 30%).¹⁵ Cloretos de estrôncio e de bário foram utilizados para obtenção dos titanatos de estrôncio (ST) e de bário (BT), respectivamente. As sínteses foram realizadas em três concentrações diferentes (1, 3 e 6 mol L⁻¹) do mineralizador (KOH).

Para a síntese através do método MAH, as quantidades dos precursores utilizados foram determinadas estequiométricamente: Foi pesado 0,80 g de TiO_2 (99%, Sigma) e adicionado em um becker com 15 mL de H_2O_2 (30%, Cinética). A solução foi mantida sob agitação, usando um equipamento de ultrassom, com água previamente aquecida (60 °C) por 20 min. Em seguida, foram adicionados 2,6 g de $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, Synth) para a síntese do ST ou 2,44 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%, Synth) para o BT. Após a adição dos precursores de Sr (ou Ba) a solução permaneceu sob agitação por mais 10 min e, então, adicionou-se o mineralizador KOH (85%, Synth), em volumes equivalentes para a obtenção das diferentes soluções com: 1, 3 e 6 mol L⁻¹, para um volume de 100 mL no meio reacional. Finalmente, a solução permaneceu sob agitação por mais 5 min e o volume de 100 mL foi completado com água deionizada. Posteriormente, a solução foi transferida para um copo de Teflon® que foi colocado no interior da célula reacional, fechada e levado ao micro-ondas doméstico adaptado, com radiação de 2,45 GHz e potência máxima de 800 W. No processo de síntese, os precursores no copo de Teflon®, dentro da célula reacional, foram submetidos a uma taxa de aquecimento de 140 °C min⁻¹, até uma temperatura de 140 °C. As sínteses foram realizadas por 40 minutos neste patamar de temperatura, sob pressão variável de 0,29 a 0,79 MPa. Após este tempo a célula reacional foi resfriada até a temperatura ambiente e o pó cerâmico obtido, precipitado no fundo do copo, foi lavado várias vezes com água deionizada, até obtenção de pH 7. Todas as soluções foram preparadas em proporção molar para produção 0,01 mol de cada pó-cerâmico (ST e BT), de modo a precipitar aproximadamente 3 g de material sólido. Após secagem em estufa, a 110 °C por 24 h, o material cerâmico foi caracterizado utilizando-se as seguintes técnicas: Difração de raios X (DRX), Espectroscopia Micro-Raman, Espectroscopia UV-Vis, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Fotoluminescência (FL).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Difratometria de Raios X

Os dados de difratometria de raios X (DRX) (Figura 2) mostram que, para a amostra (a) obtida utilizando 1 mol L⁻¹ do mineralizador KOH ocorre formação do BT, como fase principal, e carbonato de bário como fase secundária. Também, foi identificada a presença de anatase (TiO_2), como fase residual do precursor. Com o aumento da concentração de KOH para 3 mol L⁻¹, observa-se na amostra (b) um aumento da fase BT e uma diminuição significativa da fase residual anatase e do carbonato. A amostra (c) sintetizada com 6 mol L⁻¹ de KOH apresenta a fase pura BT (tetragonal), sem carbonato e anatase. Do mesmo modo, para as sínteses de titanato de estrôncio realizadas por MAH, a ação da concentração do mineralizador contribui para uma maior precipitação do material desejado (neste caso, a fase cúbica do ST), como podemos observar através dos dados de DRX. Entretanto, é observado que a eficiência do KOH no processo de síntese do ST não é a mesma que para o BT. Mesmo para 6 mol L⁻¹ de KOH, ainda é observada a presença de carbonatos e anatase. Estes resultados mostram que a concentração do mineralizador KOH tem forte influência no processo de síntese, atuando de forma diferente de acordo com o cátion que ocupa o sítio A.

