

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“Influência dos íons Cu^{2+} nas propriedades ópticas dos pós de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$
preparados por métodos químicos”**

Tese de doutorado apresentada ao
PPGQ, como parte das exigências para a
obtenção do título de doutor(a) em Química Inorgânica.

Larissa Helena de Oliveira *

Orientador: Prof. Dr. José Arana Varela

Co-orientador: Prof. Dr. Miguel Ángel Ramirez Gil

***Bolsista CNPq**

São Carlos-SP

2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

O48ii

Oliveira, Larissa Helena de.
"Influência dos íons Cu^{2+} nas propriedades ópticas dos
pós de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ preparados por métodos químicos /
Larissa Helena de Oliveira. -- São Carlos : UFSCar, 2013.
101 f.

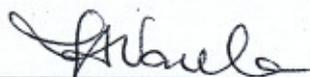
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2012.

1. Química inorgânica. 2. Fotoluminescência. 3.
Dopagem. 4. Cobre. 5. Titanatos. I. Título.

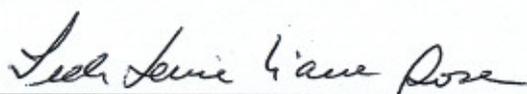
CDD: 546 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

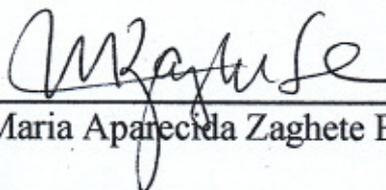
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de doutorado da candidata Larissa Helena de Oliveira, realizada em 29 de outubro de 2012:



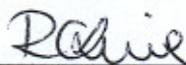
Prof. Dr. José Arana Varela



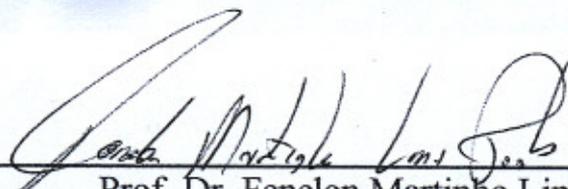
Profa. Dra. Ieda Lucia Viana Rosa



Profa. Dra. Maria Aparecida Zaghete Bertochi



Profa. Dra. Renata Cristina de Lima



Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes

"Tudo posso naquele que me fortalece"

Filipenses 4:13

A DEUS E Á TODA MINHA FAMÍLIA

Agradecimentos

Agradeço a Deus por todas as graças alcançadas e por sempre ter ajudado a atingir meus objetivos.

Ao Prof. Dr. José A. Varela pela orientação, pelos conselhos e pela confiança que depositou em mim.

Ao Prof. Dr. Miguel Ángel Ramírez Gil pelas discussões e principalmente por ter me ajudado na etapa inicial deste trabalho.

Aos Profs. Drs. Elson Longo, Prof(a). Dr(a). Ieda Lúcia Viana Rosa, Prof. Dr. Mário Cilense, do LIEC e também ao Prof. Dr. Máximo Siu Li e Prof. Dr. Valmor R. Mastelaro da IFSC-USP que contribuíram para que fosse possível a execução deste trabalho.

Aos Professores do Departamento de Química da UFSCar pelo conhecimento transmitido desde a graduação.

A toda minha família por acreditar que este trabalho fosse possível.

Aos meus amigos e colegas de Laboratório do LIEC-São Carlos e Araraquara por sempre estarem dispostos a ajudar. Obrigada pelas conversas, também pelo incentivo e apoio durante a realização deste trabalho.

A Rose, Dani, Pri, Mada, Rori e Ricas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

A CAPES pela bolsa concedida.

Ao CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

Abreviações

ABO₃ – Representação da estequiometria geral dos compostos.

FL – Fotoluminescência.

CaTiO₃– titanato de Cálcio

Cu- Cobre

Ca- Cálcio

Ti- Titânio

ϵ - permissividade dielétrica

$\tan(\delta)$ - tangente de perda dielétrica

MH – Método hidrotérmico assistido por micro-ondas

MPP – Método dos Precursores Poliméricos.

Band gap ou *gap* – Banda proibida situada entre a banda de valência e a banda de condução de um material semicondutor ou de um isolante.

AC – Ácido cítrico.

EG – Etilenoglicol

nm – 10⁻⁹ metros.

eV – elétron-volt.

UV-visível – Ultravioleta e visível.

DRX – Difração de raios X.

λ – Comprimento de onda.

Å – 10⁻¹⁰ metros.

ICSD – Inorganic Crystal Structure Database

GSAS – Software de análise das estruturas de materiais. "*General Structure Analysis System*".

FE-MEV – Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução.

E_g – Energia do *gap* óptica

Sumário

<i>Sumário</i>	v
<i>Lista de Figuras</i>	vii
<i>Lista de Tabelas</i>	x
<i>Resumo</i>	xi
<i>Abstract</i>	xii
1. Introdução	1
1.1. Materiais cerâmicos e estrutura perovskita.....	1
1.2. Titanato de Cálcio.....	3
1.3. Dopantes: íons Cu ²⁺	7
1.5. <i>Luminescência</i>	9
1.6. <i>Fotoluminescência no CaTiO₃</i>	13
1.7. <i>Métodos de preparação</i>	15
1.7.1. Método hidrotérmico assistido por micro-ondas.....	15
1.7.2. Método dos precursores poliméricos.....	19
2. Objetivos	23
2.1. Objetivo Principal.....	23
2.2. Objetivos específicos.....	23
3. Procedimento Experimental	24
3.1. Método hidrotérmico assistido por micro-ondas.....	24
3.2. Método dos Precursores Poliméricos.....	27
4. Caracterizações	32
4.1. Difractometria de Raio X(DRX).....	32
4.2. Método de Refinamento de Rietveld.....	32
4.3. Espectroscopia de micro-Raman.....	35
4.4. Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta–visível (UV-vis).....	35
4.5. Espectroscopia de fotoluminescência (FL).....	36
4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (FE-SEM).....	37

4.7. Método Volumétrico de Adsorção de Gases de Brunauer, Emmett e Teller (BET)	37
.....
5.1. Difratomia de raios X e Refinamento estrutural de Rietveld.....	38
5.2. Espectroscopia de micro-Raman (MR).....	51
5.3. Espectroscopia de absorção na região do UV-vis(UV-vis)	58
5.4. Espectroscopia de emissão de fotoluminescência(FL).....	64
6. <i>Conclusões</i>	82
7. <i>Referências</i>	84

Lista de Figuras

FIGURA 1.1. Célula unitária de uma perovskita do tipo ABO_3	1
FIGURA 1.2. Representação esquemática da célula unitária do $CaTiO_3$ ortorrômbico e grupo espacial Pbnm. Em destaque, são ilustrados os clusters distorcidos CaO_{12} e TiO_6	4
FIGURA 1.3. Representação esquemática do espectro eletromagnético.	9
FIGURA 1.4. Representação dos níveis de energia de um íon luminescente A durante os processos de excitação e emissão.	10
FIGURA 1.5. Representação esquemática dos principais modelos presentes na literatura: Modelo de Blasse, Modelo de Korzhik e Modelo de Leonelli.....	12
FIGURA 1.6. Representação esquemática do Modelo de Larga.....	13
FIGURA 1.7. Representação da estrutura dos clusters TiO_6 e TiO_5	14
FIGURA 1.8. (a) Aparelho de micro-ondas adaptado para síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, (b) interior da autoclave: susceptor de carvão de Silício (SiC), amostra e refratários, (c) direção e interação do fluxo de calor durante o aquecimento de um sistema em um sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas, (d) forno convencional comercial, (e) interior da câmara: resistências elétricas, amostra e refratários, (f) direção e interação do fluxo de calor durante o aquecimento de um sistema submetido a um aquecimento em forno convencional	17
FIGURA 1.9. Representação esquemática do sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas em destaque nano-ourios de CuO (a), nano-bastões de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (b) e nano-cubos de In_2O_3 (c).	19
FIGURA 1.10. Esquema das reações de esterificação e complexação no Método dos Precursores Poliméricos, AC = Ácido Cítrico, EG = Etilenoglicol.	21
FIGURA 3.1. Fluxograma da síntese dos pós de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ preparados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.	26
FIGURA 3.2. Fluxograma da síntese das soluções de citratos metálicos preparadas.	28

FIGURA 3.3. Representação esquemática da obtenção das resinas poliméricas de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$.	29
FIGURA 3.4. Fluxograma das etapas de calcinação utilizadas para a obtenção dos pós de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos	31
FIGURA 5.1. Difractogramas das amostras $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ preparadas pelos métodos MH(a) e MPP(b), respectivamente.	40
FIGURA 5.2. Resultados obtidos pelo método de refinamento estrutural de Rietveld para as amostras CTO (a), CCTO1(b), CCTO2 (c), CCTO4 (d) e CCTO10 (e).	42
FIGURA 5.3. Resultados obtidos pelo método de refinamento estrutural de Rietveld para as amostras CTOP (a), CCTO1P (b), CCTO2P (c), CCTO4P (d) e CCTO10P (e).	43
FIGURA 5.4. Valores dos parâmetros de rede (a, b e c) das amostras de $CaTiO_3$ obtidos pelo método de refinamento Rietveld em função do método de síntese empregado(a), parâmetros de rede (a, b, c) em função da concentração de cobre nos sistemas $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ ($0 < x < 0,10$) preparados pelo método MH(b) e pelo método MPP(c), valores do volume de célula unitária em função da concentração de Cu^{2+} nos sistemas $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ ($0 < x < 0,10$) em função do método de síntese empregado.	46
Figura 5.5. Representação esquemática da célula unitária da amostra de $CaTiO_3$.	48
FIGURA 5.6. Espectros micro-Raman dos pós de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ com $x = 0; 0,01; 0,02; 0,04$ e $0,10$ de Cu^{2+} preparados pelos métodos MH(a) e MPP(b), respectivamente.	53
FIGURA 5.7. Absorção de fótons em um semicondutor. (a) gap direto; (b) gap indireto.	58
FIGURA 5.8. Espectros de absorção na região do UV-vis dos pós CTO(a), CCTO1(b), CCTO2(c), CCTO4(d), e CCTO10(e) preparados pelo método MH.	60
FIGURA 5.9. Espectros de absorção na região do UV-vis dos pós CTOP(a), CCTO1P(b), CCTO2P(c), CCTO4P(d) e CCTO10P(e) preparados pelo método MPP.	61
FIGURA 5.10. Representação esquemática da correlação entre o valor do gap óptico (E_{gap}) e resposta fotoluminescente apresentada pelos materiais. Representação de defeitos rasos(a) e defeitos profundos(b).	63

Figura 5.11 Espectros de emissão das amostras CTO(a) e CTOP(b) preparadas pelos métodos MH e MPP, respectivamente.....	64
FIGURA 5.12. Espectros de emissão fotoluminescente das amostras CTO, CCTO1, CCTO2, CCTO4, CCTO10 preparadas pelo método MH.....	65
FIGURA 5.13.(a) Espectro de emissão fotoluminescente das amostras CTOP, CCTO1P, CCTO2P, CCTO4P e CCTO10P preparadas pelo método MPPe (b) banda de emissão fotoluminescente entre 350 e 700 nm, respectivamente.....	66
Figura 5.14. Áreas de cada componente calculadas a partir da deconvolução dos espectros das amostras CTO(a) e CTOP(b) analisadas.....	67
FIGURA 5.15. Áreas de cada componente calculadas a partir da deconvolução dos espectros das amostras CTO(a), CCTO1(b), CCTO2(c) e CCTO4(d) analisadas. ...	71
FIGURA 5.16. Áreas de cada componente calculadas a partir da deconvolução dos espectros das amostras CCTO1P(a), CCTO2P(b) e CCTO4P(c) analisadas	72
FIGURA 5.17. Micrografia dos pós CTO(a), CCTO1(b), CCTO2(c), CCTO4(d) e CCTO10(e) preparados pelo método MH.....	77
FIGURA 5.18. Representação esquemática do mecanismo de crescimento proposto para os pós $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ preparados pelo método MH.	78
FIGURA 5.19. micrografias dos pós CTOP(a), CCTO1P(b;c), CCTO2P(d;e), CCTO4P(f;g) e CCTO(h;i), respectivamente.....	80

Lista de Tabelas

TABELA 3.1 - Reagentes utilizados na síntese da resina de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$	24
TABELA 3.2 - Reagentes utilizados na síntese da resina de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$	27
TABELA 4.1. Resultados de parâmetro de rede (a, b e c), volume de célula unitária, $(V(\text{Å}^3))$ posições atômicas (x, y e z), obtidos pelo refinamento estrutural de Rietveld para os pós de $Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ preparados pelo método MH.....	44
TABELA 4.2. Resultados de parâmetro de rede (a, b e c), volume de célula unitária, $(V(\text{Å}^3))$ posições atômicas (x, y e z), obtidos pelo refinamento estrutural de Rietveld para os pós de $Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ preparados pelo método MPP.	45
TABELA 5.3. Posição dos modos Raman obtidos a partir dos espectros das amostras $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ com $x=0; 0,01; 0,02; 0,04$ e $0,10$ de Cu^{2+} preparados pelo método MH.	56
TABELA 5.4. Posição dos modos Raman obtidos a partir dos espectros das amostras $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ com $x=0; 0,01; 0,02; 0,04$ e $0,10$ de Cu^{2+} preparados pelo método MPP.....	57
TABELA 5.5. Área superficial das amostras de $(Ca_xCu_{1-x})TiO_3$ preparadas pelo método MH e MPP.	75

Resumo

Título: “*Influência dos íons Cu^{2+} nas propriedades ópticas dos pós de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ preparados por métodos químicos*”

Neste trabalho foi estudado a influência da dopagem do íon Cu^{2+} e dos métodos de síntese nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas dos pós de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ contendo $x= 0; 0,01; 0,02; 0,04$ e $0,10$ mol de Cu^{2+} . Este íon foi escolhido para substituir o sítio A do CaTiO_3 por ser um dopante que pode causar uma mudança na polarização ou densidade eletrônicas dos clusters CaO_{12} e TiO_6 na estrutura do titanato de cálcio, o que pode gerar defeitos e distorções no material influenciando suas propriedades ópticas. Os materiais estudados foram sintetizados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas (MH) e método dos precursores poliméricos (MPP). Os pós foram analisados estrutural e micro-estruturalmente pelas técnicas de difração de raios X (DRX), refinamento estrutural de Rietveld, espectroscopia de micro-Raman (MR), Método Volumétrico de Adsorção de Gases de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV). As propriedades ópticas foram analisadas por meio das técnicas de espectroscopia de absorção na região do UV-vis (UV-vis) e espectroscopia de fotoluminescência (FL). Os resultados de DRX refinamento de Rietveld indicaram que os pós cristalizam-se em uma estrutura ortorrômbica de CaTiO_3 e grupo espacial $Pbnm$. As análises de MR indicaram a presença de defeitos estruturais na estrutura cristalina o CaTiO_3 relacionadas à quebra de simetria dos clusters CaO_{12} e TiO_6 causada pela introdução do Cobre no sítio A da perovskita. Estes defeitos estruturais podem modificar a densidade de cargas ou polarização na estrutura cristalina do CaTiO_3 influenciando sua emissão fotoluminescente. Os sistemas apresentaram uma tendência a redução do valor do gap óptico (E_{gap}) destes materiais pode estar relacionada com a presença dos íons Cu^{2+} na estrutura cristalina CaTiO_3 . Os defeitos estruturais na rede cristalina a médio e curto alcance nos clusters $[\text{CaO}_{12}]/[\text{TiO}_6]$ são responsáveis pela emissão fotoluminescente dos pós preparados. A morfologia dos pós também é fortemente influenciada pelo método de síntese empregado. Os materiais preparados mostraram potencial aplicação em dispositivos ópticos.

Abstract

Title: “*Influence of Cu^{2+} ions in the optical properties of $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ powders synthesized by chemical soft methods*”

The influence of Cu^{2+} doping as well as the preparation methods on the structural, morphological and optical properties of $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ powders with ($x= 0; 0,01; 0,02; 0,04$ and $0,10$) of Cu^{2+} were studied in this work. The copper ions has been chose to replace the A site in the CaTiO_3 perovskite, by the fact that structural defects related to covalent character of Cu-O linkages are created in the CaTiO_3 crystalline structure. This effect is able to change the polarization or charge density of CaO_{12} and TiO_6 clusters in the matrix, influencing its optical properties. The studied systems were synthesized by the microwave assisted hydrothermal method (HM) and Polymeric precursor method (PPM). These powders were structurally and morphologically characterized by X-ray diffraction (XRD), Rietveld refinement, micro-Raman (MR) spectroscopy, volumetric gas adsorption of Brunauer, Emmett e Teller (BET) method and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). Finally, their optical properties were investigated by ultraviolet-visible (UV-vis) absorption and photoluminescence (PL) measurements. XRD patterns, Rietveld refinement indicated that these crystals present a perovskite-type CaTiO_3 orthorhombic structure and space group $Pbnm$. MR spectroscopy indicated the presence of strctural defects which are associated to the introduction of Cu^{2+} ions in the A site of the perovskite. The presence of structural defects which are able to modify the polarization and/or charge density into the lattice, influencing its optical properties. Moreover, the reduction in band gap (E_{gap}) observed for these systems is also related to them. The defects and distortions into lattice at medium- and short-range on the $[\text{CaO}_{12}]/[\text{TiO}_6]$ clusters promotes the structural order-disorder responsible for the intense PL properties of these systems. The powders morphology are also influenced by the experimental procedure employed in the systems preparation. These materials are promising candidates for future applications in optical devices.

1. Introdução

1.1. Materiais cerâmicos e estrutura perovskita

As cerâmicas compreendem todos os sólidos inorgânicos, não metálicos, não solúveis em água, produzidos ou consolidados por tratamento térmico e que apresentam contribuições iônicas e/ou covalentes em suas ligações químicas¹. Dentre os principais materiais cerâmicos podemos destacar aqueles que apresentam uma estrutura cristalina simples, porém de elevada importância denominada perovskita. As estruturas perovskitas incluem uma variedade de simetrias, englobando a célula cúbica, tetragonal e muitas outras que apresentam-se distorcidas².

A maioria das perovskitas são classificadas como compostos iônicos e apresenta uma estrutura cristalina de forma geral ABO_3 . O sítio A geralmente é ocupado por íons de metais alcalinos, metais alcalinos terrosos e terras raras, os quais ocupam as posições nos vértices do cubo com número de coordenação igual a 12. No entanto, íons de metais de transição, ocupam o sítio B, e estão em posições octaédricas no centro da célula unitária cristalina. Finalmente todos os oxigênios estão posicionados nas faces do cubo. A Figura 1.1 apresenta uma perovskita, em que as esferas azuis representam os cátions localizados no sítio A enquanto que as esferas cinzas, representam os átomos de oxigênio e por fim, a esfera preta, representa o cátion localizado no sítio B^{3,4}.

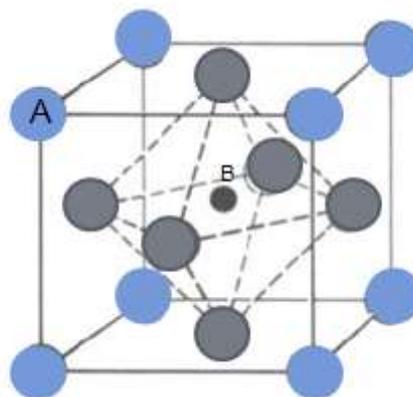


FIGURA 1.1. Célula unitária de uma perovskita do tipo ABO_3 .

Em geral, a estrutura perovskita é formada se o fator de tolerância, (t), estiver entre 0,8 – 1,0, o qual pode ser dado pela equação (1), abaixo:

$$t = \frac{(R_x + R_A)}{(\sqrt{2}R_x + R_B)} \quad (1)$$

Onde, R_x é o raio internuclear do ânion e R_A e R_B são os raios internucleares dos cátions localizados nos sítios A e B, respectivamente⁵.

Para que todos os átomos da estrutura perovskita de célula unitária centrada no sítio B (Fig. 1.1) estejam em contato entre si ($t = 1,0$), os raios internucleares dos cátions e ânions devem obedecer à seguinte relação:

$$(R_x + R_A) = \sqrt{2}(R_x + R_B) \quad (2)$$

Goldsmidt⁶ estabeleceu que a estrutura perovskita cúbica só é estável se o fator de tolerância estiver em um intervalo de $0,95 < t < 1,0$. Para valores de (t) menores do que esse intervalo tem-se uma estrutura distorcida, não sendo, portanto considerada ferroelétrica. Finalmente, para um fator de tolerância maior que a unidade, o sistema tende a ser ferroelétrico.

Perovskitas com fator de tolerância em torno de 0,7, principalmente as que contêm $MgTiO_3$ ou $FeTiO_3$ em sua constituição, apresentam empacotamento hexagonal denso levemente distorcido. Esse tipo de empacotamento, considerado perovskita distorcida ou colapsada, deriva da estrutura ideal por rotação do poliedro, e também é encontrado quando (t) apresenta valor muito maior que a unidade. Assim, o fator de tolerância serve como guia da adaptação cristalográfica dos íons na estrutura do tipo perovskita, em determinadas condições de pressão e temperatura. Entretanto, não é indicador do grupo espacial de determinada perovskita, uma vez que outros fatores como grau de covalência, interações metal-metal, efeito Jahn-Teller e efeitos de par ordenado são também responsáveis pela organização dos íons na estrutura.

As propriedades físico-químicas desta classe de materiais estão relacionadas tanto aos átomos que ocupam o sítio A quanto os que ocupam sítio B, bem como a distorções na rede cristalina. A família das perovskitas inclui os titanatos, zirconatos e niobatos ($A = Ba, Ca, Sr$ e Pb e $B = Ti$ ou Zr) os quais, por possuírem uma elevada constante dielétrica, podem ser empregados em diversas áreas de aplicação de tecnologia eletrônica e apresentam potencial aplicação em capacitores, memórias não-voláteis e sensores^{7,8}.

1.2. Titanato de Cálcio

O titanato de cálcio (CaTiO_3) é um óxido cerâmico química e termicamente estável, muito estudado devido às suas propriedades dielétricas e fotoluminescentes^{9,10}. Ele apresenta um fator de tolerância $t = 0,970$ e possui uma estrutura ortorrômbica e grupo espacial $Pbnm$ ($a = 5,3796 \text{ \AA}$, $b = 5,4423 \text{ \AA}$, $c = 7,6401 \text{ \AA}$) que permanece estável entre 23 e 1100°C . Outro tipo de estrutura ortorrômbica e grupo espacial $CmCm$ é observada entre 1100°C e 1227°C . A 1227°C foi verificada uma transição de fase de ortorrômbica para tetragonal $I4/mcm$ e acima desta temperatura de tetragonal para cúbica e grupo espacial $Pm3m$ ¹¹.

Na sua estrutura cristalina e grupo espacial $Pbnm$, apresentada na Figura 1.2, o cátion metálico titânio é coordenado por seis átomos oxigênios originando os clusters octaédricos TiO_6 . Os clusters octaédricos estão interconectados na estrutura cristalina aos clusters CaO_{12} . Os clusters TiO_6 adjacentes estão deslocados do centro simétrico apresentando ângulos $\text{TiO}_6 - \alpha - \text{TiO}_6$ de aproximadamente 157 e 203° ¹². A notação que descreve a inclinação do octaedro foi proposta por Glazer *et al.*¹³, e o sistema é descrito em termos da rotação do poliedro BX_6 sobre qualquer um dos três eixos cartesianos ortogonais, os quais coincidem com os eixos cristalográficos na célula unitária. No caso geral, de ângulos de rotação diferentes sobre os eixos x , y e z , o esquema de rotação é especificado como graus a , b e c , com o sentido de rotação nas sucessivas camadas de octaedros perpendiculares ao eixo de rotação, dado como sobrescrito.

No CaTiO_3 a notação de Glazer é $a^-b^+a^-$, no qual o sobrescrito positivo indica que a rotação dos octaedros acontece na mesma direção (no plano), enquanto que o sobrescrito negativo indica que a rotação acontece em direções opostas (fora do plano). A estrutura distorcida origina uma polarização ou diferença de densidade de cargas proveniente dos clusters TiO_6 na estrutura que pode influenciar suas propriedades ópticas e elétricas^{14,15,16}.