Utilizando a Equação de Scherrer e o software X-Powder, foi possível estimar os tamanhos médios dos cristalitos para o pico mais

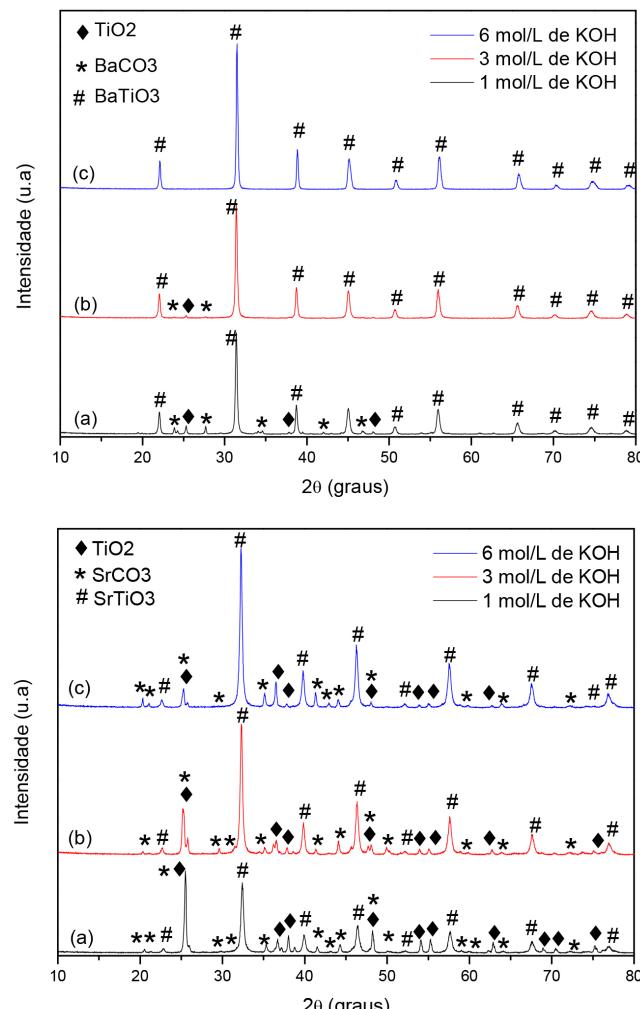


Figura 2. Difratogramas de raios X das amostras BaTiO_3 e SrTiO_3 : (a) 1 mol L⁻¹ de KOH; (b) 3 mol L⁻¹ de KOH; (c) 6 mol L⁻¹ de KOH

intenso dos difratogramas de raios X das amostras. Os resultados são apresentados na Tabela 1, para cada molaridade diferente do mineralizador KOH.

Tabela 1. Tamanho médio dos cristalitos obtidos utilizando o software X-Powder

Amostras	Tamanho médio dos cristalitos (nm)	
	BT	ST
1 mol L ⁻¹	40,2	26,8
3 mol L ⁻¹	41,3	28,7
6 mol L ⁻¹	50,0	32,5

Os resultados mostram que as partículas de BT são significativamente maiores que as de ST e que, para os dois materiais, quanto maior a concentração do mineralizador, maior o tamanho dos cristalitos.

Espectroscopias de Micro-Raman

Os dados de micro-raman permitem obter informações sobre a presença das fases cristalinas em uma ordem de curta distância. A Figura 3, referente à síntese por MAH do BT, mostra que a fase tetragonal do titanato existe para as três concentrações de KOH utilizadas, confirmado os resultados de DRX. As bandas em 309, 519 e 715 cm⁻¹ confirmam a presença do BT tetragonal. As bandas centradas em 147, 400, 516 e 637 cm⁻¹ estão associadas ao modo vibracional Ti-O da fase anatase.¹⁶⁻¹⁸ A banda em 147 cm⁻¹ diminui de intensidade