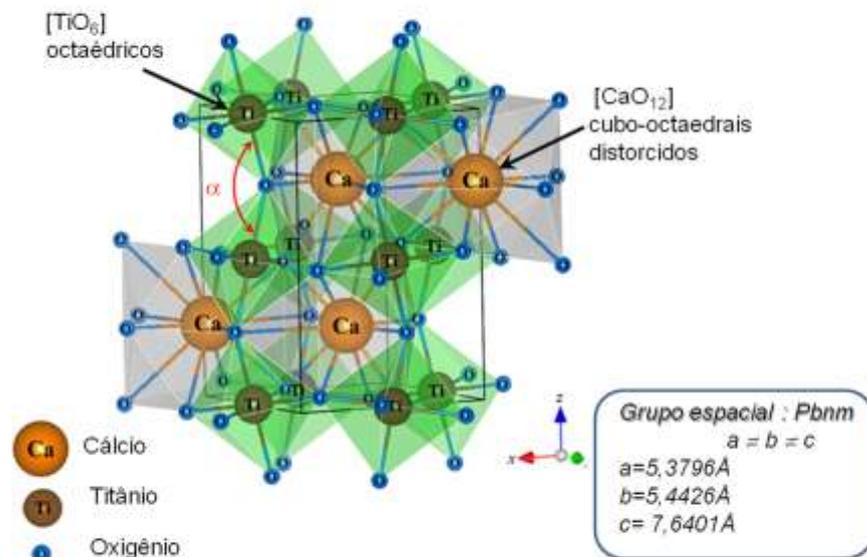


FIGURA 1.2. Representação esquemática da célula unitária do CaTiO₃ ortorrômbico e grupo espacial *Pbnm*. Em destaque, são ilustrados os clusters distorcidos CaO₁₂ e TiO₆.

O CaTiO₃ de estrutura ortorrômbica (*Pbnm*) possui uma permissividade dielétrica de aproximadamente 180 a temperatura ambiente, que varia com a temperatura. Ele é um bom candidato a aplicação em dispositivos dielétricos que atuam na frequência das micro-ondas, por apresentar uma alta constante dielétrica e também um alto fator de dissipação ($Q_u = 8000$ em 1,5 GHz). Além disso, pode ser amplamente aplicado nesta área principalmente quando em solução sólida com o Sr(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (SMN) ($Q_u = 20000$ em 1,5 GHz) ou MgTiO₃ ($Q_u = 8000$ em 7,5 GHz). As soluções sólidas à base de CaTiO₃, como CaTiO₃-LaAlO₃, também são muito estudadas para a aplicação de capacitores de alta performance^{17,18,19}.

O CaTiO₃ tem um comportamento de semicondutor do tipo p e sua condutividade pode ser modificada pela atmosfera e pressão parciais utilizadas²⁰. Além disso, a adição de dopantes neste material pode melhorar, por exemplo, a sua condutividade elétrica, principalmente quando substituem parcialmente os átomos de Ca²⁺ ou Ti⁴⁺²¹. A substituição do Ca²⁺ por La³⁺ aumenta a sua condutividade devido à presença de elétrons livres na banda de condução. A mudança na condutividade elétrica pode ser também afetada pela adsorção de gases na superfície do material

como também pode ser influenciada por tamanho de grãos, geometria e conectividade entre as partículas. Quando dopado, o CaTiO_3 pode ser amplamente aplicado na área de sensores de gás de materiais semicondutores para a detecção e/ou monitoramento de gases inflamáveis ou tóxicos^{22,23,24,25}.

Outros dopantes como o V_2O_5 , B_2O_3 , Bi_2O_3 e o CuO , foram utilizados para dopar a matriz de titanato de cálcio pois reduzem temperatura de sinterização e também aumentam a densidade da amostra sintetizada^{26,27,28,29,30}. Dentre estes dopantes, o CuO é um dos mais utilizados para promover a densificação via fase líquida. Em sistemas como ZnNb_2O_6 a temperatura de sinterização é reduzida de 1150 para 900°C com a adição de apenas 1% CuO .

Nos últimos anos, as propriedades dielétricas das cerâmicas de CaTiO_3 dopadas com CuO também foram investigadas para a possível aplicação em dispositivos eletrônicos reprodutíveis, devido a pequenas quantidades de Cu^{2+} adicionadas, como 2 e 10% molar, aumentar a constante dielétrica do CaTiO_3 em até 40 vezes. Apesar destas amostras apresentarem uma permissividade menor que a perovskita cúbica $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ϵ entre 478 e 300000), as composições contendo maiores concentrações de Cu^{2+} (acima de 40% molar) apresentam um valor de perda dielétrica ($\tan \delta$) de aproximadamente 0,05 a 1kHz, mais baixo que os valores encontrados para o $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ na mesma faixa de frequência.

Na literatura também há trabalhos publicados sobre as propriedades elétricas, estruturais e ópticas^{31,32,33,34} de materiais cerâmicos CaTiO_3 dopados, tais como: $(\text{Ca,Pb})\text{TiO}_3$, $(\text{Ca,Y})\text{TiO}_3$, $(\text{Ca,Nd})\text{TiO}_3$, $(\text{Ca,Sr})\text{TiO}_3$, $(\text{Ca,Fe})\text{TiO}_3$.

Além das propriedades dielétricas foi verificado que os titanatos, como $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ ³⁵, $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ³⁶, SrTiO_3 ³⁷, MgTiO_3 ³⁸ exibem uma emissão fotoluminescente na região do visível do espectro eletromagnético. O CaTiO_3 apresenta uma emissão fotoluminescente na região azul do espectro eletromagnético e também é conhecido por ser uma matriz que pode facilmente ser dopada com íons de Terras Raras, o que permite a sua utilização em dispositivos ópticos de alta resolução. Recentemente, íons de terras raras como Eu^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} , Nd^{3+} tem sido bastante empregados na substituição do sítio A (Ca^{2+} íons) na matriz do CaTiO_3 ^{12,39,40,41,42}. Mazzo *et al.*⁴³, estudou as propriedades fotoluminescente de pós de $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Os resultados mostraram a presença de uma intensa emissão fotoluminescente em 613 nm que é relacionada às transições $f-f$

características do íon Eu^{3+} . Neste trabalho, a correlação entre propriedade e concentração de íons Eu^{3+} foi muito importante para a compreensão da natureza dos modificadores de rede do CaTiO_3 assim como a sua influência na resposta fotoluminescente apresentada pelo material.

O aparecimento de uma resposta fotoluminescente possibilita a compreensão a respeito dos níveis energéticos, formação de defeitos e estados de superfície, as quais estão intrinsecamente relacionadas com a sua propriedade óptica^{44,45}. Sendo assim, no presente trabalho pretende-se correlacionar o método de síntese empregado na obtenção do CaTiO_3 , bem como a influência do dopante utilizado, com suas propriedades ópticas.

1.3 Dopantes: íons Cu^{2+}

O elemento químico Cobre de símbolo Cu e número atômico 29 é classificado como metal de transição pertencente ao grupo 11 (1B) na Tabela periódica. Este elemento tem um orbital s externo, além de um nível d completo. A sua estrutura cristalina é de empacotamento cúbico compacto, é um material condutor e tende a ser pouco reativo. Por ter o nível 3d contendo 10 elétrons, estes estarão fracamente blindados ao núcleo, fazendo com que o seu tamanho seja reduzido e, conseqüentemente, sua energia de ionização seja bem maior. Sendo assim, seus compostos serão covalentes⁴⁶.

Assim como o Zinco e o Chumbo, o Cobre desempenha um importante papel na sociedade, sendo que ao longo do tempo foram encontradas diversas aplicações para estes elementos químicos que contribuíram com o desenvolvimento de novas tecnologias. As numerosas ligas de Cu são utilizadas na maioria das indústrias, em consequência da sua variedade de aplicações e as mais conhecidas são: o latão (ligas de zinco e cobre) que é uma das principais ligas de Cu que são trabalhadas e facilmente moldadas em forma de barras, perfilados e laminados, os bronzes (ligas Cobre e Estanho), os quais apresentam uma boa qualidade de fundição associadas a suas propriedades mecânicas de atrito, podendo ser utilizada em peças mecânicas e fundições. Os cuproalumínios bem como as cuproníqueis também são muito utilizadas pois resistem bem a oxidação e a certos agentes corrosivos⁴⁷.

O Cobre apresenta-se em compostos estáveis de valência +1 e +2. O CuO é um importante semiconductor do tipo p com um gap óptico de 1,2 eV e tem sido extensivamente estudado devido a suas diversas aplicações em catálise, sensores de gases, baterias, materiais supercondutores e dispositivos ópticos^{48,49,50,51}.

O íon Cu^{2+} , quando presente em alguns materiais, é um dopante que pode influenciar tanto no valor de constante dielétrica quanto na sua microestrutura, modificando assim as barreiras de potencial no material, principalmente quando segregado no contorno de grão^{52,53,54}. Os íons Cu^{2+} também podem dopar óxidos de metais de transição com estrutura perovskita, como as magnetitas, particularmente

as $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ e compostos derivados. A proximidade dos raios iônicos do Mn(0,645Å) e do Cu (0,73Å) possibilita a ocupação do sítio do Mn^{2+} por Cu^{2+} na estrutura cristalina da magnetita. Este efeito de substituição mostra-se estável em magnetitas com concentração de Cu^{2+} até 60% em massa. Além disso, a substituição de Mn por íon bivalente aumenta a quantidade de Mn^{4+} para que a neutralidade do sistema seja mantida, influenciando diretamente em suas propriedades estruturais e magnéticas⁵⁵. Hsiang, et.al.⁵⁶, estudando as propriedades elétricas de ferritas de Zinco co-dopadas com Cu^{2+} e Ti^{4+} , verificou que a presença destes dopantes na estrutura cristalina das ferritas pode gerar defeitos estruturais (vacâncias de oxigênio e ferro) em decorrência da ocupação dos sítios octaédricos por estes cátions. A quantidade de vacâncias de oxigênio é diretamente relacionada com a ocupação dos sítios de Fe pelos átomos de Cu. Além disso, a adição destes dopantes pode aumentar o grau de densificação dos corpos cerâmicos obtidos. O aumento na densificação provocou um aumento da resistividade do material para os sistemas com $0 < x < 0,05$. Acima de $x > 0,1$ foram observadas fases ricas em Cu e Zn no contorno de grão, o que resultou em uma diminuição da resistividade. Os valores de permissividade estão em torno de 60 e 10, e o seu valor varia com a frequência e com a presença destas fases no contorno de grão.

O íon Cu^{2+} foi escolhido para substituir o sítio A do CaTiO_3 por ser um dopante que pode causar uma mudança na polarização ou densidade eletrônicas dos clusters CaO_{12} e TiO_6 na estrutura do CaTiO_3 , o que pode gerar defeitos e distorções no material influenciando suas propriedades ópticas. O íon Cu^{2+} pode também substituir o Ti^{4+} no sítio B, resultando também em mudanças nos parâmetros de rede e volume de célula unitária. Zhang *et al.*⁵⁷, estudou a síntese e propriedades fotocatalíticas de amostras de CaTiO_3 e dopadas $\text{CaTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ preparadas pelo método sol-gel. Os estudos teóricos e experimentais mostraram uma melhora da atividade fotocatalítica da quebra da molécula de água, utilizando luz visível e ultravioleta.

O estudo das propriedades ópticas do CaTiO_3 dopado com Cu^{2+} tem sido pouco exploradas pela literatura, que será o principal objetivo do trabalho a ser desenvolvido neste projeto.

1.5. Luminescência

Um material luminescente é aquele que converte certos tipos de energia em radiação eletromagnética além da radiação térmica. Esta radiação é emitida principalmente na região do visível do espectro eletromagnético (Figura 1.3), mas também podem ser observadas em outras regiões espectrais como do ultravioleta e do infravermelho⁵⁸.

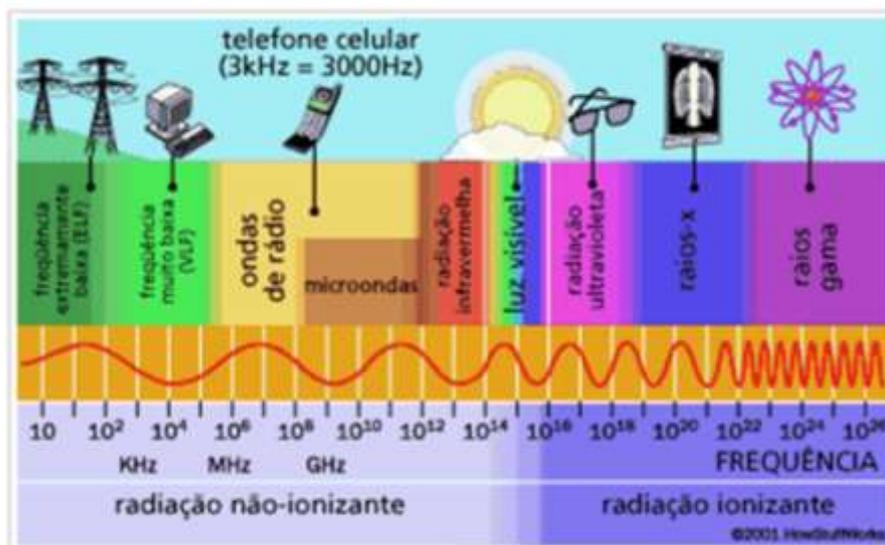


FIGURA 1.3. Representação esquemática do espectro eletromagnético⁵⁹.

O diagrama de energia na Figura 1.4 representa os níveis de energia de um íon durante o processo de emissão e de excitação, em que a radiação de excitação é absorvida pelo íon ativador A, levando-o ao estado excitado(E_7). Ao retornar para o estado fundamental(E_0) este emite radiação eletromagnética (processo radiativo). No entanto, existe um processo competidor (processo não-radiativo), no qual a energia é perdida na forma de vibrações⁸².

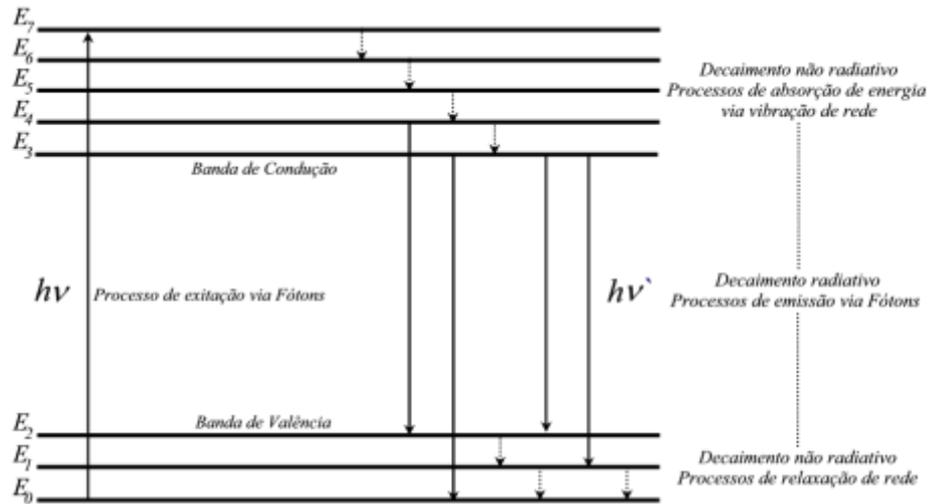


FIGURA 1.4. Representação dos níveis de energia de um íon luminescente A durante os processos de excitação e emissão.

Há vários tipos de luminescência, dependendo da energia utilizada durante a excitação. A eletroluminescência consiste no processo em que a energia é proveniente de tensões elétricas, ao passo que na termoluminescência a energia é estimulada por aquecimento. Na quimiluminescência e bioluminescência, a energia é proveniente de reações químicas e de mecanismos biológicos, respectivamente. Na catodoluminescência, a energia é proveniente de feixes de elétrons de elevada energia ou de raios catódicos. Enquanto que na fotoluminescência, o processo de excitação ocorre por meio de fótons cujos comprimentos de onda estão localizados na região do visível e ultravioleta do espectro eletromagnético.

A luminescência é dividida em dois fenômenos com relação à natureza do estado fundamental e excitado, que podem ser distinguidos pelo tempo decorrido entre a excitação e emissão.

A *Fluorescência* é a emissão da luz que resulta do retorno de um orbital de maior energia para um orbital de menor energia de mesma multiplicidade ($\Delta S=0$). A emissão se dá em um tempo muito curto após a excitação ($<10^{-8}$ s). O nome fluorescência vem do mineral fluorita, o fluoreto de cálcio que emite luz violeta quando irradiado por radiação ultravioleta. O termo *Fosforescência* vem do nome do elemento fósforo sendo a emissão que resulta da transição entre estados de diferentes multiplicidades ($\Delta S \neq 0$). Neste caso o material permanece luminescendo por um tempo apreciável ($>10^{-6}$ s) após ter sido cessado o estímulo externo. Podem

ocorrer situações intermediárias, pois muitas vezes os estados não são formados de uma única multiplicidade, como é o caso das Terras Raras⁶⁰.

Dentre os diversos tipos de luminescência, a fotoluminescência (FL) vem se destacando desde os primeiros estudos realizados por Caham⁶¹, em que se observou uma emissão fotoluminescente na região do visível em uma amostra de Silício poroso. Assim, houve um aumento nas pesquisas nesta área pelos materiais que exibem esta propriedade, devido a diversas aplicações tecnológicas a eles associadas, principalmente em lasers, componentes de sistemas ópticos-eletrônicos, sensores de radiação UV, LEDs, materiais cintilantes e, mais recentemente, em lasers na região do azul para a concepção de uma nova geração de DVDs.

Em 2000, Pizani *et al.*⁶², publicou o primeiro trabalho a respeito da emissão em titanatos à temperatura ambiente. Os materiais estudados apresentaram uma banda larga de absorção, característica de um processo multifotônico, em que diferentes processos de relaxação estão relacionados com a emissão fotoluminescente. Após este trabalho, a propriedade FL também foi observada em outros materiais como, zirconatos-titanatos⁶³, tungstatos^{64,65} e molibdatos⁶⁶ entre outros. As propriedades ópticas nestes sistemas foram relacionadas às interações complexas entre a estrutura hospedeira, dopantes, defeitos intrínsecos e interfaces.

Vários autores propuseram modelos a fim de se explicar a origem destas propriedades nos materiais. O modelo proposto por Blasse e Grabmaier⁸² baseia-se na transferência de carga da BV para a BC. De acordo com o modelo de Korzhik *et al.*⁶⁷, existem estados localizados acima da BV e abaixo da BC devido a defeitos locais, por exemplo, vacâncias de oxigênio ($V_o^Z = V_o^x + V_o^\bullet + V_o^{\bullet\bullet}$), em que V_o^x representa vacâncias de oxigênio neutras, vacâncias de oxigênio mono-ionizadas V_o^\bullet e vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas $V_o^{\bullet\bullet}$. O modelo de Leonelli e Brebner⁶⁸ é uma adaptação do modelo de Korzhik, em que os autores inseriram o processo de polarização eletrônica nesse sistema. Uma representação esquemática dos modelos descritos pode ser visualizada na Figura 1.5.

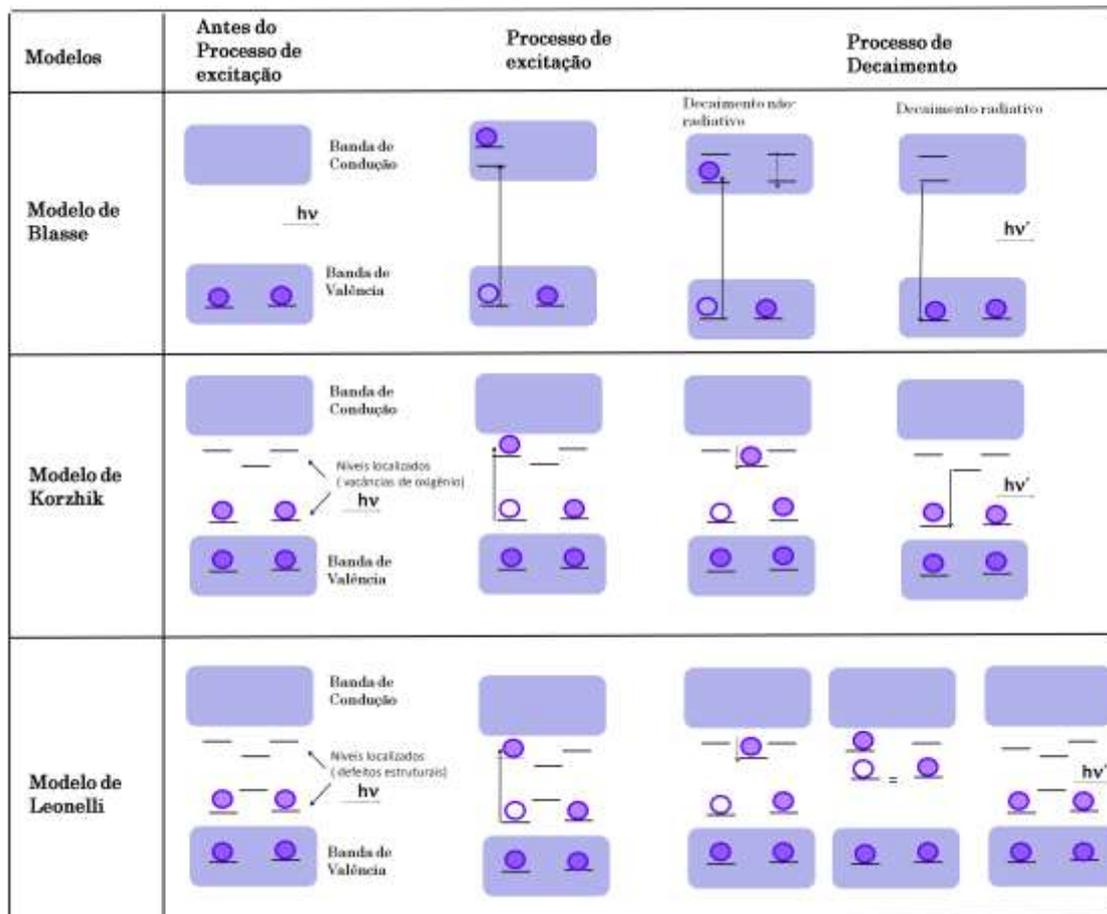


FIGURA 1.5. Representação esquemática dos principais modelos presentes na literatura: Modelo de Blasse, Modelo de Korzhik e Modelo de Leonelli.

Outro modelo proposto em vários trabalhos é o Modelo de Banda Larga⁶⁹. Este modelo leva-se em consideração a estrutura antes da excitação (Fig.1.6(a)) com a presença de níveis intermediários de energia entre a BC e a BV, devido à ocorrência de defeitos estruturais no material. No processo de excitação (Fig.1.6(b)), os elétrons ocupam os níveis próximos à BV e são excitados para níveis abaixo da BC. A volta desses elétrons ao nível inicial de energia ocorre com a emissão FL (Fig. 1.6.(c)).

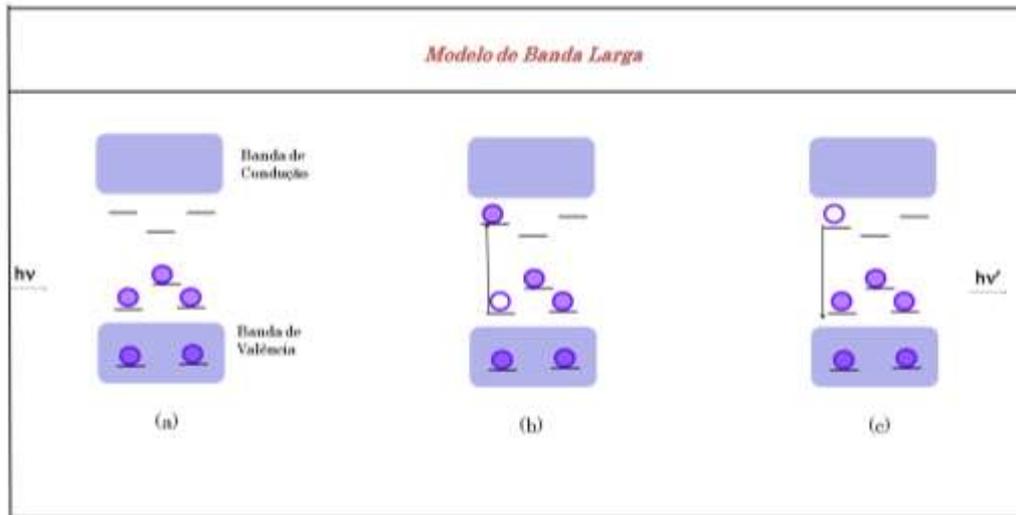


FIGURA 1.6. Representação esquemática do Modelo de Larga.

1.6. Fotoluminescência no CaTiO_3

Os trabalhos existentes na literatura reportam que os titanatos apresentam uma banda larga de emissão à temperatura ambiente na região do visível do espectro eletromagnético. A fotoluminescência nestes materiais de acordo com o Modelo de Banda Larga, se dá por meio da recombinação radiativa do par elétron-buraco nos níveis energéticos existentes entre a BV e a BC e que está associada à presença de imperfeições ou defeitos na rede cristalina.

Orhan *et al.*⁷⁰ propuseram duas condições para a existência deste fenômeno em titanatos (i) o material deve conter ao menos dois tipos diferentes de clusters carregados criando uma polarização na estrutura e (ii) apresentar níveis energéticos localizados na região do gap óptico como decorrência de defeitos estruturais (vacâncias de oxigênio ou distorções).

Por meio da técnica de espectroscopia de absorção de raios X, na estrutura no CaTiO_3 foram encontradas dois tipos de coordenação para o formador de rede (Ti), o cluster $[\text{TiO}_5 \text{V}_\text{O}^Z]$ com estrutura de bipiramidal e o cluster $[\text{TiO}_6]$ com estrutura octaédrica (Fig. 1.7), que estariam distribuídos aleatoriamente na matriz. Os clusters $[\text{TiO}_5 \text{V}_\text{O}^Z]$ estariam associados às vacâncias de oxigênio ($\text{V}_\text{O}^Z = \text{V}_\text{O}^x, \text{V}_\text{O}^\bullet$ e V_O^{**}), em que as espécies V_O^{**} são as que participariam do mecanismo de condução⁷¹.

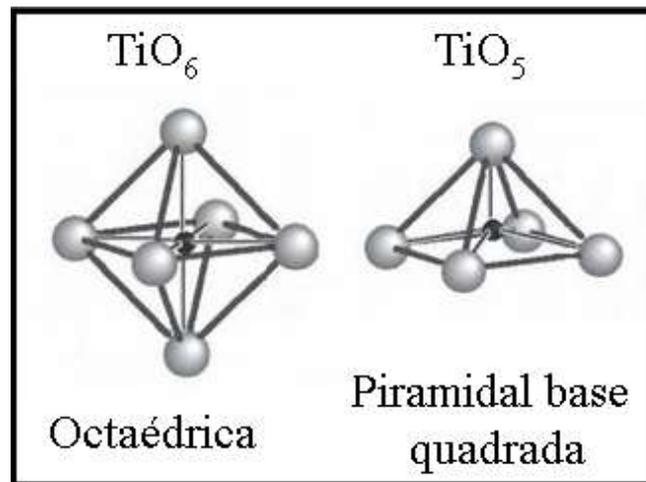


FIGURA 1.7. Representação da estrutura dos clusters TiO_6 e TiO_5 .

Lazaro et al.⁷² propuseram que a emissão fotoluminescente no $CaTiO_3$ é afetada não somente por defeitos estruturais no formador de rede e interações entre os clusters complexos TiO_5 V_O^Z $-TiO_6$ na estrutura, mas também pela presença de clusters CaO_{11} V_O^Z e CaO_{12} .

A presença dos clusters complexos na estrutura do $CaTiO_3$ depende da natureza dos modificadores e formadores de rede, diferentes tratamentos térmicos utilizados, por exemplo, forno convencional ou forno micro-ondas, temperatura e tempo de tratamento térmico utilizados na obtenção dos materiais^{15,35,73,74}. Além disso, as espécies TiO_5 V_O^Z e CaO_{11} V_O^Z são as doadoras de elétrons e as espécies TiO_6 e CaO_{12} são espéciesceptoras destes elétrons. No sistema, estas espécies constituem os pares elétron-buraco, portanto, a emissão fotoluminescente é decorrente da transferência de carga entre eles na estrutura.

Para pós de $CaTiO_3$ obtidos pelo método de hidrotérmico assistido por micro-ondas, Moreira *et.al.*¹⁶ observou que os ângulos(α) entre as ligações Ti-O-Ti sofrem variações dependendo do tempo de síntese utilizado. Ferri *et al.*³⁵ também observou um comportamento semelhante na estrutura de pós de $MgTiO_3$ preparados pelo Método dos precursores poliméricos. Em ambos os sistemas, a polarização ou densidade eletrônica causado pelo deslocamento de $TiO_6 - TiO_6$ adjacentes do centro simétrico, pode promover uma transferência de carga entre os diferentes clusters presentes na estrutura cristalina, influenciando suas propriedades ópticas.

1.7. Métodos de preparação

O desempenho de materiais cerâmicos é determinado pela microestrutura, natureza e característica do pó após o tratamento térmico de sinterização. De acordo com a literatura o CaTiO_3 pode ser preparado por diferentes técnicas de preparação, entre elas a reação do estado sólido, sol-gel, co-precipitação, síntese hidrotérmica, entre outros^{75,76,77,78,79}. Dentre eles, o processo de aquecimento por irradiação da micro-ondas, tem se mostrado uma eficiente rota de síntese devido a sua rápida cinética de reação, que acelera o processo de cristalização por meio do aumento da taxa de nucleação.

Assim, neste trabalho um dos métodos utilizados para sintetizar os pós $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ foi o Método Hidrotérmico assistido por micro-ondas. Além disso, o método hidrotérmico por micro-ondas (MH) apresenta algumas vantagens como a formação de materiais com diferentes morfologias na escala micro e nano, rápido aquecimento, baixa temperatura de síntese, tempo reduzido de processamento e baixo custo^{80,81,82}. Um outro método que será utilizado neste trabalho será o método dos precursores poliméricos, o qual vem também se destacando por partir do princípio da imobilização de cátions metálicos em uma resina polimérica. Com isso, é possível a eficiente obtenção de vários óxidos complexos com múltipla composição catiônica em um baixo custo^{83,84,85,86}.

1.7.1. Método hidrotérmico assistido por micro-ondas

O método hidrotérmico é caracterizado pela formação de pós altamente cristalinos sob controle da temperatura e pressão. Recentemente, a tecnologia das micro-ondas foi associada ao processo hidrotérmico como fonte de aquecimento, permitindo a formação de materiais com diferentes morfologias, em baixas temperaturas e em curtos períodos de processamento^{80,81,82}.

As micro-ondas são radiações eletromagnéticas, na faixa de 300 a 300000 MHz e que corresponde a comprimentos de onda de 1mm a 1m. A região de micro-ondas situa-se entre a região do infravermelho e ondas de rádio do espectro eletromagnético conforme ilustrado na Figura 1.3 da seção anterior.

No sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas a energia elétrica é transformada em micro-ondas por meio de um magnetron e a frequência gerada é de 2,45 GHz, geralmente utilizada em forno micro-ondas domésticos^{87,88}.

No aquecimento por micro-ondas quando há a irradiação da amostra com micro-ondas, os dipolos permanentes ou induzidos das moléculas, íons ou átomos no sistema reacional são alinhadas com a aplicação do campo elétrico externo. Como a radiação eletromagnética produz um campo oscilante, em cada inversão de direção, os dipolos tentam se reorientar com o campo. Para cada tipo de polarização, um tempo mínimo de reorientação é necessário, o qual depende da facilidade com que os dipolos específicos são capazes de se alinhar⁸⁹. O alinhamento dos dipolos magnéticos do solvente e dos reagentes pode promover um aumento das colisões efetivas entre as partículas, de modo que o conjunto é aquecido por meio destas colisões geradas^{90,91}.

A eficiência de um material de converter energia eletromagnética em calor a uma dada frequência e temperatura é calculada conforme a equação (3) abaixo:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (3)$$

O fator de perda dielétrica (ε'') mede a eficiência da conversão de energia eletromagnética em calor. A constante (ε') quantifica a capacidade do material em armazenar energia eletromagnética. Já $\tan \delta$, também chamada de fator de dissipação, significa a habilidade de uma amostra converter radiação eletromagnética em calor. Assim, quanto maior for este valor, mais tempo os dipolos demoram para se reorientar com o campo elétrico das micro-ondas provocando um rápido aquecimento do sistema.

O que diferencia o aquecimento do sistema por meio das micro-ondas do método convencional é a forma como se dá o fluxo de calor durante este processo.

No aquecimento por micro-ondas (Fig.1.8(a)) a radiação permite uma inversão do fluxo de calor tal que o material é aquecido volumetricamente, ou seja, ocorre em grande parte no interior do material que na superfície. Este efeito, resulta na possibilidade de aplicação de altas taxas de aquecimento (Fig.1.8(c)). Durante a síntese, com o aumento da colisão inter-partícula pode ocorrer a fusão efetiva destas partículas no ponto de colisão, resultando no crescimento de partículas em

direções energeticamente favoráveis⁹². Portanto, este método pode favorecer a formação de materiais com diferentes tipos de morfologia.

No aquecimento convencional (Fig.1.8(d)), a transferência de calor da solução para o material é conduzido por meio de lentas taxas de aquecimento (Fig.1.8(e)). O calor é transportado das paredes do forno para a amostra e a temperatura aumenta vagarosamente até que o equilíbrio do sistema seja alcançado. Neste caso, o processo de aquecimento começa da superfície para o interior do material (Fig.1.8(f)).

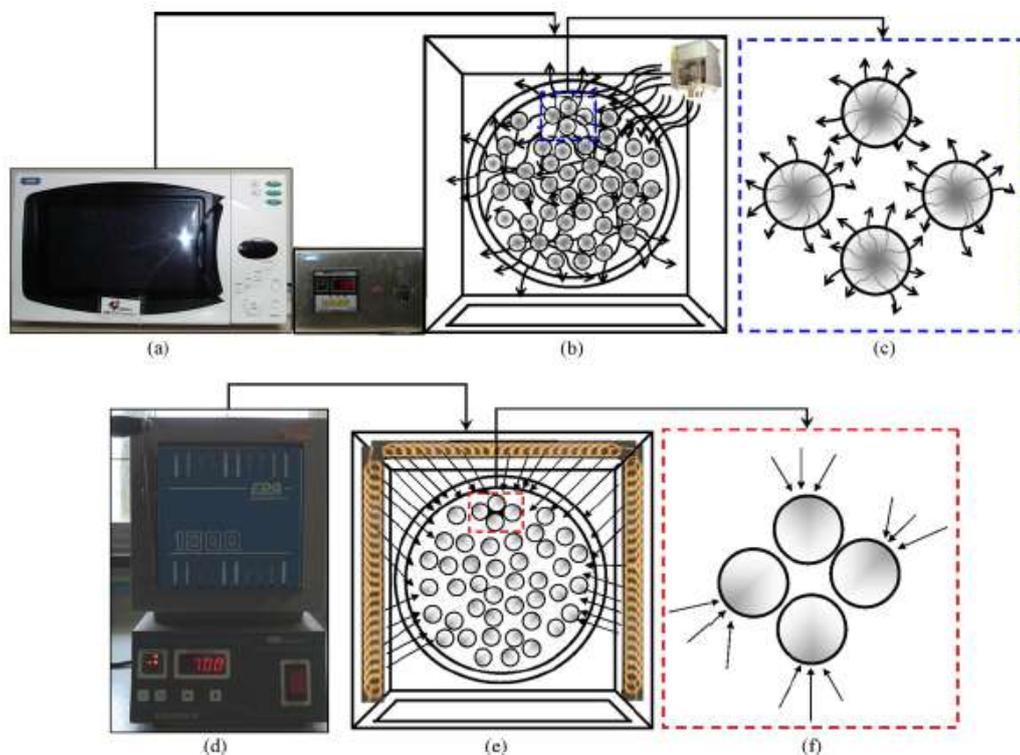


FIGURA 1.8. (a) Aparelho de micro-ondas adaptado para síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, (b) interior da autoclave: susceptor de carbeto de Silício (SiC), amostra e refratários, (c) direção e interação do fluxo de calor durante o aquecimento de um sistema em um sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas, (d) forno convencional comercial, (e) interior da câmara: resistências elétricas, amostra e refratários, (f) direção e interação do fluxo de calor durante o aquecimento de um sistema submetido a um aquecimento em forno convencional⁹³.

Modificações físico-químicas no sistema durante o processo assistido por micro-ondas podem afetar as propriedades dielétricas do meio reacional, podem dificultar o controle da geração de calor e, conseqüentemente, a formação da fase e microestrutura do material desejado. Portanto, para processar materiais por técnicas de síntese assistidas por micro-ondas é necessário levar em consideração alguns fatores como, por exemplo, a propriedade do campo eletromagnético, a composição química do sistema, e a interação física das espécies reacionais com as micro-ondas.

Na síntese por micro-ondas também é muito comum a utilização de agentes complexantes, que são capazes de modificar os primeiros núcleos formados, resultando na formação de sítios ativos na superfície, conseqüentemente, influenciando na morfologia das partículas formadas. O mecanismo de crescimento é governado por um processo de agregação de vários cristais com a mesma orientação cristalográfica⁹⁴. Moura *et. al.*⁹⁵ sintetizou partículas de ZnO com morfologia de nano-flores contendo nano-fios de ZnO que variam de 30–50 nm, na presença do surfactante catiônico brometo de cetil-trimetil amônio (CTAB). Após 120 minutos de processamento e na presença do CTAB, as espécies em solução são os ânions $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ e os cátions CTA^+ . O CTAB inibe ou reduz a interação eletrostática entre os íons em solução, controlando a difusão destes íons durante a formação dos primeiros núcleos, o que promove a formação de cristais menores.

Vários autores tem utilizado esta técnica de síntese na obtenção de vários óxidos cerâmicos^{96,97,98,99,100}. Uma representação esquemática do sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas está apresentado na Figura 1.9.

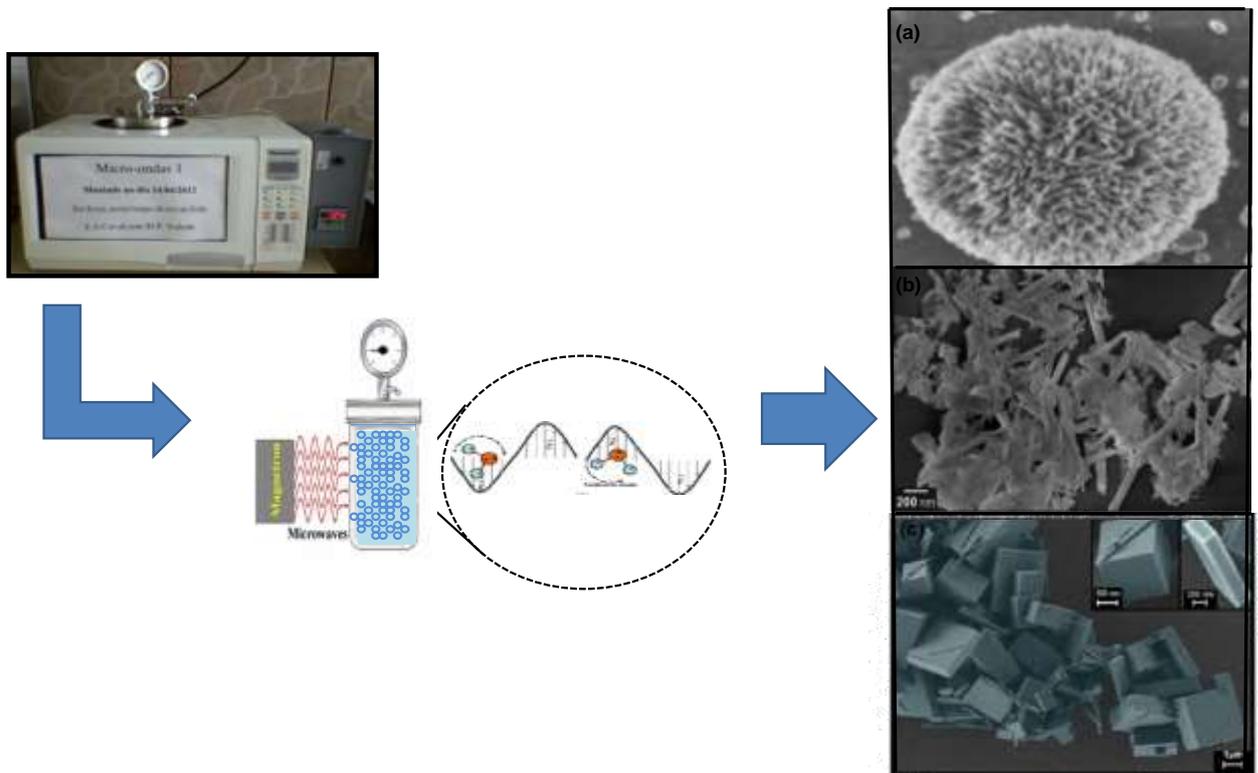


FIGURA 1.9. Representação esquemática do sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas em destaque nano-ourios de CuO(a), nano-bastões de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (b) e nano-cubos de In_2O_3 ¹⁰¹(c).

1.7.2. Método dos precursores poliméricos

O método sol-gel é uma técnica conhecida pelos químicos há mais de um século, e o seu sucesso se baseia na obtenção de novos materiais que podem desempenhar várias funções, tais como, materiais mesoporosos, e agentes seqüestrantes para metais, entre outros¹⁰².

O método Pechini desenvolvido na década de 60⁸³ é um exemplo de método sol-gel, e foi inicialmente proposto para a preparação de titanatos e niobatos de chumbo e de metais alcalinos terrosos para a obtenção de óxidos capacitores.

O processo consiste numa reação de esterificação entre ácidos α -hidroxicarboxílicos, como o Ácido Cítrico, que complexa com metais. Um

polihidroxiálcool, como o Etilenoglicol é utilizado para a polimerização dos complexos formados, gerando uma resina polimérica¹⁰³.

No entanto, inicialmente, nem todos os sais utilizados na síntese eram solúveis em Etilenoglicol, o que levava a uma segregação de fases e conseqüentemente, à formação de materiais polifásicos. As reações de polimerização e de complexação competiam entre si, o que também levava a segregação das fases¹⁰⁴.

O Método dos Precursores Poliméricos, foi desenvolvido e envolve a dissolução do ácido policarboxílico em água, onde os sais de metais são adicionados ao meio e, posteriormente, adiciona-se o Etilenoglicol^{86,85}.

O Ácido Cítrico e o Etilenoglicol constituem o par mais utilizado no Método dos Precursores Poliméricos. Neste método, os cátions metálicos, com exceção dos cátions monovalentes, formam complexos com o ácido cítrico, os quais podem ser estabilizados pela adição do Etilenoglicol ao sistema, uma vez que este possuem dois grupos (OH) funcionais com fortes afinidades de complexação. As reações sucessivas de esterificação entre o citrato metálico e o etilenoglicol dão origem à resina polimérica⁸⁶.

As reações de esterificação e de polimerização do ácido dicarboxílico podem ser representadas na Figura 1.10 :

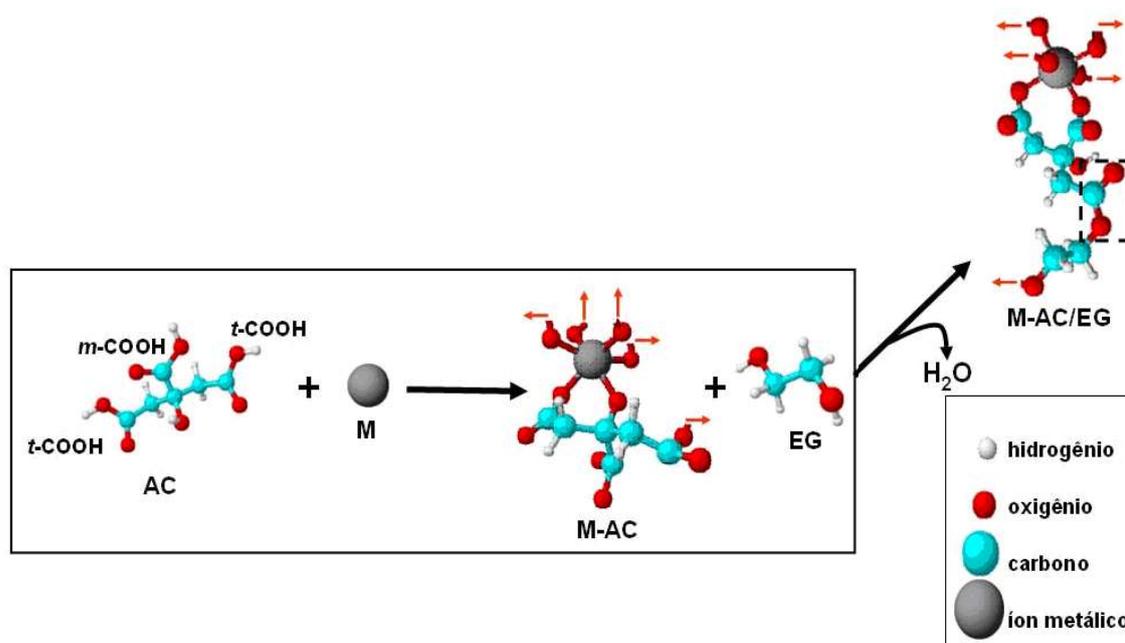


FIGURA 1.10. Esquema das reações de esterificação e complexação no Método dos Precursores Poliméricos, AC = Ácido Cítrico, EG = Etilenoglicol.

É importante salientar as vantagens e desvantagens deste método. As vantagens, além da versatilidade e simplicidade de processamento, consistem na:

- Homogeneidade química dos componentes em escala molecular
- Controle direto e preciso da estequiometria em sistemas mais complexos e em baixas temperaturas.
- Tamanho uniforme de partículas
- Baixo custo
- Baixo teor de impurezas

Este método também apresenta algumas desvantagens, tais como a tendência à formação de aglomerados durante a calcinação da resina. Além disso, a luminescência dos materiais sintetizados por este método poderá ser influenciada

pela variação da quantidade de material orgânico presente à medida que se varia a temperatura de calcinação da amostra.

Este método tem sido muito estudado para a obtenção de materiais cerâmicos, luminóforos, lâmpadas fluorescentes, por ser de baixo custo, versátil e pelo fato dos materiais obtidos serem homogêneos, visto que a homogeneidade pode ser controlada através da mistura dos reagentes e de sua estequiometria.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Principal

Este projeto de pesquisa consiste no estudo do efeito da dopagem do íon Cu^{2+} nas propriedades estruturais, microestruturais e ópticas dos pós de CaTiO_3 dopados com 0, 1, 2, 4 e 10% de Cu^{2+} preparados por meio do método hidrotérmico assistido por micro-ondas (MH) e pelo método dos precursores poliméricos. Além do efeito do dopante, também verificamos a influência do método de síntese empregado nas propriedades ópticas destes sistemas.

2.2. Objetivos específicos

- Analisar a estrutura (tipo e quantidade de fases) e microestrutura geral (distribuição das fases, tamanho médio de grãos, porosidade) utilizando técnicas como difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura de alta resolução e Método Volumétrico de Adsorção de Gases de Brunauer, Emmett e Teller (BET).
- Analisar efeitos na polarização da estrutura devido à introdução de diferentes concentrações de dopante por meio da técnica de espectroscopia de micro-Raman
- Investigar como as propriedades fotoluminescentes variam com a concentração de dopante fazendo uma correlação com defeitos estruturais;

3. Procedimento Experimental

3.1. Método hidrotérmico assistido por micro-ondas

Um dos métodos empregados para a preparação das amostras foi o método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Os reagentes precursores utilizados na obtenção do material desejado estão dispostos na Tabela 3.1.