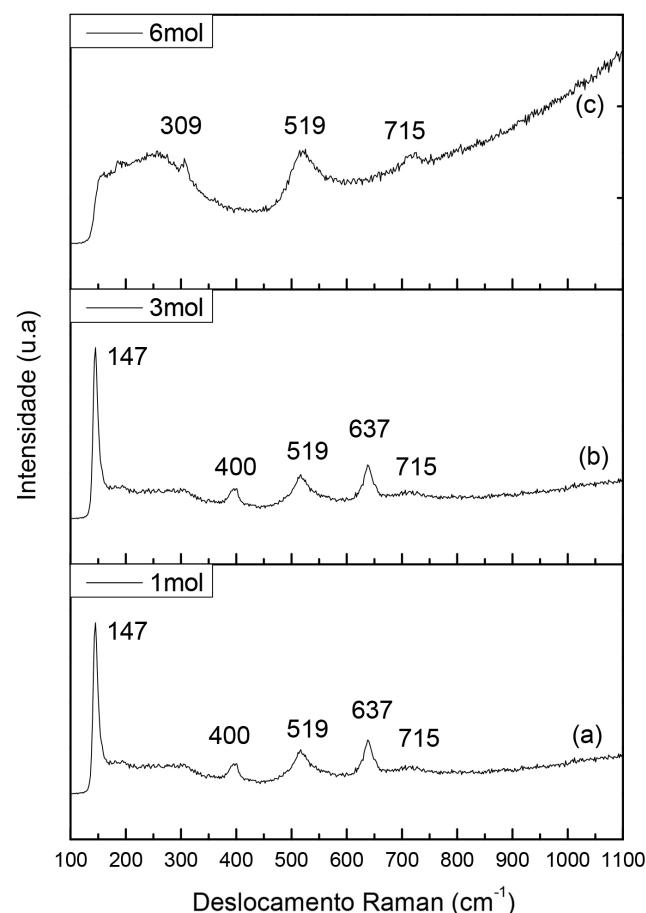


Figura 3. Espectros Raman das amostras BaTiO₃: (a) 1 mol L⁻¹ de KOH; (b) 3 mol L⁻¹ de KOH (c) 6 mol L⁻¹ de KOH

com o aumento da concentração do mineralizador, confirmando os resultados de DRX, ou seja, aumentando-se a concentração de mineralizador, aumenta-se a formação de titanato e diminui-se a fase anatase residual. Para todos os casos, não foram observadas bandas específicas de outras fases além destas. A banda em 519 cm⁻¹ existe tanto para a fase anatase quanto para o BT e, por este motivo, ela está presente nos espectros para as três concentrações de KOH.

A Figura 4 apresenta os modos Raman para as amostras de ST sintetizadas por MAH. Como era de se esperar, apenas as bandas da fase anatase estão presentes, pois o ST não apresenta modos vibracionais aparentes nesta faixa devido a sua simetria cúbica.¹⁴ Portanto, diferente do que ocorreu para o BT, para esta amostra só são identificados os modos vibracionais da fase anatase, mesmo para 6 mol L⁻¹ de mineralizador, confirmando os dados de DRX.

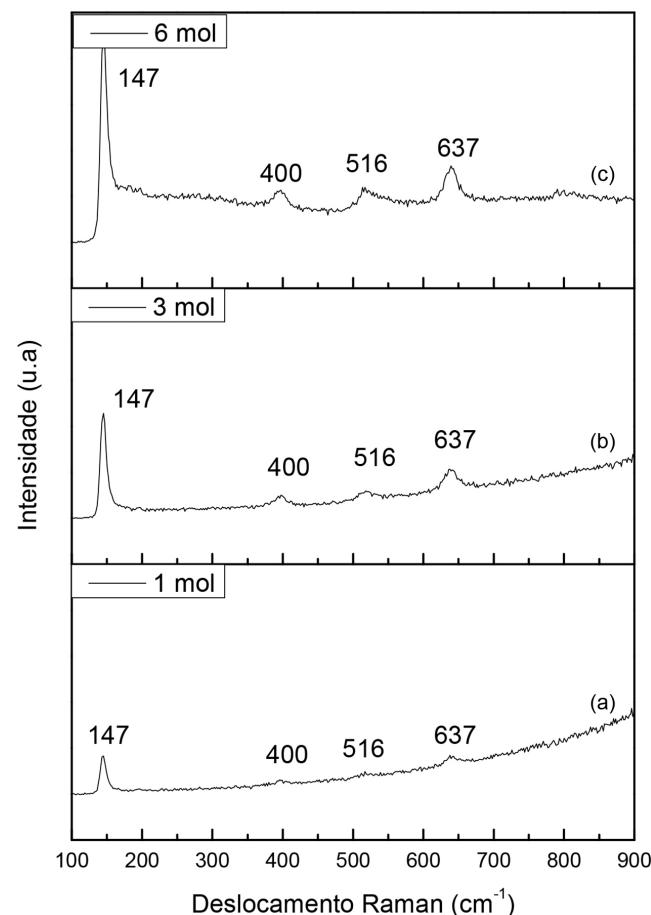


Figura 4. Espectros Raman das amostras SrTiO₃: (a) 1 mol L⁻¹ de KOH; (b) 3 mol L⁻¹ de KOH (c) 6 mol L⁻¹ de KOH

Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) auxiliam a observação das morfologias e, indiretamente, a investigação do processo de crescimento dos cristais, além de ser possível estimar fases secundárias. A Figura 5 apresenta imagens do BT e ST, sintetizados por MAH, para as três concentrações de mineralizador (KOH).

Para o BT, são observadas partículas pequenas e aglomerados policristalinos (algumas dezenas de nanômetros), que crescem com a concentração de KOH, de 1 para 3 mol L⁻¹. Para 6 mol L⁻¹ de KOH são observadas partículas menores que 400 nm com morfologia parcialmente definidas, cúbicas, pseuodocúbicas e, predominantemente, octadecahedros (em destaque na figura), todas com superfícies lisas.