TABELA 3.1 - Reagentes utilizados na síntese da resina de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$.

Reagentes	Procedência (pureza %)
Isopropóxido de Titânio(IV)- [Ti(OC ₃ H ₇) ₄]	Aldrich (97,7%)
Carbonato de Cálcio- CaCO ₃	JT Baker (99,9%)
Nitrato de Cobre(II) hemipentahidratado- Cu(NO ₃) ₂ . 2,5 H ₂ O	Aldrich (99,99+%)
Hidróxido de potássio-KOH	Merck (99%)

Para a síntese dos pós de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$, foi seguido o procedimento experimental descrito abaixo: 1-x mol de CaCO₃ foi vagarosamente adicionado a 25 mL de água deionizada sob constante agitação(Fig.3.1(a)). Em seguida, 0,01mol de [Ti(OC₃H₇)₄] foi adicionado ao sistema reacional(Fig.3.1(b)). Quantidades estequiométricas equivalentes a x= 0; 0,01; 0,02; 0,04 e 0,10 mol de Cu(NO₃)₂.2,5 H₂O foram dissolvidas em 25 mL de água deionizada e foi também adicionado ao sistema. As amostras foram denominadas como CTO, CCTO1, CCTO2, CCTO4 e CCTO10, respectivamente(Fig.3.1(c)). A solução resultante foi agitada e 50 mL de KOH foi utilizado como mineralizador(Fig.3.1(d)). Este procedimento promove a coprecipitação do hidróxido de titânio, (TiO(OH)₂, hidróxido de cálcio,(Ca(OH)₂) e hidróxido de cobre, (Cu(OH)₂, a fim de se formar a mistura reacional. Para prevenir a formação de uma fase secundária de carbonato de cálcio, gás nitrogênio foi borbulhado neste sistema. Na seqüência, esta mistura foi transferida para uma autoclave de Teflon, sendo selada e acoplada ao sistema hidrotérmico de micro-

ondas a uma frequência de 2.45GHz e utilizando uma potência máxima de 800 W¹⁰⁷(Fig.3.1(e)) A temperatura do sistema foi mantida a 140 °C durante 30 minutos, usando uma taxa de aquecimento fixada em 10 °C/min(Fig.3.1(f)). Posteriormente, a autoclave foi resfriada até a temperatura ambiente. Assim, o sólido foi lavado várias vezes com água deionizada a fim de baixar o pH para 7 e depois seco a 100 °C for 12 h. A Figura 3.1 apresenta um fluxograma da síntese dos pós de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ preparados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas(Figs. 3.1 (g), (h)).

Síntese dos pós de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas

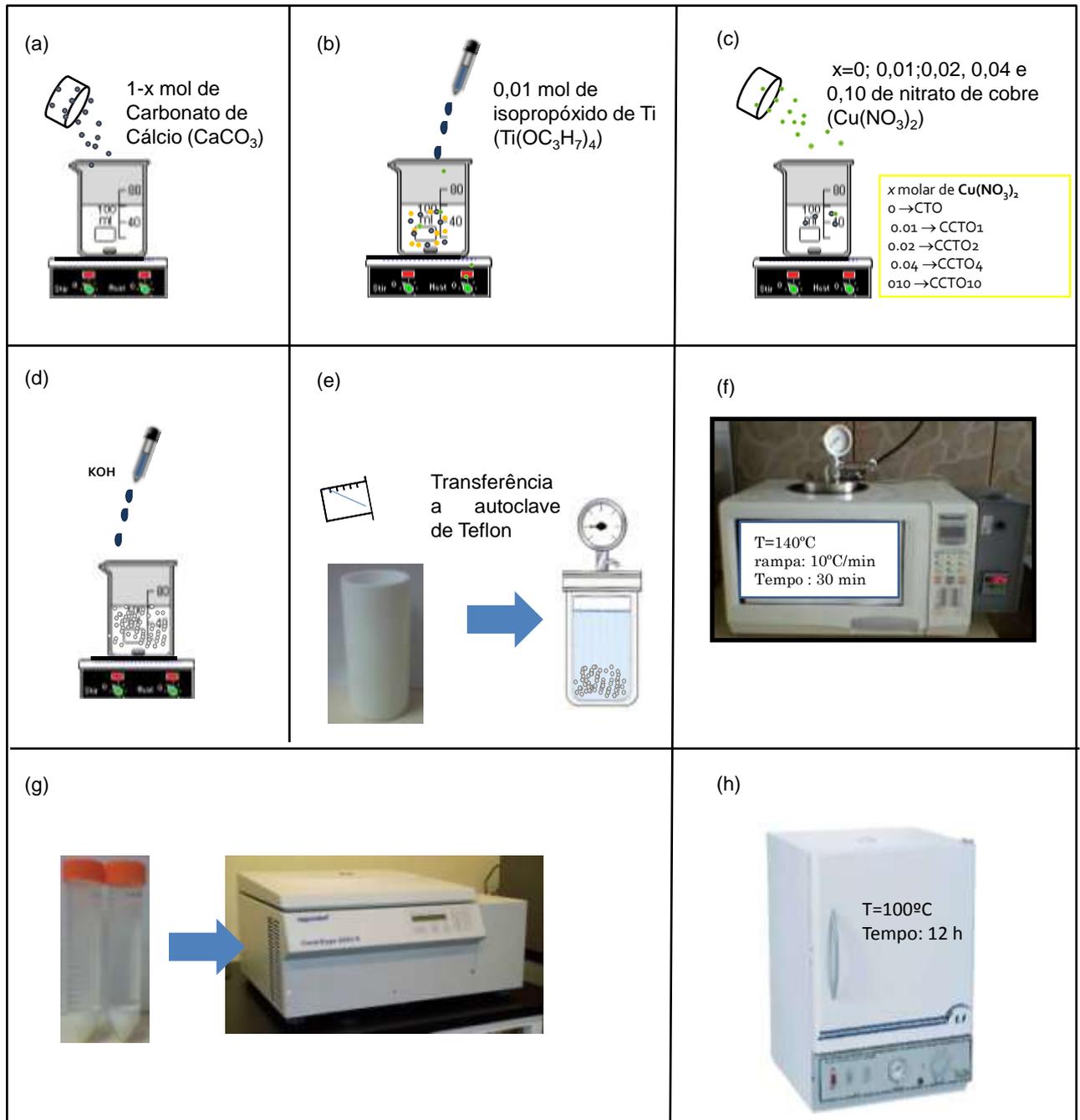


FIGURA 3.1. Fluxograma da síntese dos pós de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ preparados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

3.2. Método dos Precursores Poliméricos

O outro método escolhido para a obtenção dos pós de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ foi o Método dos precursores poliméricos. Os reagentes precursores utilizados na resina polimérica do material desejado estão dispostos na Tabela 3.2.

TABELA 3.2 - Reagentes utilizados na síntese da resina de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$.

Reagentes	Procedência (pureza %)
Isopropóxido de Titânio(IV)- [Ti(OC ₃ H ₇) ₄]	Aldrich (97,7%)
Nitrato de Cálcio(II) tetrahidratado- Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Aldrich (99,9%)
Nitrato de Cobre(II) hemipentahidratado- Cu(NO ₃) ₂ . 2,5 H ₂ O	Aldrich (99,99+%)
Ácido cítrico- C ₆ H ₈ O ₇	Synth (99,5%)
Etilenoglicol - C ₂ H ₆ O ₂	Synth (99,5%)

A primeira etapa da síntese consiste na obtenção dos citratos de Titânio e Cálcio separadamente.

O citrato de Titânio foi preparado, primeiramente, adicionando-se uma determinada quantidade de ácido cítrico a 1L de água deionizada a uma temperatura de 60°C , obedecendo uma razão molar metal/ ácido cítrico de 1:3. Após a completa dissolução do ácido cítrico, o [Ti(OC₃H₇)₄] foi adicionado ao sistema. A solução resultante permaneceu sob agitação até a completa homogeneização do sistema resultando na formação do citrato metálico. A solução de citrato de cálcio foi preparada, seguindo o mesmo procedimento realizado na obtenção do citrato de Titânio.

Em seguida, as soluções foram filtradas e para se calcular a quantidade em massa de Ti e Ca presentes foi realizado a gravimetria das respectivas soluções de citrato metálico. Para esta análise, foram utilizados quatro cadinhos de alumina com um volume precisamente determinado da solução de citrato de titânio e cálcio, os quais foram submetidos a uma temperatura de 900 °C por 2 horas em uma Mufla (EDGCON, modelo 3P 1800 da EDG Equipamentos). Para o citrato Titânio utilizado foi obtido uma concentração de $c = 1,37 \times 10^{-4}$ mol/g de Titânio e para o citrato de Cálcio foi obtido uma concentração de $c = 1,26 \times 10^{-4}$ mol/g

de Cálcio. A Figura 3.2 apresenta o fluxograma da preparação das soluções dos citratos metálicos preparados.

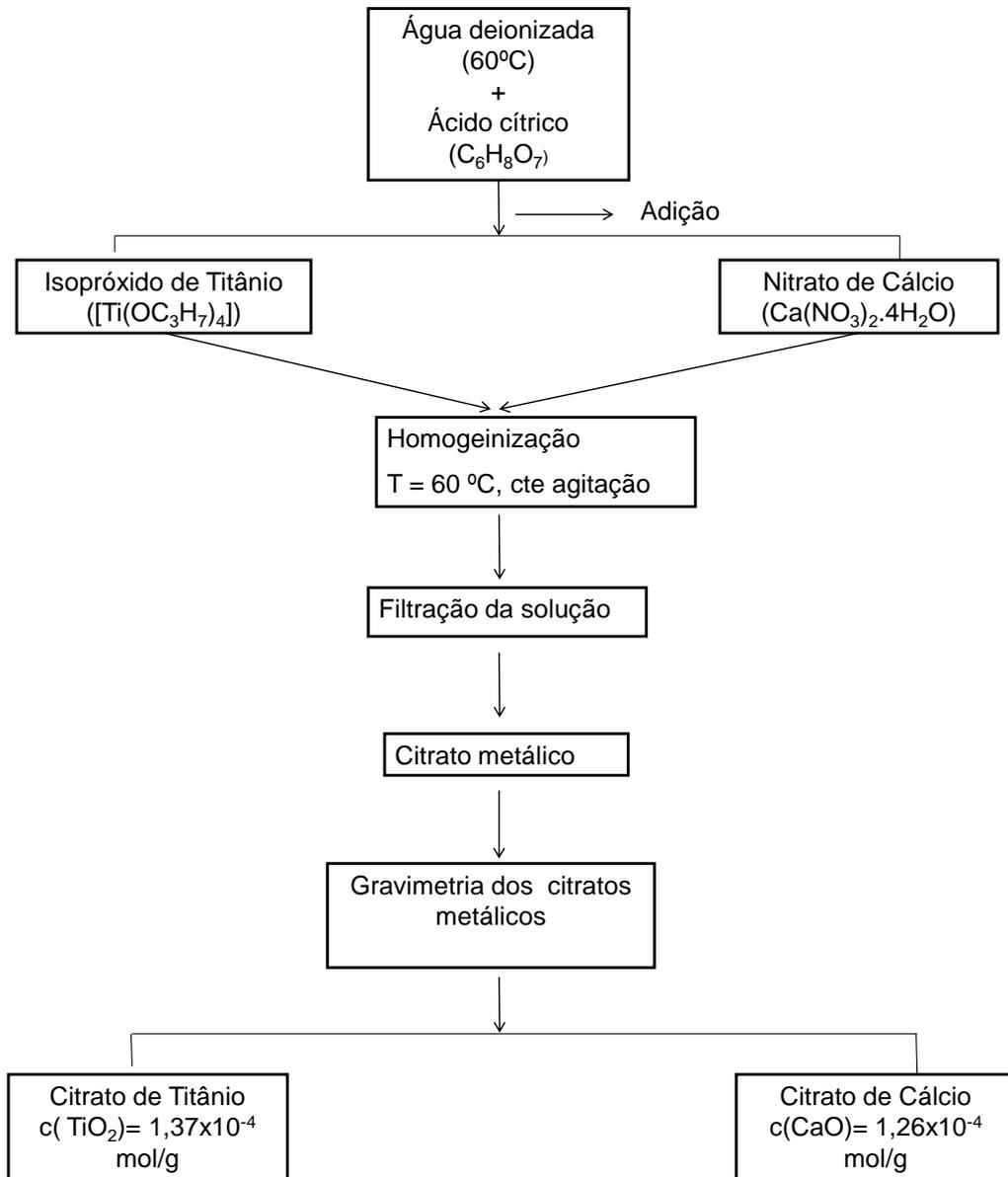


FIGURA 3.2. Fluxograma da síntese das soluções de citratos metálicos preparadas.

A resina polimérica dos pós de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ foi sintetizada, primeiramente, mantendo $1,0 \times 10^{-2}$ mol da solução de citrato de titânio a $60^\circ C$ (Fig.3.3 (a)). A este sistema, adicionou-se $1-x$ mol de citrato de cálcio (Fig.3.3 (b)). Em seguida, quantidades estequiométricas equivalentes a $x= 0; 0,01; 0,02; 0,04$ e $0,10$ mol de $Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5 H_2O$ foram também adicionadas ao sistema. As

amostras foram denominadas como CTOP, CCTO1P, CCTO2P, CCTO4P e CCTO10P, respectivamente (Fig.3.3 (c)). O sistema resultante permaneceu a 60 °C sob agitação até a completa homogeneização da solução, que resulta na complexação dos cátions metálicos presentes em solução. A temperatura do sistema foi aumentada para 80 °C e, então, adicionou-se determinadas quantidades de etilenoglicol obedecendo a uma razão em massa ácido cítrico/etilenoglicol de 60:40, para promover a reação de poliesterificação. Após a evaporação do solvente (água) a resina polimérica será formada (Fig.3.3 (d)). Uma representação esquemática das etapas de obtenção da resina polimérica está apresentado na Figura 3.3.

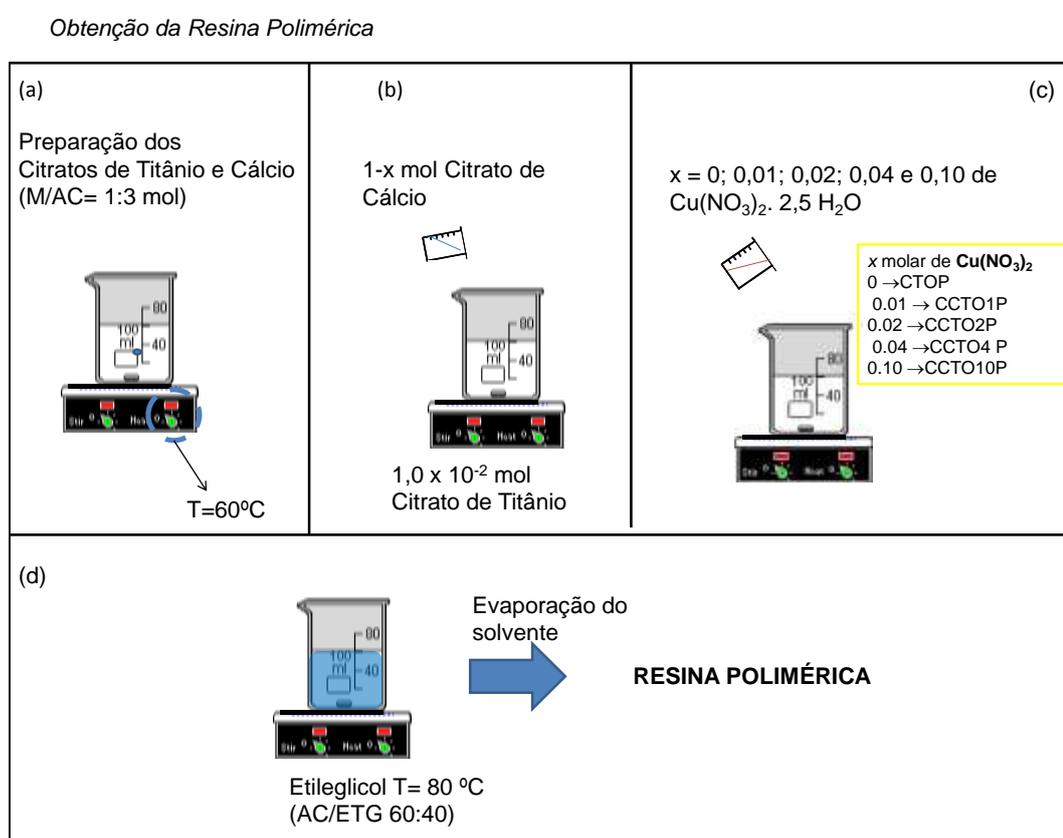


FIGURA 3.3. Representação esquemática da obtenção das resinas poliméricas de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$.

Nesta etapa, para a obtenção dos pós cristalinos de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ a resina polimérica passa por diferentes etapas de calcinação. A primeira etapa, denominada pré-calcinação, consiste na queima da resina polimérica para a eliminação da maior quantidade de material orgânico, ácido cítrico e etilenoglicol, utilizado na síntese. Para isto, a resina polimérica foi calcinada em um forno convencional a $350^{\circ}C$ por 4 horas obedecendo uma rampa de aquecimento de $1^{\circ}C$ por minuto. O material resultante, “*puff*”, apresenta-se amorfo e ainda possui uma grande quantidade de material orgânico. Sendo assim, ele foi desaglomerado manualmente em um almofariz de ágata.

A segunda etapa consiste no tratamento térmico do “*puff*” obtido na etapa de pré-calcinação para a eliminação do material orgânico residual utilizado na síntese e obtenção da fase cristalina dos pós $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$. O tratamento térmico foi realizado em um forno tubular e em três etapas: a primeira a uma temperatura de $350^{\circ}C$ por 8 horas obedecendo uma rampa de aquecimento de $1^{\circ}C$ por minuto, a segunda a uma temperatura de $800^{\circ}C$ por 2 horas obedecendo uma rampa de $5^{\circ}C$ por minuto e a terceira a uma temperatura de $950^{\circ}C$ por 8 horas obedecendo uma rampa de $5^{\circ}C/min$. Nas etapas de tratamento térmico foi utilizado fluxo de oxigênio. O fluxograma das etapas de calcinação está apresentado na Figura 3.4.

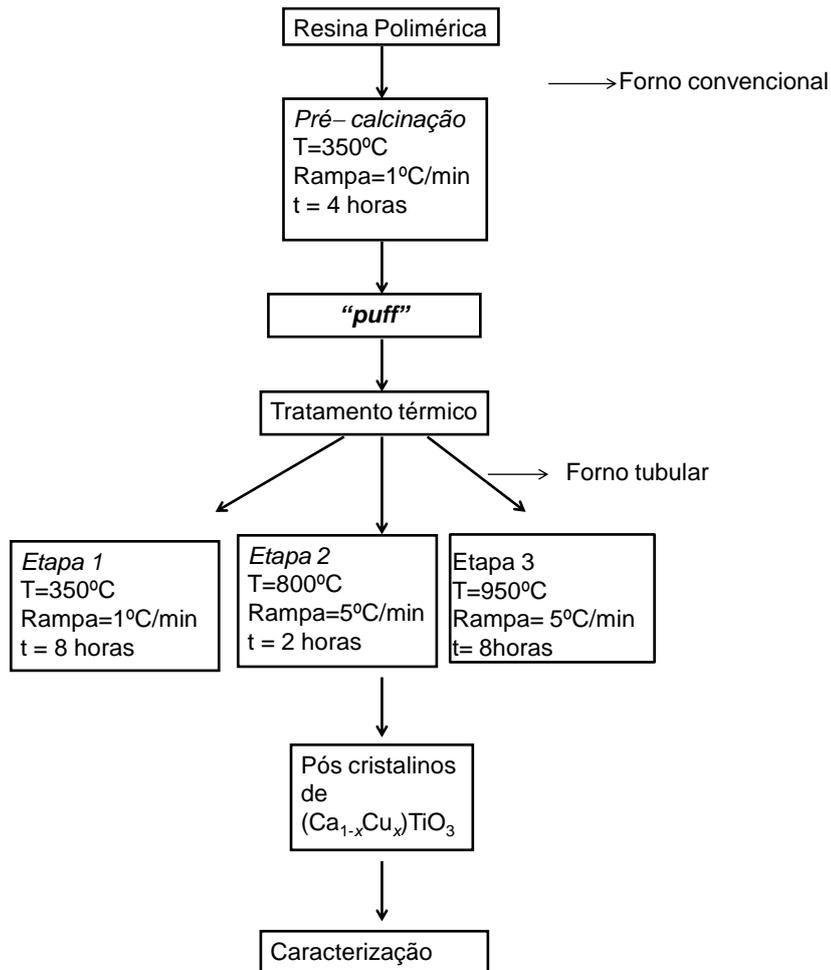


FIGURA 3.4. Fluxograma das etapas de calcinação utilizadas para a obtenção dos pós de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos

4. Caracterizações

4.1. Difractometria de Raio X(DRX)

Para se estudar a cristalinidade dos pós de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ com $x= 0$; 0,01; 0,02; 0,04 e 0,10 de Cu^{2+} preparados pelo Método hidrotérmico assistido por micro-ondas e Método dos precursores poliméricos, análises de difratometria de raios X foram efetuadas em um difratômetro Rigaku de anodo rotatório modelo DMax/2500PC, usando radiação CuK_{α} ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com tensão 40 kV e 150 mA em um intervalo de 10 a 120° no modo 2θ com abertura da fenda de divergência de $0,5^\circ$ e da fenda de recepção de $0,3^\circ$, usando passo de $0,02^\circ$ com acumulação de 1s / ponto.

4.2. Método de Refinamento de Rietveld

O método de refinamento Rietveld será empregado para a obtenção dos dados sobre a célula unitária, microestrutura (tamanho de cristalito e microdeformação), análises quantitativas de fases, orientações preferenciais dos sistemas analisados. Neste método, todos os cálculos são realizados no programa General Structure Analysis System (GSAS)¹⁰⁵.

O método de refinamento de Rietveld tem como característica fundamental o ajuste de um difratograma a um padrão difratométrico permitindo assim extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos sistemas analisados.

O modelo estrutural adaptado por Rietveld inclui parâmetros da estrutura cristalina: parâmetros de rede (a , b , c) e ângulos (α , β e γ) entre os vetores da célula unitária, as coordenadas atômicas (x , y e z) da posição dos átomos da célula unitária, os deslocamentos atômicos, tensões e deformações, tamanhos de cristalito, discordâncias e defeitos planares. O parâmetro de perfil das reflexões englobam: a largura das reflexões e a forma dos picos de difração. Os parâmetros

globais incluem: a função de radiação de fundo (background), e parâmetros de correlação que incluem o zero da escala de 2θ , deslocamento da amostra e absorção. E por fim, os parâmetros de intensidade que incluem o fator de escala que ajusta a altura de todas as reflexões do padrão difratométrico às do difratograma calculado.

Por meio deste método, todos estes parâmetros são refinados de forma a fazer com que o difratograma calculado pelo software GSAS, se aproxime o “melhor possível” do difratograma observado^{106,107}.

O padrão observado é definido pela intensidade dos pontos medidos (y_{oi}) num processo de varredura passo-a-passo com incremento $\Delta 2\theta$ constante. O difratograma calculado é definido pelos n pontos calculados (y_i), nas mesmas posições dos pontos observados. A intensidade calculada é dada pela equação(4):

$$y_i = \phi_{RSi} \sum_{\phi} S \phi \sum_{h\phi} J_{h\phi} L_{p_{h\phi}} |F(hkl)|^2 G_{h\phi} a_{h\phi} P_{h\phi} + y_{bi} \quad (4)$$

Onde ϕ_{RSi} é a correlação da rugosidade superficial no ponto i , S é o fator de escala, J_h é a multiplicidade da reflexão h , L_{p_h} é o fator de Lorentz, F_h é o fator de estrutura, G_{hi} e a_{hi} são, respectivamente, os valores da função de perfil e da assimetria no i^o ponto e P_h é a função para corrigir a orientação preferencial e y_{bi} a intensidade da radiação de fundo no i^o ponto. A somatória em “ ϕ ” leva em consideração todas as fases presentes na amostra e a somatória em “ $h\phi$ ” leva em consideração a superposição do pico de todas as fases.

Assim para cada n pontos no difratograma é calculada uma intensidade (y_i), a qual é comparada com a intensidade observada (y_{oi}). No método de refinamento de Rietveld, todos os parâmetros são variados no modelo estabelecido utilizando-se um processo de minimização baseado no princípio do método dos mínimos quadrados, onde a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e calculada ($\epsilon_i = y_i - y_{oi}$) deve atingir um valor mínimo. A quantidade a ser minimizada é dada pela equação (5) abaixo, chamada de função minimização:

$$M = \sum_{i=1}^N W_i (y_{oi} - y_i)^2 = \sum_{i=1}^N W_i (\epsilon_i)^2 \quad (5)$$

W_i é o peso de cada intensidade dado por $W_i = 1/y_i$

O ajuste empírico a partir da forma do pico ou um ajuste a partir de parâmetros fundamentais que são características experimentais é modelado usando uma função *pseudo-Voigt* descrita por FINGER e *et al.*¹⁰⁸.

A convergência do cálculo deve ser acompanhada através de índices que são calculados ao final de cada ciclo de refinamento¹⁰⁹. Esses índices são o R ponderado, R_{wp} , o “goodness of fit”, χ^2 , e o R_{Bragg} .

O R_{wp} é definido como em :

$$R_{wp} = 100 \left(\frac{\sum_i W_i (y_{oi} - y_i)^2}{\sum_i W_i (y_{oi})^2} \right)^{1/2} \quad (6)$$

Esse é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo. Assim, se R_{wp} está diminuindo, então, o refinamento está sendo bem sucedido. O índice “goodness of fit”, χ^2 , é dado como pela equação (7) a seguir:

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (7)$$

Onde, R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para R_{wp} . O χ^2 deve estar próximo de 1 ao final do refinamento, indicando que o valor de R_{wp} já atingiu o limite a partir dos dados de difração medidos.

$$R_{exp} = 100 \left[\frac{(N-P)}{\sum_i W_i (y_{oi})^2} \right]^{1/2} \quad (8)$$

Sendo N o número de pontos efetivamente utilizados no refinamento, P é o número de parâmetros refinados.

Para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado, deve-se calcular o R_{Bragg} , que é descrito como uma função das intensidades integradas dos picos, dada por (9):

$$R_{Bragg} = \left[\frac{\sum (I_o - I_c)}{\sum (I_o)} \right] \quad (9)$$

Como a intensidade integrada está relacionada com a estrutura cristalina (tipos de átomos, posições, deslocamentos atômicos) esse é o índice a ser considerado ao avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina.

4.3. Espectroscopia de micro-Raman

A espectroscopia Raman será utilizada para a caracterização dos pós de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ para a identificação dos tipos de ligações e fornecer informações sobre o grau de desordem da rede cristalina. Ela mede os modos vibracionais e as respectivas bandas características do sistema analisado, segundo as regiões possíveis de transição em função da energia fornecida para a estrutura do material; determina o ordenamento a curta distância das ligações. Neste projeto, as medidas de espectroscopia Raman das amostras foram realizadas em temperatura ambiente por meio de um espectrômetro T64000 da marca Jobin-Yvon (França). O espectro foi obtido utilizando-se um comprimento de onda de 514,5 nm e laser de argônio, mantendo-se na potência máxima de 8 mW.

4.4. Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta–visível (UV-vis)

Análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) dos pós de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ serão realizadas utilizando um Espectrofotômetro UV-Vis NIR Cary, modelo 5G.

Neste trabalho, a energia do gap óptico (E_{gap}) dos materiais foi estimado pelo método proposto por Kubelka-Munk¹¹⁰. O método de refletância difusa é mais empregado que a transmissão, já que possibilita extrair informações das propriedades ópticas de pós cristalinos e filmes finos amorfos¹¹¹. Fenômenos de espalhamento, principalmente em suspensões coloidais, leva a uma substancial perda de energia, assim, o método de Kubelka-Munk permite a obtenção do gap óptico com maior precisão. Neste caso, a equação de Kubelka-Munk em qualquer comprimento de onda é dado pela equação (10) abaixo:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (10)$$

Onde, $F(R_\infty)$ é a função de Kubelka Munk ou refletância difusa da camada relativa ao padrão pouco ou não absorvedora¹¹². Neste caso, o MgO foi utilizado como padrão

para a obtenção do termo $(\frac{R_\infty}{R_{\text{MgO}}})$, k é o coeficiente de absorção molar dos pós de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ e s é o coeficiente de espalhamento. O gap óptico (E_{gap}) e o coeficiente de absorção de um óxido semiconductor (α) estão relacionados por meio da equação(11):

$$\alpha h\nu = C_1 (R_\infty (h\nu - E_{\text{gap}}))^n \quad (11)$$

Onde, α é o coeficiente de absorção linear, $h\nu$ é a energia dos fótons, C_1 é uma constante proporcionalidade, E_{gap} é o gap óptico e n é uma constante associada a diferentes tipos de transição eletrônica ($n = 1/2$ para transições permitidas e diretas, $n = 2$ para transições indiretas permitidas, $n = 3/2$ para transições diretas proibidas e $n = 3$ para transições indiretas e proibidas).

4.5. Espectroscopia de fotoluminescência (FL)

A técnica de fotoluminescência, quando associada às outras técnicas de caracterização estrutural, permite uma avaliação do grau de ordem e desordem das amostras analisadas. O comprimento de onda de excitação é provido por meio de um laser com íons de kriptonio (*Coherent Innova*). Uma potência de saída é ajustada de 200 a 800 mW utilizando-se filtros adequados e prismas para eliminação de plasma carregado pelo feixe. A largura da fenda utilizada no monocromador é de 200 nm. Um monocromador Thermal Jarrel–Ash Monospec 27 e uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um *lock-in* SR–530 é controlado por meio de um microcomputador. Todas as medidas foram efetuadas à temperatura ambiente. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – campus de São Carlos.

O espectro de fotoluminescência dos pós $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ preparados pelos métodos MH e MPP foram decompostos utilizando-se uma função Gaussiana com objetivo de quantificar a região do espectro eletromagnético correspondente da transição eletrônica envolvida na emissão FL. A decomposição destas bandas de emissão foi realizada por meio do *software PeakFit(versão 4.05)*¹¹³ que permite

identificar e quantificar os picos. Para cada componente da banda larga de emissão FL original foi determinada a área e a porcentagem de cada componente envolvida.

4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (FE-SEM)

As caracterizações morfológicas dos pós de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ preparados foram analisadas através de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV, Zeiss modelo Supra 35) equipado com detector “*in lens*” que permite maior resolução para altas magnificações.

4.7. Método Volumétrico de Adsorção de Gases de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

A técnica de BET foi utilizada para se obter informações da área de superfície específica e o volume de poros dos pós preparados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas e método dos precursores poliméricos.

O método BET se baseia na adsorção de uma camada de N_2 sob a superfície de um sólido a 77K. A partir desta análise, é possível a construção de curvas de isotermas de adsorção¹¹⁴, P/P_o vs V , que mostram a relação entre a quantidade molar de gás adsorvida ou dessorvida pelo sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão de gás¹¹⁵.

A área de superfície específica dos materiais pode ser estimada a partir da quantidade de partículas de N_2 presentes na monocamada, como dado pela equação (12):

$$A = \frac{N\sigma V_m}{M_v} \quad (12)$$

Onde N é o número de Avogrado, σ é a área ocupada por uma molécula de gás, V_m é a quantidade de gás necessária para formar a monocamada e M_v é o volume molar. Para a determinação da área específica dos pós de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ foi utilizado o equipamento Micrometrics, modelo ASAP – 2000. Para evitar a influência da água adsorvida na superfície da amostra estas permaneceram em uma estufa a uma temperatura de 150°C durante 24 horas.

5. Resultados e Discussões

5.1. Difractometria de raios X e Refinamento estrutural de Rietveld

A cristalinidade dos pós de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ com $x=0$; 0,01; 0,02; 0,04 e 0,10 de Cu^{2+} foi avaliada por meio da técnica de difratometria de raios X. A Figura 5.1. (a-b) apresenta os difratogramas das amostras $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$, sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas (MH) e método dos precursores poliméricos (MPP), respectivamente.

Pela Figura 5.1 (a,b), pode ser observado que os pós de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ preparados pelos métodos MH e MPP apresentam picos de difração bem definidos correspondentes a perovskita CaTiO_3 de estrutura ortorrômbica e grupo espacial $Pbnm$, indicando que os pós apresentam-se ordenados a longo alcance. Todos os picos de difração foram indexados de acordo com a Ficha da base de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICDS) número 74-212.

Os pós de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ MH (Fig. 5.1.(a)) com composição entre 0 e 4% de íons Cu^{2+} apresentam-se monofásicos, no entanto, a composição $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ contendo 10% de Cu^{2+} apresenta picos de difração de uma fase secundária de CuO tetragonal e grupo espacial $C12/c$ de acordo com a ficha ICSD número 16-025 (\blacklozenge), indicando que o limite de solubilidade do íons Cu^{2+} na rede ortorrômbica do CaTiO_3 preparado pelo método MH foi alcançado para os valores de Cu^{2+} entre 4 e 10% molar.

Já os pós de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ preparados pelo método MPP (Fig.5.1.(b)) apresentam-se monofásicos até a concentração de Cu^{2+} igual a 2%. Acima desta concentração pode ser identificado da fase secundária de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) de estrutura cúbica e grupo espacial $Im-3$ de acordo com a ficha ICDS N° 95-714 (\blacklozenge). Diferentemente das amostras $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ preparadas pelo método MH, a presença da fase CCTO nos pós preparados pelo método MPP, foi decorrente do limite de difusão atômica dos átomos de Ca, Cu e Ti, favorecido pelo longo tratamento térmico utilizado para a eliminação do material orgânico presente nestas amostras.

Os parâmetros de rede, volume de célula unitária e posições atômicas foram obtidos por meio do programa GSAS como descrito na seção 4.2. Os

resultados do refinamento estrutural de Rietveld para os pós de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ preparados pelos métodos MH e MPP são apresentados na Figura 5.2. (a-e) e Figura 5.3 (a-e), respectivamente, que indicaram que estes pós cristalizam-se em uma estrutura ortorrômbica e grupo espacial $Pbnm$, grupo de simetria D_{2h}^{16} e quatro clusters por célula unitária ($Z=4$)¹¹⁶. Estes resultados mostraram uma boa correlação entre os difratogramas observados e os calculados, os quais estão representados pela curva $(Y_{obs} - Y_{cal})$ nas Figuras 5.2 e 5.3.

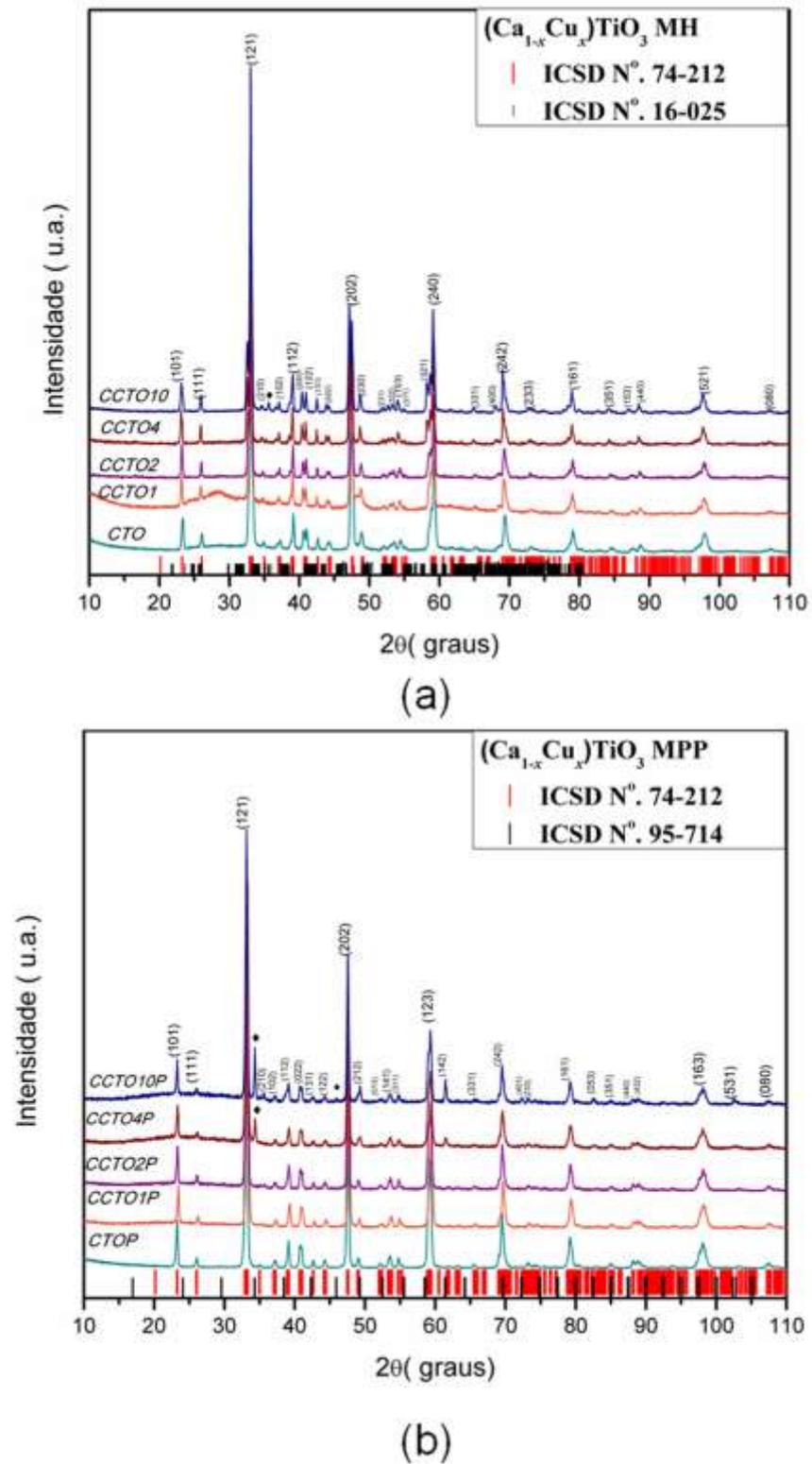


FIGURA 5.1. Difratogramas das amostras $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ preparadas pelos métodos MH(a) e MPP(b), respectivamente.

A quantificação das fases presentes nas amostras de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ preparadas pelos métodos MH e MPP também foi realizada pelo método estrutural de refinamento de Rietveld. Para o pó $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ com $x=0,10$ preparado pelo método MH foi observado 2,35% da fase secundária de CuO. Contudo, para as amostras CCTO4P e CCTO10P foi identificado 4,34% e 9,80% da fase secundária CCTO, indicando que todo cobre adicionado a estes sistemas está segregado na segunda fase. Além disso, pode-se dizer que para as amostras preparadas pelo método MPP, acima da concentração 2% molar, há a formação de um sistema policristalino derivado do sistema $CaCu_3Ti_4O_{12}/CaTiO_3$ (CCTO/CTO). O sistema policristalino CCTO/CTO é composto por 66,7% mol da fase cúbica $CaCu_3Ti_4O_{12}$ e 33,3% mol da fase ortorrômbica $CaTiO_3$. Os efeitos da diferença na estequiometria pode aumentar a quantidade da fase $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ou $CaTiO_3$, modificando sua permissividade dielétrica e a constante de não-linearidade, que são interessantes para aplicações em sensores de gases e varostores¹¹⁷.

Todos os resultados obtidos pelo refinamento estrutural de Rietveld para os pós $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ com $(0 < x < 0,10)$ preparados pelos métodos MH e MPP, estão apresentados na Tabela 4.1 e Tabela 4.2, respectivamente.

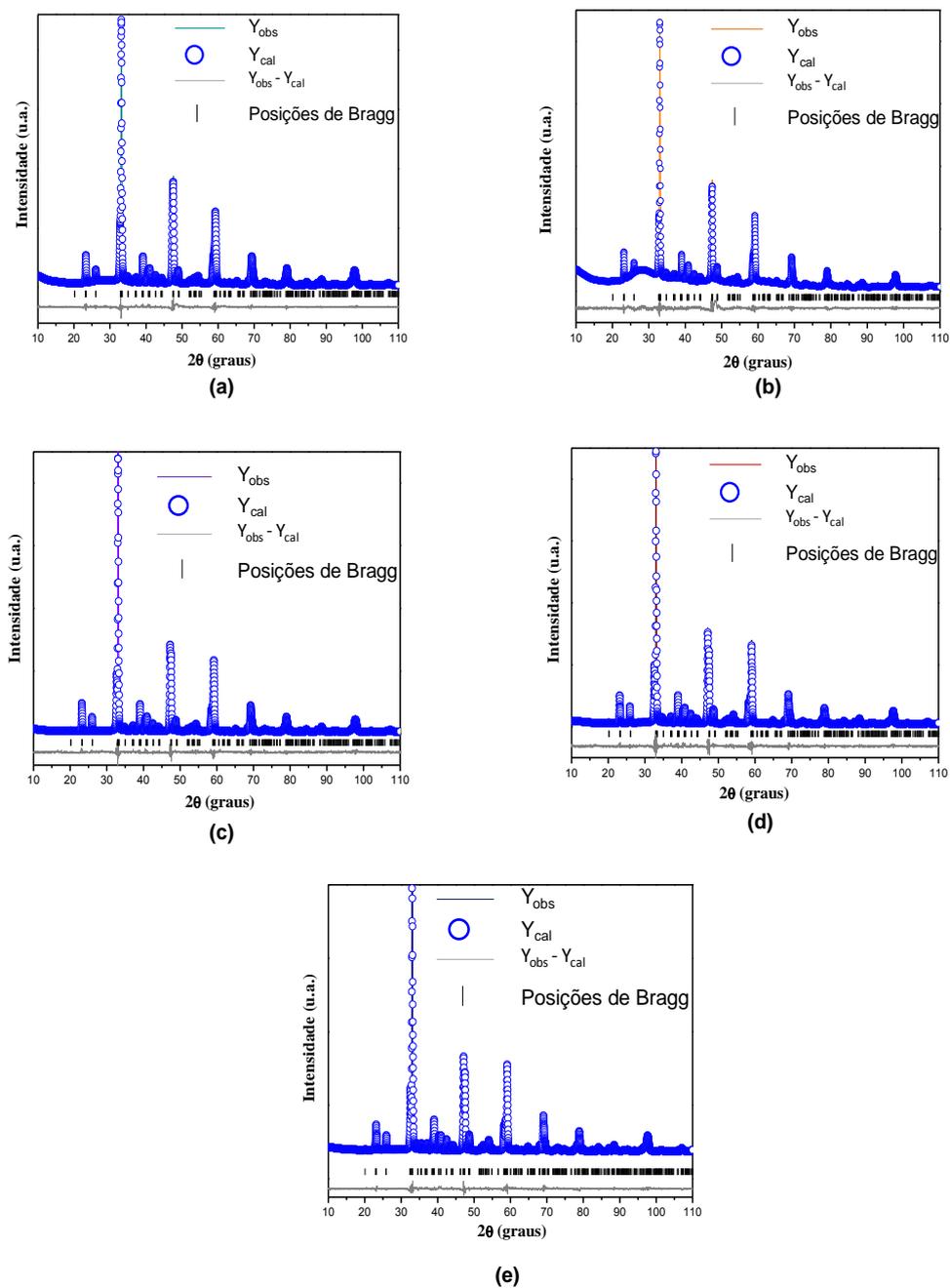


FIGURA 5.2. Resultados obtidos pelo método de refinamento estrutural de Rietveld para as amostras CTO (a), CCTO1(b), CCTO2 (c), CCTO4 (d) e CCTO10 (e).

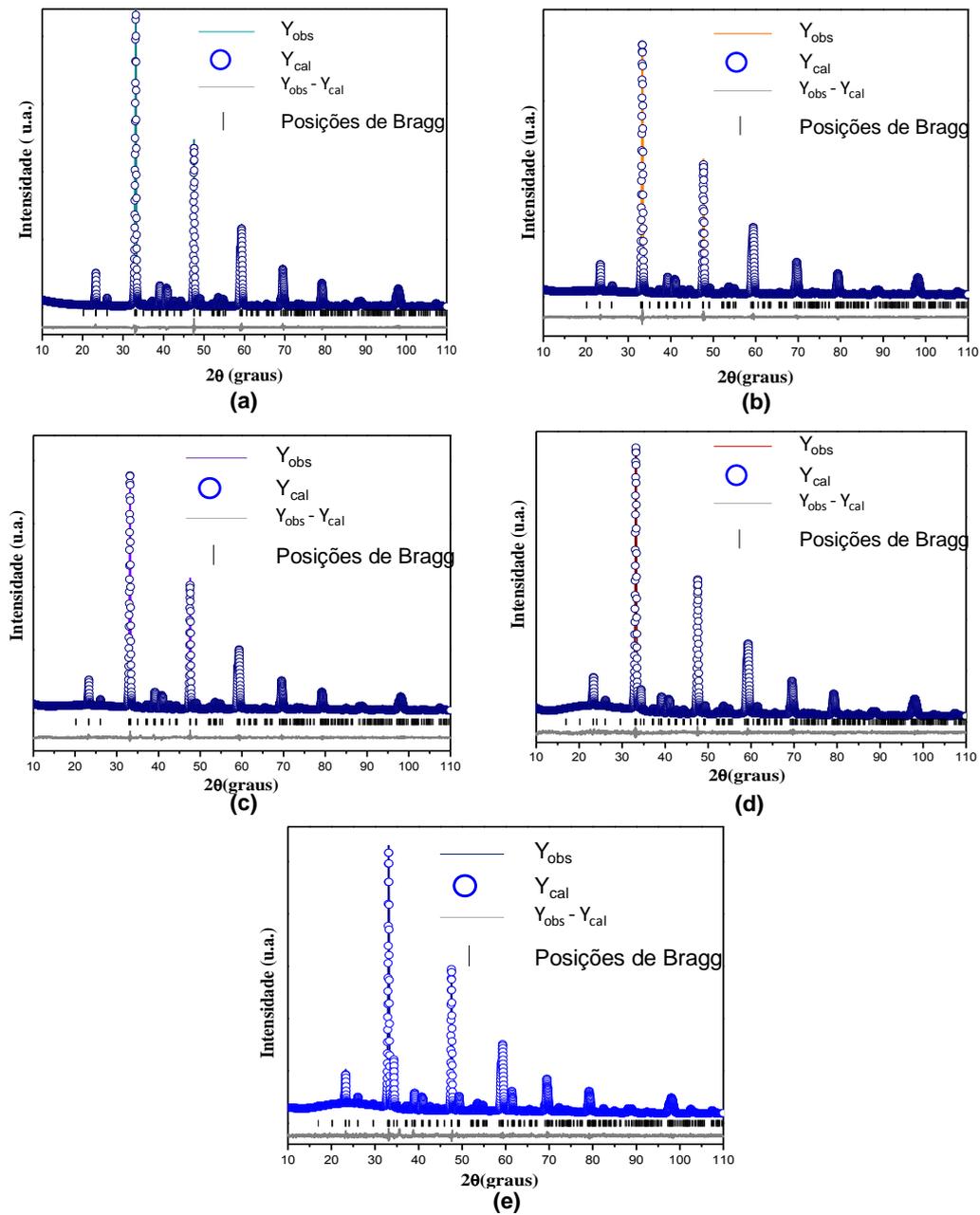


FIGURA 5.3. Resultados obtidos pelo método de refinamento estrutural de Rietveld para as amostras CTOP (a), CCTO1P (b), CCTO2P (c), CCTO4P (d) e CCTO10P (e).

TABELA 4.1. Resultados de parâmetro de rede (a, b e c), volume de célula unitária, ($V(\text{Å}^3)$) posições atômicas (x, y e z), obtidos pelo refinamento estrutural de Rietveld para os pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{TiO}_3$ preparados pelo método MH.