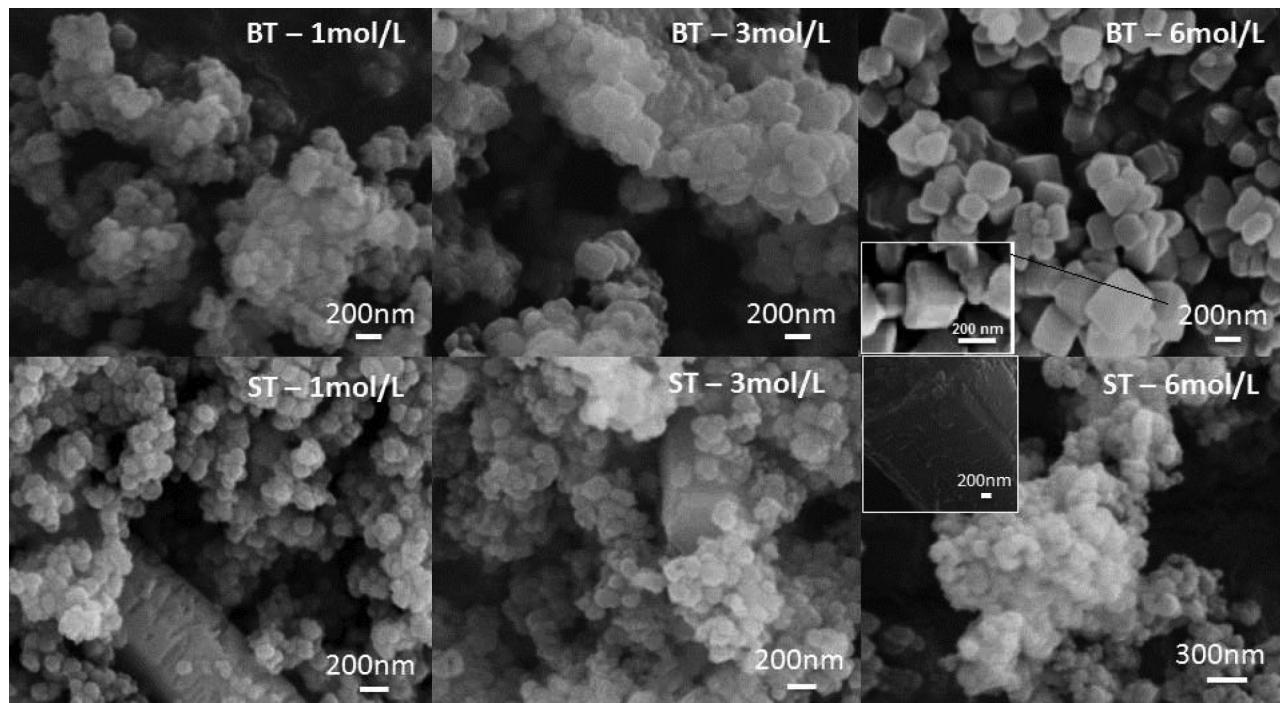


Figura 5. Imagens de MEV das amostras BaTiO_3 (acima) e SrTiO_3 (abaixo): 1 mol L^{-1} de KOH; 3 mol L^{-1} de KOH; 6 mol L^{-1} de KOH

O pH e a concentração de íons OH^- podem influenciar a morfologia das nanopartículas. Portanto, as diferenças nas morfologias das nanopartículas observadas nas imagens (Figura 5) podem ser atribuídas às concentrações de KOH e à diferença do cátion que ocupa o sítio A.^{19,20}

Nas imagens de MEV do ST Figura 5, para as três molaridades, foram observados muitos aglomerados de partículas pequenas ($< 200 \text{ nm}$) que crescem com o aumento na concentração de KOH. Também, foi observada a formação de estruturas em forma de barras sextavadas (em destaque), da ordem de micrômetros, provavelmente anatase. A quantidade de barras observadas diminui com o aumento da concentração de KOH, sendo que para 6 mol as barras apresentam superfície escamada com muitos defeitos; para 3 mol sua superfície é lisa e, para 1 mol, esta superfície é lisa com falhas de montagem. Estes resultados confirmam os dados de DRX, nos quais se pode observar que, para o ST, os picos de DRX são mais largos, indicando partículas (cristalitos) menores do que as formadas no BT.

Espectroscopia de absorção do UV-Vis

A espectroscopia de absorção do UV-Vis permite determinar os valores do *gap* óptico das amostras sintetizadas, o que, consequentemente, pode auxiliar na interpretação das caracterizações fotoluminescentes. Para estimar o valor da energia da banda proibida (*band gap*) foi utilizado o método de Wood-Tauc, que fornece estimativas de valores de energia com uma boa aproximação.²¹

Para as amostras sintetizadas por MAH, os valores das energias determinadas para os titanatos oscilaram entre 3,10 e 3,20 eV, o que está de acordo com os valores encontrados na literatura.⁴ Para o anatase o valor é de 3,2 eV, coincidindo com o valor obtido para os titanatos. Este intervalo energético favorece a emissão fotoluminescente na região do espectro visível. O aumento na concentração do mineralizador produz uma pequena diminuição nos valores do *gap*, como pode ser observado na Tabela 2. Isto ocorre, provavelmente, devido à diminuição da concentração de anatase, que tem a energia do *gap* próxima dos valores para as amostras sintetizadas com 1 mol L^{-1} de KOH.

Tabela 2. Energias do *band gap* para os dois titanatos obtidos pelo método MAH, em diferentes concentrações de KOH

Amostras	<i>Band gap</i> (eV)	
	BT	ST
1 mol L^{-1}	3,18	3,20
3 mol L^{-1}	3,14	3,16
6 mol L^{-1}	3,15	3,13

Os valores de energia obtidos utilizando o método MAH, com 6 mol L^{-1} de KOH e o precursor anatase- H_2O_2 (Tabela 2), são maiores que aqueles obtidos por Souza *et al.*, cujos resultados foram 3,07 eV (BT) e 2,97 eV (ST), utilizando as mesmas condições de síntese e o tetraisopropanalato IV de titânio, como precursor de titânio.