$(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$						
	ICSD 74-212	CTO	CCTO1	CCTO2	CCTO4	CCTO10
a(Å)	5,3796	5,40124(10)	5,40001(13)	5,40282(12)	5.40838(10)	5.41116(70)
b(Å)	5,4426	5,48319(14)	5,47543(17)	5,48854(16)	5.50835(14)	5.51757(90)
c(Å)	7,6401	7,66031(12)	7,65723(14)	7,65992(14)	7.66490(13)	7.66952(80)
$V(\text{Å}^3)$	223,68	226,868(80)	226,404(10)	227,144(90)	228.347(80)	228.984(50)
$\alpha[\text{TioTi}]$	156,8°	155,1°	156,1°	154,4°	154,2°	154,2°
$R_{\text{wp}}(\%)$	-	8,25	7,60	13,21	12,14	6,06
$R_{\text{Bragg}}(\%)$	-	3,97	5,23	6,5	5,76	6,17
χ^2	-	2,01	2,02	1,41	1,39	1,84
Átomos	(x; y; z)					
Ca	0,9928;0,030; 1/4	0,9895;0,045;1/4	0,9905;0,045;1/4	0,9910;0,043;1/4	0,9895;0,046;1/4	0,9901;0,0461; 1/4
Ti	0; ½; 0	0; ½; 0	0; ½; 0	0; ½; 0	0; ½; 0	0; ½; 0
O1	0,072;0,489;1/4	0,08;0,492;1/4	0,075;0,496;1/4	0,078;0,048;1/4	0,079;0,48;1/4	0,080;0,48; 1/4
O2	0,71;0,28;0,0346	0,71;0,29;0,039	0,707;0,29;0,03	0,70;0,29;0,039	0,70;0,29;0,040	0,70;0,29; 0,039

TABELA 4.2. Resultados de parâmetro de rede (a, b e c), volume de célula unitária, ($V(\text{Å}^3)$) posições atômicas (x, y e z), obtidos pelo refinamento estrutural de Rietveld para os pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{TiO}_3$ preparados pelo método MPP.

$(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$						
	ICSD 74-212	CTOP	CCTO1P	CCTO2P	CCTO4P	CCTO10P
a(Å)	5,3796	5,38648(8)	5,38770(13)	5,38631(9)	5,38688(16)	5,38608(12)
b(Å)	5,4426	5,43740(8)	5,43648(9)	5,43827(10)	5,43742(18)	5,43699(13)
c(Å)	7,6401	7,64641(11)	7,64462(12)	7,64571(13)	7,64643(23)	7,64495(17)
$V(\text{Å}^3)$	223,68	223,951(80)	223,912(6)	223,960(7)	223,969(11)	223,876(8)
$\alpha[\text{TioTi}]$	156,8°	156,3°	157,3°	157,2°	157,8°	157,9°
$R_{\text{wp}}(\%)$	-	8,44	7,05	6,89	5,96	5,39
$R_{\text{Bragg}}(\%)$	-	3,14	3,60	3,46	3,57	4,39
χ^2	-	1,31	1,20	1,33	1,27	1,34
Átomos	(x; y; z)					
Ca	0,9928;0,030; 1/4	0,993;0,033;1/4	0,992;0,033;1/4	0,995;0,034;1/4	0,99;0,032;1/4	0,998;0,034; 1/4
Ti	0; ½; 0	0; ½; 0	0; ½; 0	0; ½; 0	0; ½; 0	0; ½; 0
O1	0,072;0,489;1/4	0,072;0,483;1/4	0,069;0,048;1/4	0,069;0,483;1/4	0,067;0,48;1/4	0,068;0,48; 1/4
O2	0,71;0,28;0,0346	0,71;0,28;0,036	0,71;0,28;0,035	0,71;0,28;0,038	0,71;0,28;0,034	0,71;0,28; 0,039

Os valores de parâmetro de rede (x, y e z) observados para os sistemas $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ variam com o método de síntese empregado na sua preparação. A Figura 5.4. (a-b) apresenta as mudanças dos parâmetros de rede (a, b e c) em função do método de síntese empregado na preparação dos pós de CaTiO_3 .

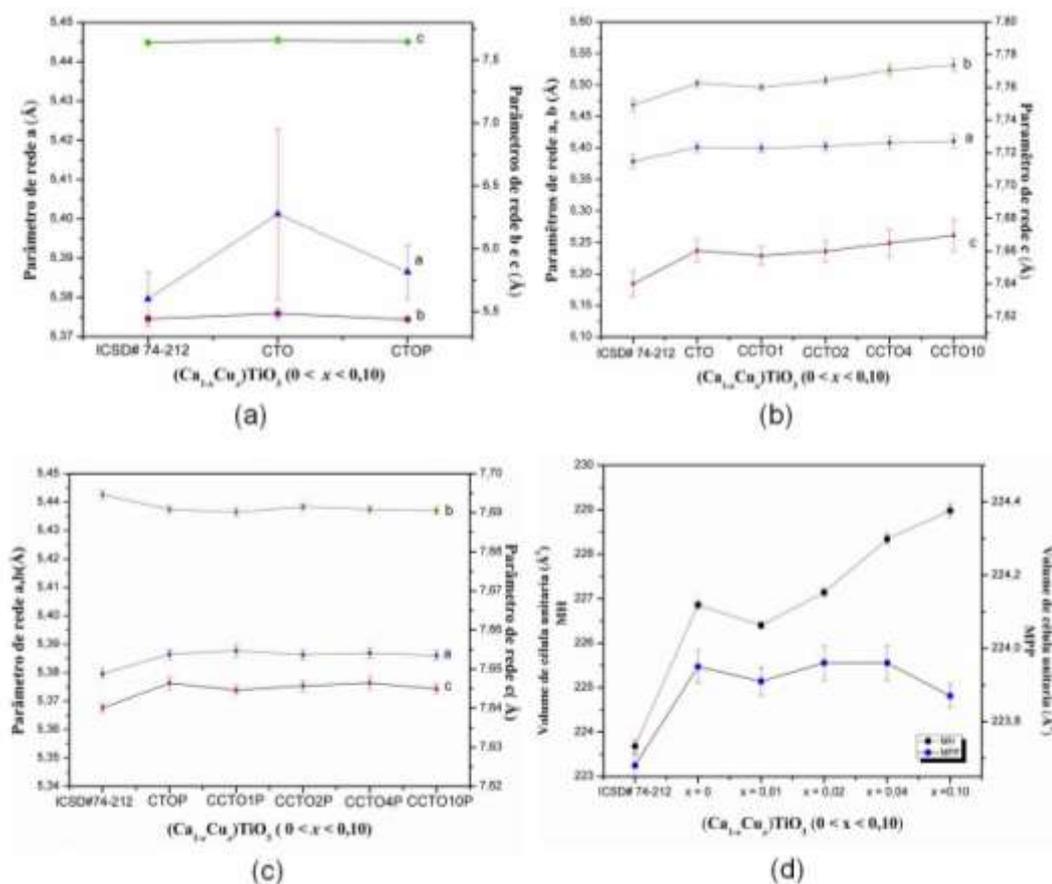


FIGURA 5.4. Valores dos parâmetros de rede (a , b e c) das amostras de CaTiO_3 obtidos pelo método de refinamento Rietveld em função do método de síntese empregado(a), parâmetros de rede (a , b , c) em função da concentração de cobre nos sistemas $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0,10$) preparados pelo método MH(b) e pelo método MPP(c), valores do volume de célula unitária em função da concentração de Cu^{2+} nos sistemas $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0,10$) em função do método de síntese empregado.

As maiores mudanças nos parâmetros de rede (a , b e c) foram observadas para a amostra de CaTiO_3 preparada pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas (Fig. 5.4 (a)). Neste método de preparação, altas taxas de aquecimento são utilizadas em decorrência da interação das micro-ondas com os átomos e moléculas no sistema reacional. Durante aquecimento, ocorre um aumento da taxa de colisões efetivas entre as partículas com diferentes orientações cristalográficas, que é um determinante passo para a formação, processo de crescimento e taxa de cristalização destes cristais. Neste caso, há uma pequena variação da temperatura e os primeiros núcleos são formados rapidamente e,

assim, defeitos superficiais e estruturais (tensões ou deformações) são gerados na estrutura cristalina do CaTiO_3 os quais podem ser associados aos altos valores de parâmetro de rede (a, b e c) observados.

Por outro lado, o método dos precursores poliméricos, o calor é conduzido por lentas taxas de aquecimento e, depende da condutividade térmica do material. Assim, longos tempos de tratamento térmico e altas temperaturas são utilizados durante o tratamento térmico. Neste processo, como a energia é transferida da superfície para o interior das partículas, há um significativo aumento do grau de organização estrutural do CaTiO_3 . Devido a isto, pequenas variações nos parâmetros de rede (a,b e c) foram observadas para os sistemas preparados por este método (Fig.5.4.(a).

Para os pós de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ preparados pelos métodos MH e MPP (Figs.5.4.(b) e (c)) não foram observadas mudanças significativas nos parâmetros de rede com a introdução dos íons Cu^{2+} na estrutura cristalina do CaTiO_3 . Na Figura 5.4.(d) foi verificado uma variação no volume de célula unitária com o aumento da concentração de Cu^{2+} . Provavelmente, este comportamento pode ser associado a substituição dos sítios ocupados pelo Ca (caráter iônico com orientação radial) na estrutura da perovskita do CaTiO_3 pelos átomos de Cu (caráter covalente com orientação direcional).

A partir dos parâmetros de rede e posições atômicas obtidos pelo método de refinamento de Rietveld, foi possível esquematizar uma representação da célula unitária destes sistemas, a qual está apresentada na Figura 5.5. Para isto, foi utilizado o programa Diamond- Crystal and Molecular Structure Visualization software (DEMO version for Windows)¹¹⁸.

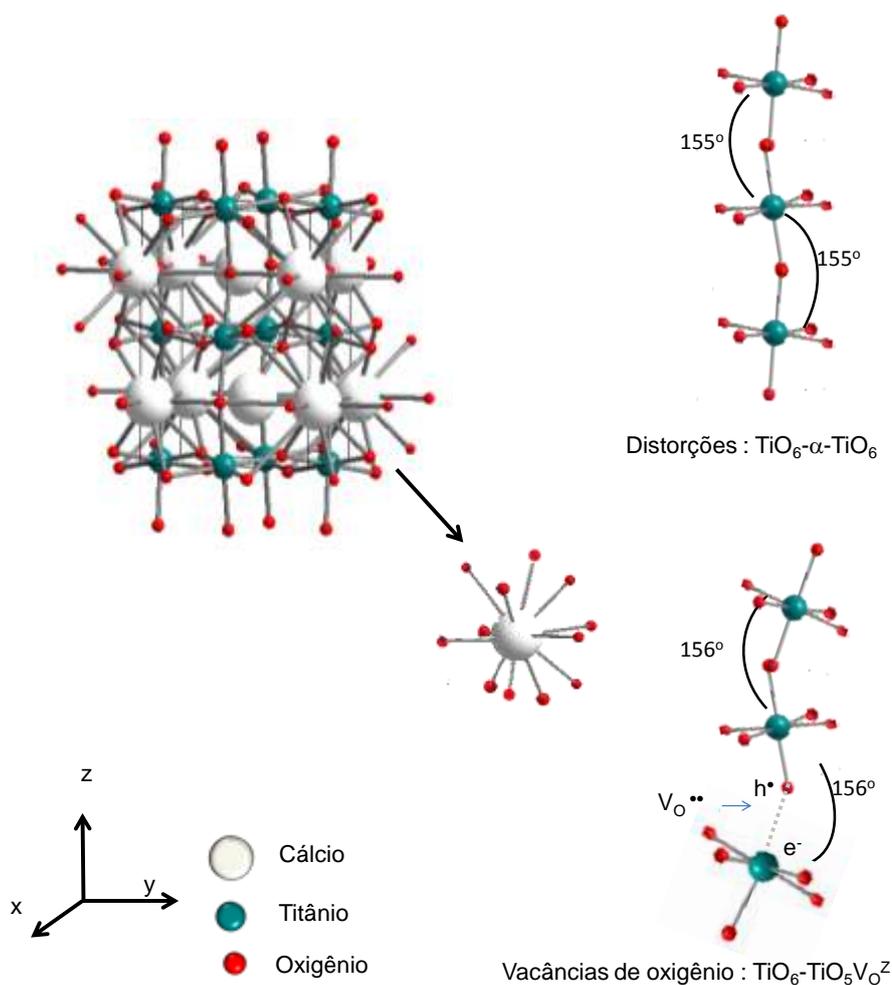


Figura 5.5. Representação esquemática da célula unitária da amostra de $CaTiO_3$.

Nesta representação os átomos de Ca estão coordenados a 12 átomos de oxigênio, formando clusters CaO_{12} em uma configuração cubo-octaedral enquanto que os átomos de Ti estão coordenados a 6 átomos de oxigênio formando clusters TiO_6 em uma configuração octaédrica.

Na matriz de $CaTiO_3$ não dopada preparada pelo método MH e MPP foi observado que os clusters TiO_6 adjacentes estão deslocados do centro-simétrico apresentando ângulos entre $TiO_6-\alpha-TiO_6$ adjacentes de 155° para a amostra CTO e $156,3^\circ$ para a amostra CTOP. As diferentes taxas de cristalização, taxas de aquecimento, temperaturas de tratamento térmico, tempo de processamento e processo de crescimento dos cristais em ambos métodos são capazes de influenciar no grau de distorção dos clusters TiO_6 octaédricos na matriz.

Para os sistemas $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ preparados pelo método MH foi verificado ângulos entre TiO_6 - α - TiO_6 adjacentes variam com a concentração de dopante adicionada e valores de $156,1^\circ$ (CCTO1), $154,4^\circ$ (CCTO2) e $154,2^\circ$ (CCTO4 e CCTO10) foram observados. O efeito de diminuição do ângulo α nas amostras $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ MH em função da concentração de cobre, pode estar relacionado com a natureza covalente das ligações Cu-O, resultantes do efeito Jahn-Teller^{119,120}, exibido pelos clusters CuO_{12} clusters.

Distorções dos clusters presentes no $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ causadas por efeito Jahn-Teller são encontradas em compostos contendo metais de transição^{121,122}. Perovskitas que contém um número ímpar de elétrons no orbital e_g também podem sofrer este efeito. Neste caso, podemos citar aquelas contendo metais de transição d^4 (spin alto) como Mn^{4+} e Fe^{4+} e íons d^9 como Ni^{3+} e Cu^{2+} .

Distorções estruturais direcionadas por íons Jahn-Teller no sítio B são conhecidas em muitas perovskitas: Um exemplo, são as AMnO_3 (onde, A = Ln, Pr, Nb). Nestes sistemas os íons Mn^{3+} (spin alto) de configuração $3d^4$ são sujeitas a distorções Jahn-Teller que causam uma elongação axial do octaedro de MnO_6 . No caso de perovskitas a base de titânio, ATiO_3 (onde, A = metais alcalinos e Pb^{2+}), a degenerescência dos orbitais e_g to Ti^{4+} é desfeita causando um alongamento ou uma compressão nas ligações Ti-O.

As distorções Jahn-Teller podem ou não ser associadas à inclinações do octedros de TiO_6 . Os efeito Jahn Teller podem ser causados por fenômenos de primeira e segunda ordem: O fenômeno de primeira ordem é decorrente da substituição da degenerescência dos orbitais e_g dos átomos de Ti pela distorção dos octaedros de TiO_6 . Neste caso, não será possível prever qual o tipo de distorção ocorre na rede cristalina. Já o fenômeno Jahn-Teller de segunda ordem é relacionado à presença de ligações covalentes fracas ou pares de elétrons não ligantes nos íons na estrutura. Esses efeitos descrevem mudanças estruturais resultantes de interações entre o estado fundamental não degenerado e o primeiro estado excitado, proporcionando a quebra da simetria e permitindo a hibridização ou fusão de orbitais. Distorções estruturais deste tipo ocorrem devido o caráter covalente das ligações, tensões na rede cristalina, estresse no retículo cristalino e repulsões metal-metal. Além disso, este tipo de distorções são eliminadas durante a mudança de fase com o aumento da temperatura ou formação sólida no sítio A¹²¹.

No CaTiO_3 , há a interconexão entre os clusters TiO_6 e CaO_{12} na estrutura perovskita, assim, pode-se dizer que quaisquer distorções nos clusters TiO_6 causadas pelos clusters CuO_{12} pode promover a deformação das ligações Ca–O. O efeito Jahn-Teller presente nos pós de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ preparados pelo método MH é acompanhado pelo deslocamento dos clusters $\text{TiO}_6 - \text{TiO}_6$ adjacentes do seu centro-simétrico^{123,124} e também por mudanças nos parâmetros de rede na estrutura cristalina do CaTiO_3 com a introdução do dopante. Este efeito não só gera defeitos estruturais no formador de rede, como também no modificador de rede e o grau de ordem-desordem dos clusters CaO_{12} é fortemente dependente da razão Ca/Cu no $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$.

No caso das amostras de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ preparada pelo método MPP o ângulo apresentado entre $\text{TiO}_6 - \alpha - \text{TiO}_6$ adjacentes não apresenta mudanças significativas com a concentração de dopante adicionada. Neste caso, a estrutura cristalina destes sistemas é diretamente influenciada pelo método de preparação utilizado.

A última etapa do método dos precursores poliméricos consiste na calcinação do pó resultante para a obtenção do óxido cerâmico. Neste processo, foi utilizada uma temperatura acima de 800°C e, sob estas condições, as espécies Cu^{2+} presentes nos sistemas $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ são reduzidas a Cu^+ . Ao retornar a temperatura ambiente, as espécies Cu^+ são novamente oxidadas a Cu^{2+} , e a neutralidade do sistema é compensada pela formação de vacâncias de oxigênio. Este processo pode ser representado pela equação (13), abaixo:



Vacâncias de oxigênio ($V_{\text{O}}^Z = V_{\text{O}}^x, V_{\text{O}}^\bullet$ e $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) são formadas devido reação dos íons Cu^{2+} com o oxigênio do meio. As espécies $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ estão em maior concentração nos pós de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ e são formadas a partir da liberação de oxigênio em decorrência da redução das espécies Cu^{2+} .

O aumento da temperatura de tratamento térmico promove um arranjo estrutural dos clusters de Ti na estrutura. Assim, a ordem-desordem estrutural na célula unitária dos pós de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ preparados pelo método dos precursores poliméricos está relacionada com a quebra de simetria das ligações O-Ti-O, resultando em clusters $\text{TiO}_5V_{\text{O}}^Z$ e TiO_6 . A presença destes clusters complexos em

materiais pode ser verificada por meio de técnicas espectroscópicas tais como a Espectroscopia Fotoelétrica de Raios X (XPS), Espectroscopia de Ressonância paramagnética (EPR), Espectroscopia estrutural próximo a banda de absorção do raio X (XANES) e Espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X (EXAFS).

Na Figura 5.5 estão representados os clusters $TiO_5V_O^Z$ com configuração piramidal, os quais estão conectados aos clusters TiO_6 de configuração octaédrica. Este modelo proposto pode ser estendido para os n-clusters aleatoriamente distribuídos na matrix. Neste caso, a sua condutividade será aumentada pela transferência de carga que ocorrerá entre estas espécies^{125,126,127,128}. A presença da fase secundária de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ também pode influenciar a quantidade destes clusters complexos nos sistemas CCTO4P e CCTO10P. O processo de formação das espécies V_O^{**} e transferência de carga em sistemas a base de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ está descrito de acordo com a referência¹²⁹.

5.2. Espectroscopia de micro-Raman (MR)

A Figura 5.6.(a-b) ilustra o espectro de MR na faixa de 100 a 750 cm^{-1} dos pós de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ com $x = 0; 0,01; 0,02; 0,04$ e $0,10$ de Cu^{2+} preparados pelos métodos MH(a) e MPP(b), respectivamente.

De acordo com a literatura^{130,131}, a técnica de espectroscopia de MR é considerada uma técnica muito importante na determinação do grau de defeitos estruturais ou grau de simetria–assimetria na matriz de $CaTiO_3$.

Os cálculos de teoria de grupo^{71,72,74} realizados para o $CaTiO_3$ com estrutura ortorrômbica do tipo perovskita e grupo espacial $Pbnm$ e com 4 clusters por célula unitária ($Z= 4$) exibe 24 modos Raman ativos, os quais são representados por meio da equação (24), abaixo:

$$\Gamma_{(Raman)} = 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g} \quad (24)$$

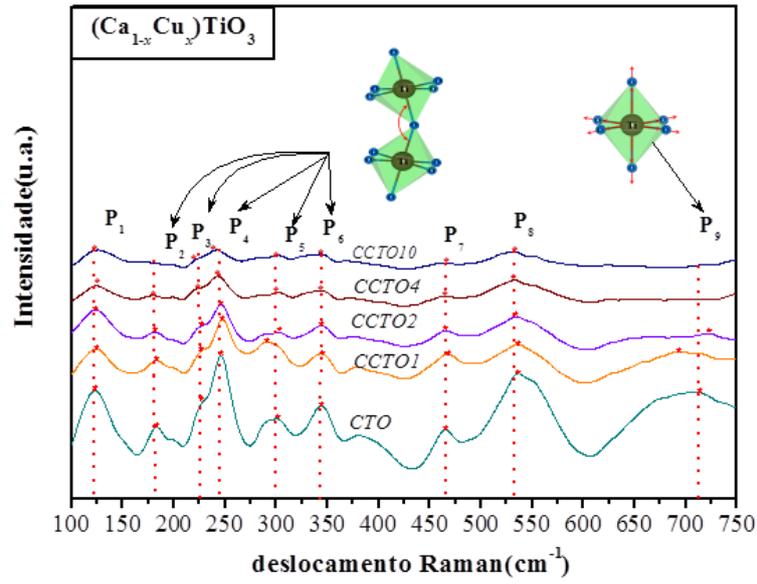
Os modos Raman ativos no espectro de MR são provenientes das vibrações decorrentes do estiramento, torção e flexão das ligações metal–oxigênio na estrutura cristalina do $CaTiO_3$. No entanto, pequenas mudanças na polarizabilidade na matriz¹³² causadas pelo método de síntese empregado, no caso deste trabalho, o método MH ou MPP, podem modificar a interação entre os íons e também promover uma sobreposição destes modos Raman ativos com outros

modos de baixa intensidade. O espectro de MR dos pós preparados pelos métodos MH e MPP estão apresentados na Figura 5.6 (a e b), onde nove modos Raman P_1 , P_2 , P_3 , P_4 , P_5 , P_6 , P_7 , P_8 e P_9 podem ser detectados, caracterizando uma estrutura cristalina ordenada a curto alcance.

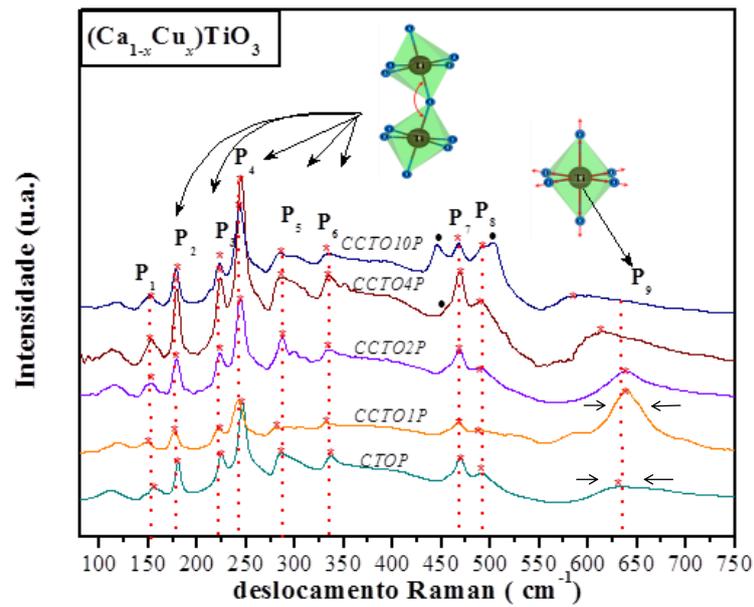
Segundo Marques et. al.¹², quando o material é submetido a um tratamento térmico, o efeito da temperatura é capaz de aumentar o grau de organização estrutural e também diminuir a quantidade de defeitos estruturais na estrutura cristalina. Consequentemente, este mecanismo promove uma interação mais forte entre os íons presentes no sistema, que é capaz de mudar a polarizabilidade das ligações metal-oxigênio. Devido a isto, o espectro de micro-Raman dos pós de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ preparados pelo método MPP, apresentam modos mais finos e intensos quando comparados com as amostras preparadas pelo método MH.