Espectros de fotoluminescência

Tanto para as amostras de BT quanto para as de ST (Figura 6), com o aumento da concentração de KOH existe uma diminuição da intensidade dos picos das emissões fotoluminescentes. Como o anatase tem emissão fotoluminescente intensa, na mesma região dos titanatos, quanto maior a concentração de mineralizador, menor a concentração de anatase e, portanto, menor a intensidade da emissão fotoluminescente, mostrando sua influência nos resultados obtidos. Todas as amostras exibem um espectro fotoluminescente com bandas largas, com comprimento de onda na região do visível 400 – 700 nm, centrado na região azul/verde. Os valores de energia do *gap*, mostrados na Tabela 2, são muito próximos para todas as amostras, o que justifica o ajuste da faixa de emissão fotoluminescente dentro da mesma região do espectro visível, como observado na Figura 6. As bandas largas mostradas nos espectros são características de um decaimento multifotônico para titanatos, ou seja, está diretamente relacionada aos diferentes caminhos percorridos pelo portador de carga, durante a recombinação do exciton (par elétron-buraco). De acordo com trabalhos da literatura, esta recombinação ocorre entre os portadores de cargas presentes na banda de valência do oxigênio e banda de condução do titânio.^{22,23}

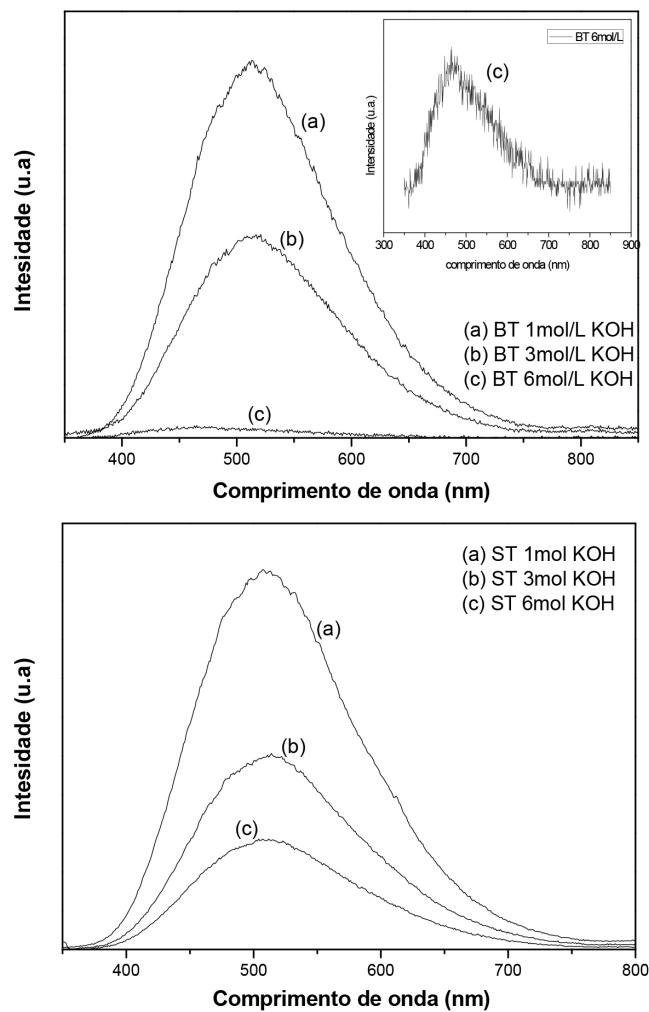


Figura 6. Espectros de Fotoluminescência das amostras BT e ST 1,3 e 6 mol L⁻¹ de KOH

CONCLUSÃO

Titanato de bário e titanato de estrôncio foram preparados, por MAH, utilizando um precursor de Ti diferente daqueles mostrados na literatura e com concentrações variadas do mineralizador KOH. Foi observado que o precursor de Ti (anatase-H₂O₂) foi efetivo no processo de síntese dos pós cerâmicos, mas o comportamento estrutural, óptico, morfológico e cristalinidade foi diferente para cada cátion e, também, influenciado pela concentração do mineralizador. Todas as amostras apresentam emissão fotoluminescente na região visível do espectro, com banda larga centrada na região verde-azul. A intensidade da emissão fotoluminescente das amostras diminui acompanhando a diminuição da fase residual anatase, de acordo com o aumento da molaridade do mineralizador KOH. As bandas largas de emissão fotoluminescente são características de um processo multifotonico e são localizadas na mesma região do espectro, de acordo com os valores próximos de energia do *band gap* de todas as amostras.