No espectro do $CaTiO_3$ o modo Raman P_1 é atribuído ao modo vibracional da matriz¹³³. Os modos Raman P_2 , P_3 , P_4 , P_5 e P_6 são relacionados a flexão das ligações O–Ti–O ou causados pelo fenômeno de “tilt” entre os clusters $TiO_6-\alpha-TiO_6$ adjacentes (Insert Fig. 5.7.). Os modos P_7 e P_8 são atribuídos aos modos torsionais das ligações Ti–O, enquanto que o modo P_9 é relacionado ao estiramento simétrico vibracional destas ligações^{134,135}. As posições dos modos Raman observados nos sistemas $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ preparados pelos métodos MH e MPP estão listados nas Tabelas 5.3 e 5.4, respectivamente.

Para as amostras preparadas pelo método MH, quando a concentração de Cu^{2+} aumenta de $x = 0$ (CTO) para $x = 0.02$ (CCTO2), foi observado que os modos Raman em 714, 693 e 723 cm^{-1} (P_9), respectivamente, apresentam-se deslocados. No entanto, nas amostras CCTO4 e CCTO10 este modo não foi detectado. Diferentemente dos espectros de MR das amostras preparadas pelo método MH, os pós de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ com $0 < x < 0,02$ preparados pelo método MPP, apresentaram uma intensificação da intensidade do modo P_9 com o aumento da concentração de dopante. Além disso, para as amostras CCTO4P e CCTO10P, um deslocamento deste mesmo modo foi observado e também outros modos Raman apareceram em 447 e 501 cm^{-1} (●).



(a)



(b)

FIGURA 5.6. Espectros micro-Raman dos pós de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ com $x = 0; 0,01; 0,02; 0,04$ e $0,10$ de Cu^{2+} preparados pelos métodos MH(a) e MPP(b), respectivamente.

Os deslocamentos das posições características dos modos Raman (Tabelas 5.2 e 5.3) comparados com a amostra de CaTiO_3 não dopada, podem ser relacionadas a quebra de simetria dos clusters CaO_{12} causada pela introdução do Cobre no sítio A da perovskita. Este efeito é causado pela natureza covalente das ligações Cu–O, as quais são capazes de modificar a densidade eletrônica dos clusters CaO_{12} e TiO_6 ¹³⁶, considerando sua interconexão na matriz de CaTiO_3 . Além disso, este efeito introduz defeitos estruturais na matriz, tais como distorções ou tensões na matriz, as quais podem modificar os modos rotacionais das ligações $\leftarrow\text{O}\leftarrow\text{Ti}\rightarrow\text{O}\rightarrow$ nos clusters TiO_6 .

Nos espectros Raman das amostras $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ com $0 < x < 0,02$ preparadas pelo método MPP, as flechas horizontais mostram que a amostra CTOP apresenta um pico largo e de baixa intensidade, sugerindo a presença das espécies $[\text{TiO}_6]\text{-V}_\text{O}^{\bullet\bullet}\text{-}[\text{TiO}_5]$ no material. A formação destas espécies no material também podem modificar os modos rotacionais das ligações $\leftarrow\text{O}\leftarrow\text{Ti}\rightarrow\text{O}\rightarrow$, produzindo uma assimetria eletrônica localizada, constituindo-se de uma região com alta densidade eletrônica (elétrons) e outra com baixa densidade (buracos). Para a amostra CCTO1P e CCTO2P este modo torna-se mais fino e intenso, sendo um indicativo de que o aumento da concentração de Cobre diminui a concentração de vacâncias de oxigênio nestes sistemas^{38,93}, ou seja, a dopagem corroborou à organização estrutural do sistema com o aumento da concentração dos clusters $[\text{TiO}_6]$ nos mesmos.

Assim, pode-se considerar que para os sistemas $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$, o processo de tratamento utilizado para eliminação do material orgânico (ácido cítrico e etilenoglicol) e formação da fase, tem uma maior influência para a formação de vacâncias de oxigênio no sistema quando comparado com o processo de oxidação das espécies Cu^{2+} presentes.

O deslocamento do modo P_9 nos pós CCTO4P e CCTO10P seria decorrente da presença da fase secundária $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. De acordo com trabalhos publicados a respeito do sistema^{127, 128}, na estrutura cristalina do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, para acomodar os clusters CuO_4 na estrutura, os clusters de TiO_6 estão deslocados do centro-simétrico e sua amplitude está relacionada com o comprimento das ligações Cu-O.

No $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ as distorções nos clusters TiO_6 causadas por mudanças no comprimento das ligações Cu-O aumentaria o número de

clusters $[\text{TiO}_5\text{VO}]^-$ $[\text{TiO}_6]$ na estrutura. Neste caso, a condutividade deste material ocorreria pela transferência de carga entre os clusters presentes no material, modificando a polarização das ligações metal-oxigênio.

As Tabelas 5.3 e 5.4 apresentam uma comparação dos modos Raman obtidos neste trabalho e os comparados com a literatura, em que as posições dos modos Raman obtidos são próximos aos publicados na literatura e as pequenas modificações são influenciadas por distorções e defeitos na matriz devido aos métodos de síntese empregados neste trabalho.

TABELA 5.3. Posição dos modos Raman obtidos a partir dos espectros das amostras $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ com $x=0; 0,01; 0,02; 0,04$ e $0,10$ de Cu^{2+} preparados pelo método MH.

Símbolo	Modos vibracionais	$(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ MH					Ref ⁴³
		0	0,01	0,02	0,04	0,10	
P ₁	<i>Ca-TiO₃</i>	122	123	123	123	123	134
P ₂		181	182	182	180	180	181
P ₃		227	227	226	228	228	224
P ₄	<i>O-Ti-O</i>	245	246	244	243	242	244
	<i>Modos de flexão</i>						
P ₅		296	290	291	304	304	287
P ₆		344	343	343	343	342	339
	<i>TiO₃</i>	464	467	465	465	465	464
P ₇	<i>Modos torsionais</i>						
		536	534	534	532	531	537
P ₈							
	<i>Ti-O estiramento</i>	714	693	723			669
P ₉	<i>simétrico</i>						

TABELA 5.4. Posição dos modos Raman obtidos a partir dos espectros das amostras $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ com $x=0; 0,01; 0,02; 0,04$ e $0,10$ de Cu^{2+} preparados pelo método MPP.

Símbolo	Modos vibracionais	$(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ MPP					Ref ⁷³
		0	0,01	0,02	0,04	0,1	
P ₁	<i>Ca-TiO₃</i>	156	148	151	151	151	157
P ₂		180	175	178	179	176	183
P ₃		224	222	222	222	222	227
P ₄	<i>O-Ti-O</i>	246	240	243	244	243	248
	<i>Modos de flexão</i>						
P ₅		285	290	287	285	283	287
P ₆		335	331	334	333	334	339
	<i>TiO₃</i>	470	467	466	468	468	470
P ₇	<i>Modos torcionais</i>						
		491	487	488	489	495	496
P ₈							
	<i>Ti-O</i>	631	638	636	617	589	692
P ₉	<i>estiramento simétrico</i>						

5.3. Espectroscopia de absorção na região do UV-vis(UV-vis)

Na literatura¹⁶, a energia do gap óptico é direta quando as transições eletrônicas ocorrem a partir dos estados de energia máxima (próximos ou dentro) da BV para os estados mínimos de energia (acima ou dentro) da BC, na mesma região de Brillouin. Um gap óptico indireto ocorre quando as transições eletrônicas dos níveis próximos ou dentro da BV para os estados de mínima energia da banda de condução acontecem em regiões diferentes da zona de Brillouin¹³⁷. A diferença entre os dois tipos de gap óptico estão apresentados na Figura 5.7.(a-b).

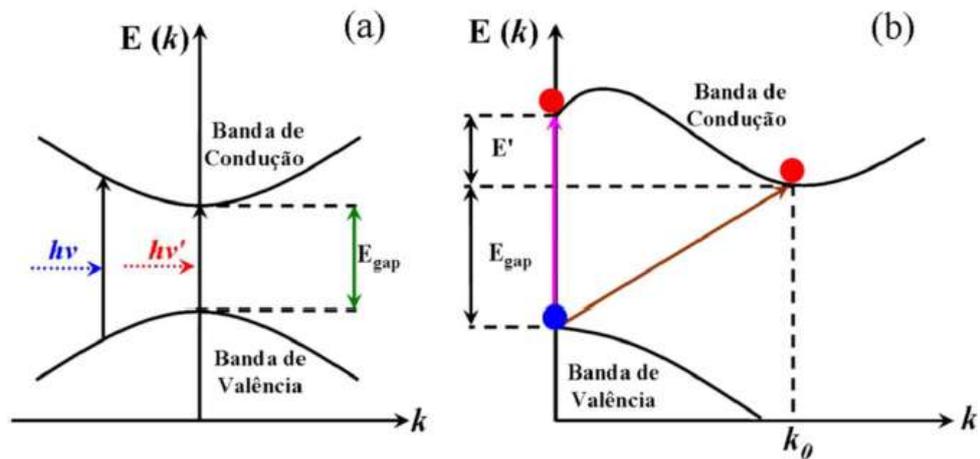


FIGURA 5.7. Absorção de fótons em um semicondutor. (a) *gap* direto; (b) *gap* indireto.

Assim, a presença de diferentes valores de E_{gap} calculados a partir dos espectros de UV-vis indicam a existência de diferentes níveis de energia entre a BV e a BC. Neste trabalho os valores de E_{gap} foram calculados de acordo com o método de Kubelka-Munk, descrito na seção 4.4. Os valores de *gap* óptico foram obtidos através da extrapolação do ajuste linear da curva, considerando a regressão linear, r , igual a 0,99. Nas Figuras 5.9 e 5.10. estão apresentados os espectros de absorção na região do UV-vis para as amostras $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ com $(0 < x < 0,10)$ preparadas pelos métodos MH e MPP, respectivamente.

Para os pós de CaTiO_3 (Figs.5.8.(a) e 5.9 (a)) as transições eletrônicas ocorrem dentro dos clusters TiO_6 , já que os orbitais $2p$ dos átomos de oxigênio estão associados aos níveis de energia da BV e os orbitais $3d$ dos átomos de titânio estão

relacionados a BC, os quais não estão uniformemente distribuídos na zona de Brillouin. Para o CaTiO_3 preparado pelo método hidrotérmico foi encontrado um gap óptico de 3,60 eV enquanto que para a mesma amostra preparada pelo método dos precursores polimérico um E_{gap} menor de 3,51 eV foi observado. Este comportamento indica que a quantidade de intermediários de energia dentro da banda de condução e da banda de valência são decorrentes de defeitos estruturais (distorções e/ou vacâncias de oxigênio) devido a quebra de simetria das ligações O-Ti-O.

No caso do método MH, a quantidade de defeitos estruturais é influenciada principalmente pelas altas taxas de cristalização e aquecimento, que levam a formação de distorções e/ou tensões na rede cristalina do CaTiO_3 . Já no caso do método MPP, quando o material é submetido a condições de tratamento térmico, a matriz torna-se mais organizada com o aumento da temperatura. Na amostra de CaTiO_3 preparada pelo método MPP, a formação de vacâncias de oxigênio se dá pela decomposição térmica dos reagentes orgânicos (ácido cítrico e etileno glicol) utilizados na síntese. Esta decomposição é gradual e a influência destes defeitos estruturais diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Conseqüentemente, este mecanismo reduz a presença destes níveis intermediários de energia entre a banda de condução e a banda de valência. Assim, um menor valor de E_{gap} foi observado para os sistemas preparados pelo método MPP.

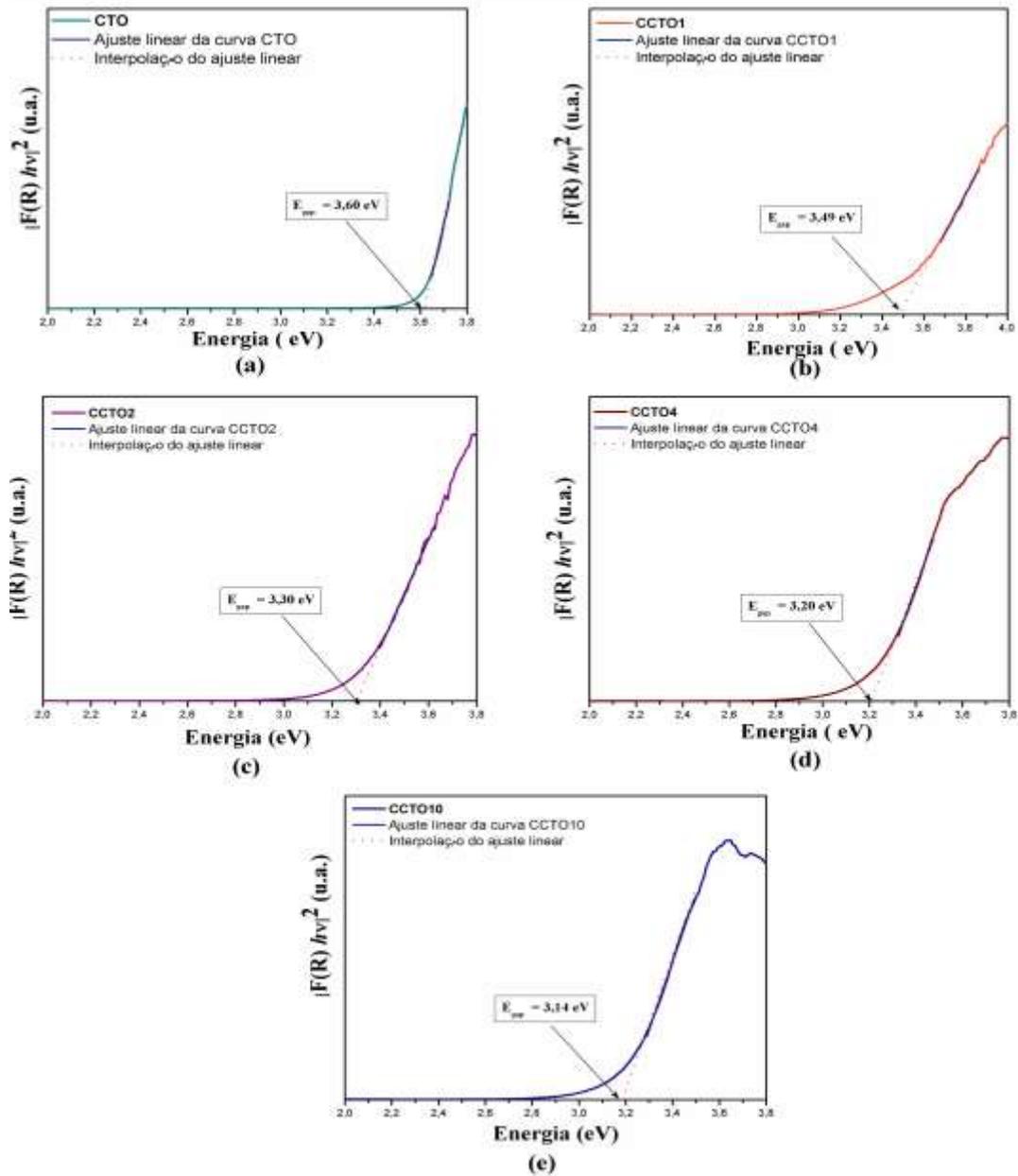


FIGURA 5.8. Espectros de absorção na região do UV-vis dos pós CTO(a), CCTO1(b), CCTO2(c), CCTO4(d), e CCTO10(e) preparados pelo método MH.

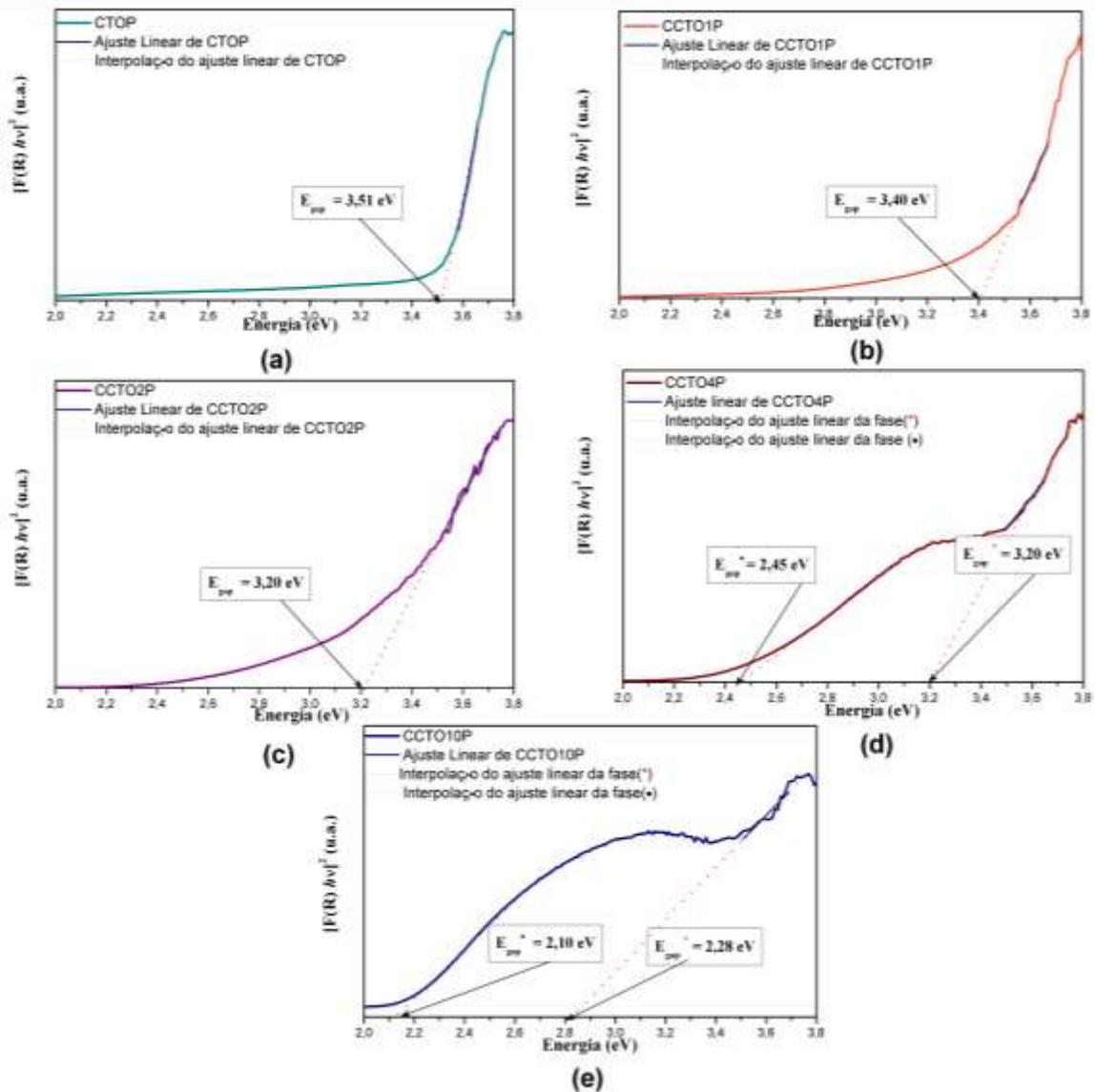


FIGURA 5.9. Espectros de absorção na região do UV-vis dos pós CTOP(a), CCTO1P(b), CCTO2P(c), CCTO4P(d) e CCTO10P(e) preparados pelo método MPP.

Para os pós de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ preparados por ambos métodos (Fig.5.8 e 5.9), os orbitais $3d$ dos átomos de cobre podem ser associados a banda de condução¹³⁸, então, uma redução do valor do E_{gap} foi observada para os sistemas a medida que a concentração de cobre aumenta. No entanto, para as amostras CCTO4P e CCTO10P foram encontrados dois valores de E_{gap} : um valor de E_{gap}

$=3,2$ eV e $E_{\text{gap}}^{\bullet} = 2,8$ eV para a fase de CaTiO_3 e um $E_{\text{gap}}^* = 2,45$ eV e $E_{\text{gap}}^* = 2,10$ eV relacionado a fase secundária de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ^{138,139} nos sistemas CCTO4P e CCTO10P, respectivamente.

A partir dos resultados obtidos pelo método de refinamento estrutural de Rietveld e espectroscopia de micro-Raman, pode-se deduzir que com a substituição dos íons Ca^{2+} pelos íons Cu^{2+} no sítio A do CaTiO_3 , há quebra de simetria dos clusters CaO_{12} e TiO_6 , em decorrência do caráter covalente das ligações Cu-O. Este efeito gera defeitos estruturais tais como distorções e/ou tensões na estrutura cristalina do CaTiO_3 , contudo, as diferentes taxas de cristalização, taxas de aquecimento, temperaturas de tratamento térmico, tempo de processamento e processo de crescimento dos cristais em ambos métodos são capazes de modificar a presença de níveis intermediários de energia entre a BC e a BV.

No caso das amostras de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ preparadas pelo método MPP, a introdução de defeitos estruturais na matriz está diretamente associada com a eliminação de material orgânico utilizada em decorrência da temperatura de tratamento térmico utilizada. Para os sistemas com $x > 0,02$ a presença destas espécies nos sistemas analisados estão principalmente associadas à formação da fase secundária $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. A presença destas espécies aumentaria a quantidade de níveis intermediários entre a BC e a BV e conseqüentemente seriam responsáveis pela redução do E_{gap} para os pós de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ com maior concentração do íon Cu^{2+} .

Baseados nesta hipótese pode-se considerar que os níveis intermediários de energia entre a BC e a BV são compostos de defeitos rasos e profundos. os defeitos rasos relacionados a um maior gap óptico são associados a emissões na região do violeta e do azul (emissão azul). Enquanto que os defeitos profundos são relacionados a um menor gap óptico e também são considerados como centros emissores responsáveis por uma emissão fotoluminescente na região do verde, amarelo, laranja e vermelho do espectro eletromagnético (emissão verde). Uma representação esquemática da relação entre o valor de gap óptico e a resposta fotoluminescente em materiais está apresentada na Figura 5.10.

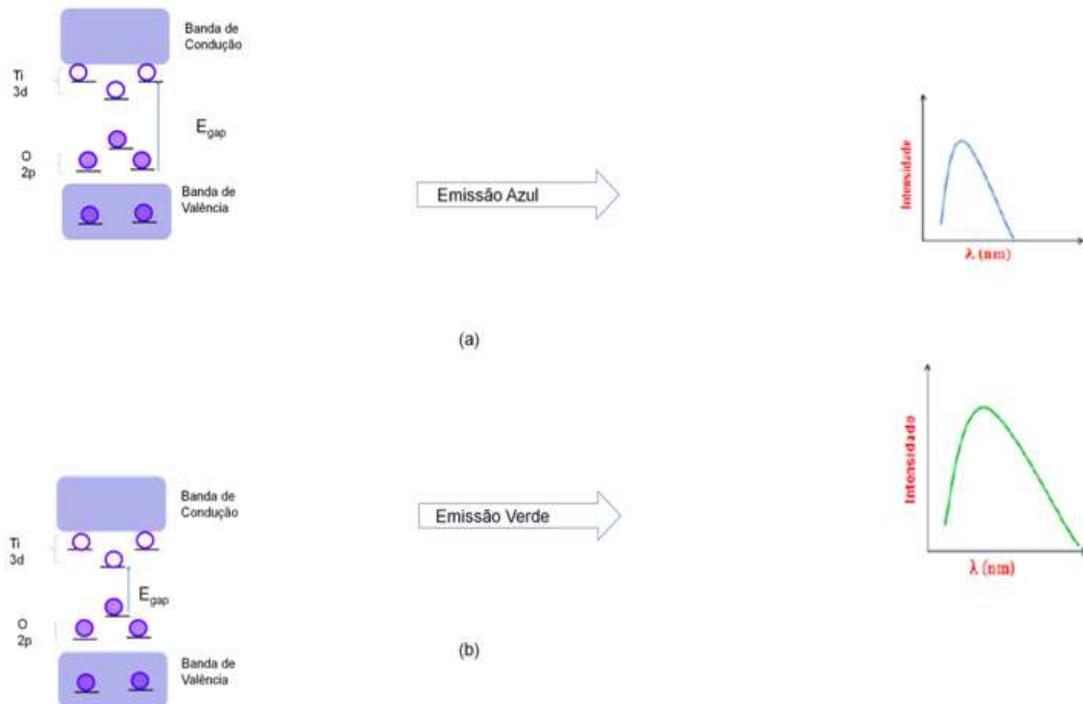


FIGURA 5.10. Representação esquemática da correlação entre o valor do gap óptico (E_{gap}) e resposta fotoluminescente apresentada pelos materiais. Representação de defeitos rasos(a) e defeitos profundos(b).