AGRADECIMENTOS

Ao Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais - CDMF/CEPID/FAPESP (2013/07296-2), ao CNPq e POSMAT/UNESP.

REFERÊNCIAS

1. Macedo, W. D.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, Brasil, 2015.
2. Dong, W.; Li, B.; Wang, X.; An, L.; Li, C.; Chen, B.; Wang, G.; Shi, Z.; *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3918.
3. Souza, A. E.; Teixeira, S. R.; Morilla-Santos, C.; Schreiner, W. H.; Lisboa Filho, P. N.; Longo, E.; *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7056.
4. Souza, A. E.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual Paulista, Bauru, Brasil, 2011.
5. Huang, K.; Yuan, L.; Feng, S.; *Inorg. Chem. Front* **2013**, *2*, 965.
6. Freitas, M. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil, 2005.
7. Prado, L. R.; Resende, N. S.; Silva, R. S.; Egues, S. M. S.; Salazar-Banda, G. R.; *Chem. Eng. Process.* **2016**, *103*, 12.
8. Willander, M.; Nur, O.; Israr, Q. M.; Abou Hamad, B. A.; El Desouky, G. F.; Salem, A. M.; Battisha, K. I.; *J. Cryst. Process Technol.* **2012**, *2*, 1.
9. Modeshia R. D.; Walton I. R.; *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4303.
10. Crosby, L.; Enterkin, J.; Rabuffetti, F.; Poepelmeier, K.; Marks, L.; *Surf. Sci.* **2015**, *632*, 122.
11. Özen, M.; Mertens, M.; Snijkers, F.; Coll, P.; *Ceram. Int.* **2016**, *42*, 10967.
12. Shih, S.-J.; Tzeng, W.-L.; *Powder Technol.* **2014**, *264*, 291.
13. Longo, V. M.; Cavalcante, L. S.; Costa, M. G. S.; Moreira, M. L.; Figueiredo, A. T.; Andrés, J.; Varela, J. A.; Longo, E.; *Theor. Chem. Acc.* **2009**, *124*, 385.
14. Moreira, M. L.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
15. Meerakker, J. E. A. M. van den; Metsemakers, J. P.; Giesbers, J. B.; *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, 256.
16. Shiratori, Y.; Pithan, C.; Dorseiffer, J.; Waser, R.; *J. Raman Spectrosc.* **2007**, *38*, 1288.
17. Shiratori, Y.; Pithan, C.; Dorseiffer, J.; Waser, R.; *J. Raman Spectrosc.* **2007**, *38*, 1300.
18. Wilson, J. G.; Matijasevich, S. A.; Mitchell, G. R. D.; Schulz, C. J.; Will, D. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *22*, 2016.
19. Kulak, A. N.; Iddon, P.; Li, Y.; Armes, S. P.; Cölfen, H.; Paris, O.; Wilson, R. M.; Meldrum, F. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3729.
20. Sun, D.; Zhang, J.; Ren, H.; Cui, Z.; Sun, D.; *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 12110.
21. Wood, D. L.; Tauc, J.; *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 3144.
22. Longo, V. M.; Figueiredo, A. T.; Lázaro, A.; Gurgel, M. F.; Costa, M. G. S.; Paiva-Santos, C. O.; Varela, J. A.; Longo, E.; Mastelaro, V. R.; Vicente, F. S.; Hernandes, A. C.; Franco, R. W. A.; *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 023515-1.
23. Moreira, M. L.; Mambrini, G. P.; Volanti, D. P.; Leite, E. R.; Orlandi, M. O.; Pizani, P. S.; Mastelaro, V. R.; Paiva-Santos, C. O.; Longo, E.; Varela, J. A.; *Chem. Mat.* **2008**, *20*, 5381.