5.4. Espectroscopia de emissão de fotoluminescência(FL)

A Figura 5.11 apresenta os espectros de emissão dos pós de CaTiO_3 preparados pelos métodos MH e MPP.

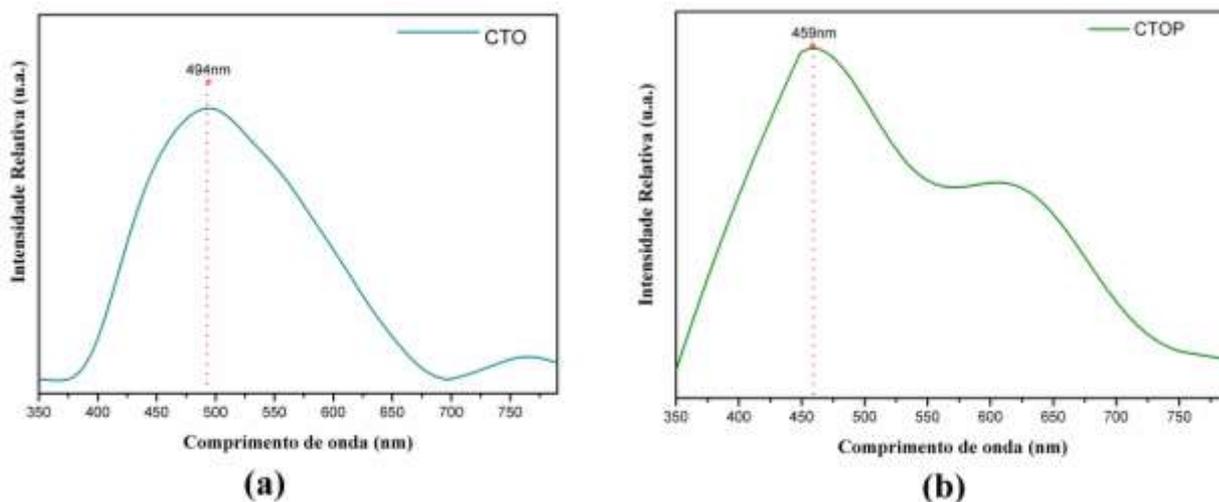


Figura 5.11 Espectros de emissão das amostras CTO(a) e CTOP(b) preparadas pelos métodos MH e MPP, respectivamente.

De acordo com a literatura^{97,98,99,100}, as propriedades fotoluminescentes dos pós de CaTiO_3 são relacionados a presença de defeitos estruturais em sua rede cristalina. Como pode ser observado na Figura 5.11, o pó de CaTiO_3 não dopado preparado pelo método MH apresenta uma intensa banda emissão na temperatura ambiente em 494 nm e uma outra banda de emissão de menor intensidade em 760 nm. Contudo, o pó de CaTiO_3 preparado pelo método MPP apresenta uma banda de emissão deslocada para regiões de menores comprimentos de onda. Na Figura pode-se observar que esta amostra apresenta uma banda de emissão com máximo situado em 456 nm e um ombro situado em 606 nm. Este comportamento está relacionado com as diferentes transições eletrônicas envolvidas no processo de excitação e emissão, as quais estão diretamente relacionadas com o procedimento empregado.

Na Figura 5.12, com a substituição do Ca pelo Cu nos pós $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ MH, foi observado que a banda de emissão desloca-se para maiores comprimentos de onda, correspondente a região verde no espectro eletromagnético. No entanto, os sistemas $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ ($0,01 > x > 0,10$) apresentam uma banda larga

de emissão na região do visível do espectro eletromagnético em aproximadamente 450nm(região azul) e uma banda de emissão intensa situada em 820 nm (região infravermelho). Esta banda larga localizada na região do infravermelho pode ser relacionada a distorções e/ou tensões na rede cristalina do CaTiO_3 , as quais estão relacionadas com a natureza covalente das ligações Cu-O^{140} . A Figura 5.13. (a-b) apresenta os espectros de emissão das amostras de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ preparados pelo método MPP.

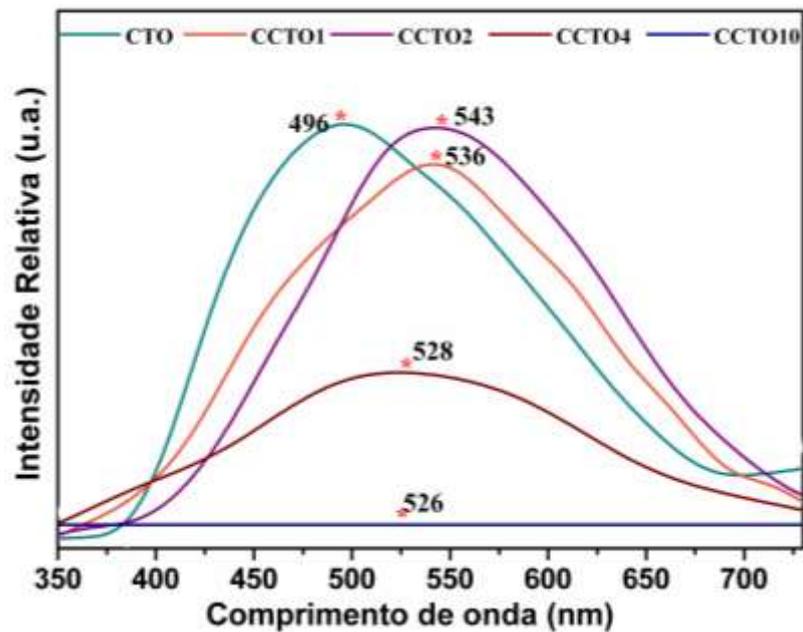


FIGURA 5.12. Espectros de emissão fotoluminescente das amostras CTO, CCTO1, CCTO2, CCTO4, CCTO10 preparadas pelo método MH.

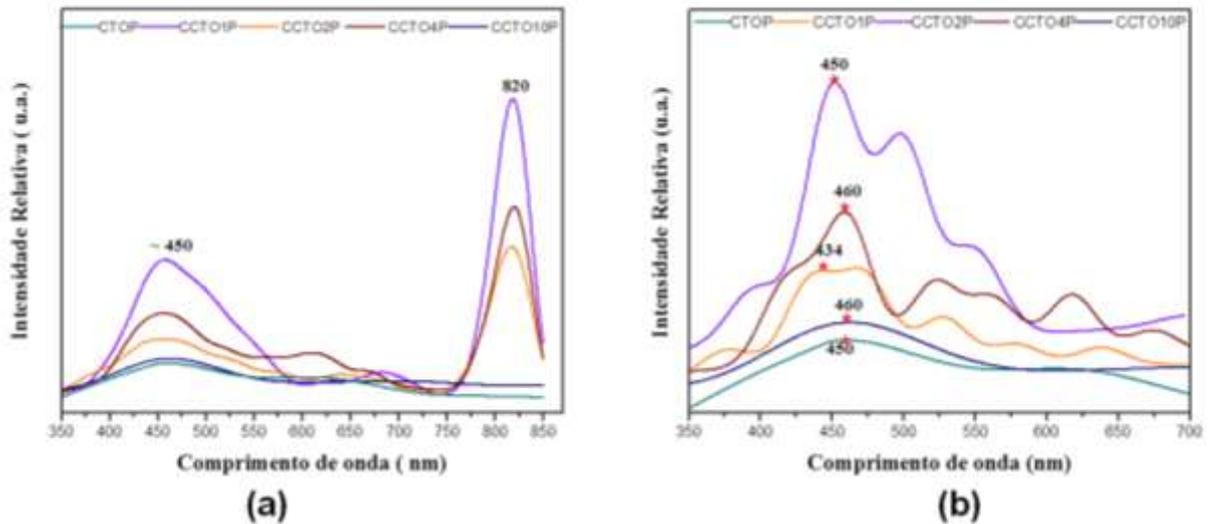


FIGURA 5.13.(a) Espectro de emissão fotoluminescente das amostras CTOP, CCTO1P, CCTO2P, CCTO4P e CCTO10P preparadas pelo método MPPe (b) banda de emissão fotoluminescente entre 350 e 700 nm, respectivamente.

Os sistemas $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ preparados pelos métodos MH e MPP apresentam bandas largas de emissão características de sistemas em que os processos de relaxação ocorrem por diferentes caminhos, envolvendo níveis intermediários de energia inseridos no gap óptico. Assim, a decomposição destas bandas foram utilizadas com o específico objetivo de obter informações a respeito das transições eletrônicas que influenciam a resposta fotoluminescentes destes materiais(Figs. 5.11, 5.12 e 5.13). A posição e a porcentagem da area correspondentes a cada componente para as amostras prepradas pelos métodos MH e MPP estão apresentadas nas Figuras 5.14, 5.15 e 5.16, respectivamente.

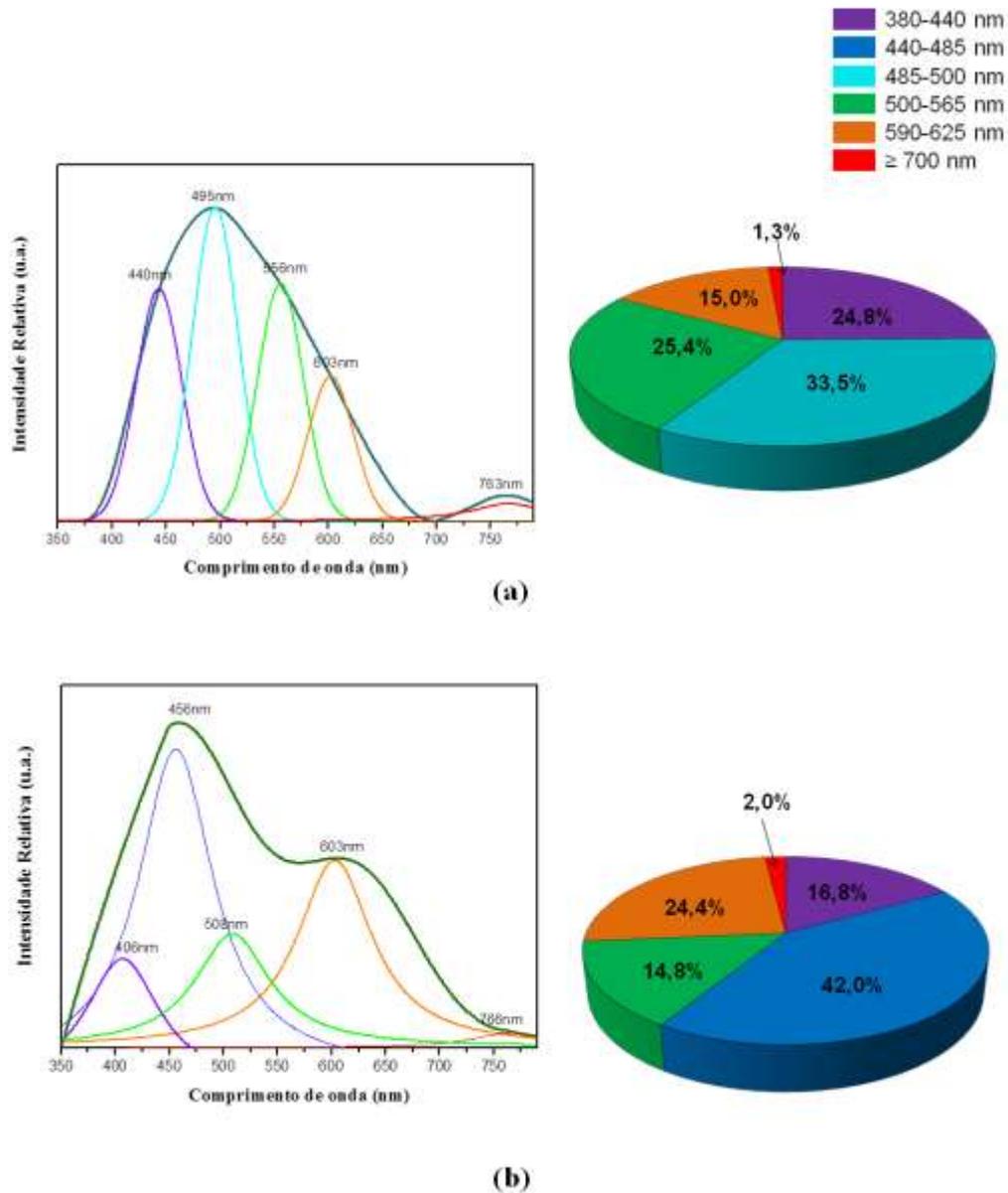


Figura 5.14. Áreas de cada componente calculadas a partir da deconvolução dos espectros das amostras CTO(a) e CTOP(b) analisadas.

Analisando os espectros da Figura 5.14, pode-se dizer que a amostra de CaTiO_3 preparada pelo método MH (Fig.5.14(a)) pode ser decomposta em cinco componentes: uma região do violeta (máximo em torno de 440nm), uma na região ciano (máximo em torno de 495 nm), uma na região verde (máximo em torno de 556 nm), uma na região do laranja (máximo em torno de 603 nm) e uma na região do infravermelho (máximo em torno de 763 nm). Para esta amostra, a componente ciano foi a que apresentou a maior porcentagem (33,5%). Mudando o método de preparação foi observado que a banda de emissão do CaTiO_3 também pode ser

decomposta em cinco componentes com máximos situados em torno de 406, 456, 508, 603 e 766 nm, respectivamente. Além disso, esta amostra apresentou uma maior porcentagem das componentes azul(42,0%) e laranja (24,4%)quando comparada com a amostra preparada pelo método MH. Este comportamento está relacionado com os menores valores de gap óptico observados ($E_{\text{gap}}= 3,51$ eV) e indica que defeitos profundos podem estar associados a emissão fotoluminescente, já que uma menor energia é necessária para que as transições eletrônicas ocorram.

Estas diferenças encontradas para o CaTiO_3 preparado por diferentes métodos, como já mencionado anteriormente, está associado com as diferentes taxas de aquecimento, taxas de crescimento, temperatura de processamento entre outros. No caso dos titanatos, estes efeitos podem causar distorções nos ângulos diedrais entre os clusters TiO_6 - α - TiO_6 ou podem ser associadas a formação de vacâncias de oxigênio. As vacâncias de oxigênio constituem os pares eletrons-buraco na estrutura, e assim como as distorções geradas na rede cristalina, podem modificar a polarização da estrutura, e influenciando no processo de transferência de carga, e conseqüentemente, na resposta fotoluminescente apresentada pelo material.

As bandas de emissão das amostras $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ preparadas pelo método MH podem ser decompostas em três componentes: Uma componente violeta(máximo em torno de 438nm), uma componente azul (máximo em torno de 488nm) e uma componente verde(máximo em torno de 551nm). Analisando a evolução da emissão fotoluminescente das amostras CTO1, CCTO2 e CCTO4 preparadas pelo método MH, foi observado que as amostras exibem uma emissão situada em 560 nm. Além disso, a porcentagem da área da componente verde aumenta com a concentração de cobre. Para os pós a emissão verde (menos energética) foi acompanhada pela redução do band gap, que é relacionada a inserção de defeitos profundos, entre a banda de condução e a banda de valência.

Baseado no resultados de MR e refinamento estrutural de Rietveld, a polarização dos pós de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ pode ser associada com o deslocamento dos clusters TiO_6 - TiO_6 adjacentes do centro-simétrico em função da concentração de cobre nos sistemas. Os efeitos de quebra de simetria nos clusters TiO_6 resultam em defeitos estruturais na estrutura cristalina e estão fortemente relacionados com a formação de clusters $[\text{TiO}_6]'_o \leftrightarrow [\text{TiO}_6]''_d$ (o = ordenados, d = desordenados) nos pós de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ MH.

A distorção entre estes clusters complexos causa uma polarização ou diferença na densidade de carga na estrutura, a qual é capaz de promover uma transferência de carga entre as espécies $[\text{TiO}_6]_{\text{d}}^{\times} \xrightarrow{e'} [\text{TiO}_6]_{\text{o}}^{\times}$. Estes clusters complexos podem também criar pares buracos (h^{\bullet}) \leftrightarrow elétrons (e^{\bullet}) ou $[\text{TiO}_6]_{\text{d}}^{\bullet} \leftrightarrow [\text{TiO}_6]_{\text{o}}^{\bullet}$ nas amostras CTO, CCTO 1, CCTO 2, CCTO4 e CCTO10.

O processo de transferência de carga nos pós de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ MH podem ser representados pela notação de Kröger-Vink¹⁴¹ na equação (13):



A emissão fotoluminescente não é somente afetada por defeitos estruturais no formador de rede, mas também por defeitos estruturais no modificador de rede. Como há interconecção entre os clusters TiO_6 e CaO_{12} na estrutura perovskita, assim, também pode-se supor um aumento de clusters $[\text{CaO}_{12}]_{\text{o}}^{\bullet} \leftrightarrow [\text{CaO}_{12}]_{\text{d}}^{\bullet}$ (o = ordenados, d = desordenados) distorcidos na estrutura ortorrômbica de CaTiO_3 .

Os defeitos estruturais na estrutura perovskita podem também ser associados à transferência de carga entre os clusters complexos $[\text{CaO}_{12}]_{\text{d}}^{\times}$ e $[\text{CaO}_{12}]_{\text{o}}^{\times}$. Assim, o modelo proposto para o formador de rede também pode ser estendido para modificador de rede, o qual também pode ser representado pela notação de Kröger-Vink¹⁶⁰ na equação (14):



Então, para estas amostras o processo de recombinação radiativa será mais favorecido pelo processo de transferência de carga entre os clusters distorcidos presentes na estrutura cristalina dos sistemas preparados pelo método MH.

Pela Figura 5.13(a-b) foi possível se observar que para os sistemas preparados pelo método MPP as amostras apresentam uma emissão centrada em 460 nm. Pela deconvolução dos espectros de emissão das amostras CCTO1P, CCTO 2P e CCTO4P(Fig. 5.16(a-c)) verificou-se a presença de seis componentes: uma componente violeta (390-418 nm), uma ou duas componentes azuis (460-490

nm), uma ou duas componentes verdes (500-565 nm), uma componente laranja (máximo em 617 nm) e uma componente vermelho (máximo em 670 nm).

A amostra CCTO1P(Fig.5.16(a)) apresenta duas componentes na região do azul(37,9%) e duas componentes na região do verde (38,4%). A medida que a quantidade de Cu aumenta para $x = 0,02$ (CCTO2P), a área da componente azul se desloca para 460 nm e sua área aumenta para 41,05%(Fig.5.16(b)). Nesta amostra, a componente verde também se desdobra em duas componentes e sua área diminui para 38,15%. Além disso, há o aparecimento de uma componente vermelha em 670 nm (2,2%)

A amostra CCTO4P(Fig. 5.16(c)) apresenta também uma componente azul(39%) e duas componentes verdes(15%) as quais apresentam uma redução na porcentagem de área quando comparada com as outras amostras. Esta diminuição é acompanhada por um aumento da porcentagem da componente laranja (17%) e vermelha(7%), indicando que há um deslocamento da banda de emissão para maiores comprimento de onda.

A partir dos resultados obtidos, pode-se dizer que a temperatura de tratamento térmico tem uma grande influência na redução do gap óptico e deslocamento da banda de emissão para maiores comprimentos de onda, observados para estes sistemas. Este efeito seria associado a presença de vacâncias de oxigênio, o qual seria relacionado com a perda de material orgânico e devido a presença da fase secundária $\text{CaCu}_3\text{T}_{i4}\text{O}_{12}$ nos sistemas CCTO4 e CCTO10. Todos estes efeitos podem gerar distorções e/ou tensões na rede cristalina modificando a polarização e/ou densidade de cargas do CaTiO_3 , e conseqüentemente, a transferência de carga entre os clusters complexos na estrutura.

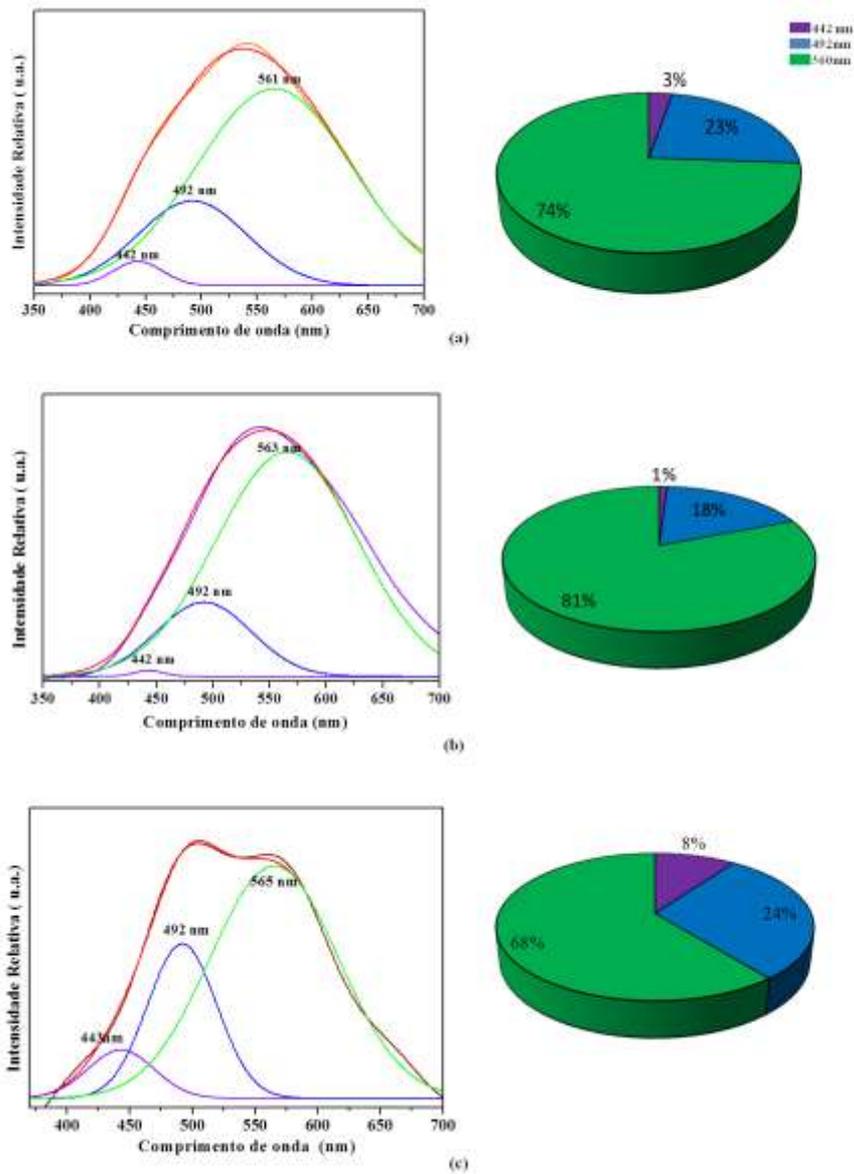


FIGURA 5.15. Áreas de cada componente calculadas a partir da deconvolução dos espectros das amostras CTO(a), CCTO1(b), CCTO2(c) e CCTO4(d) analisadas.

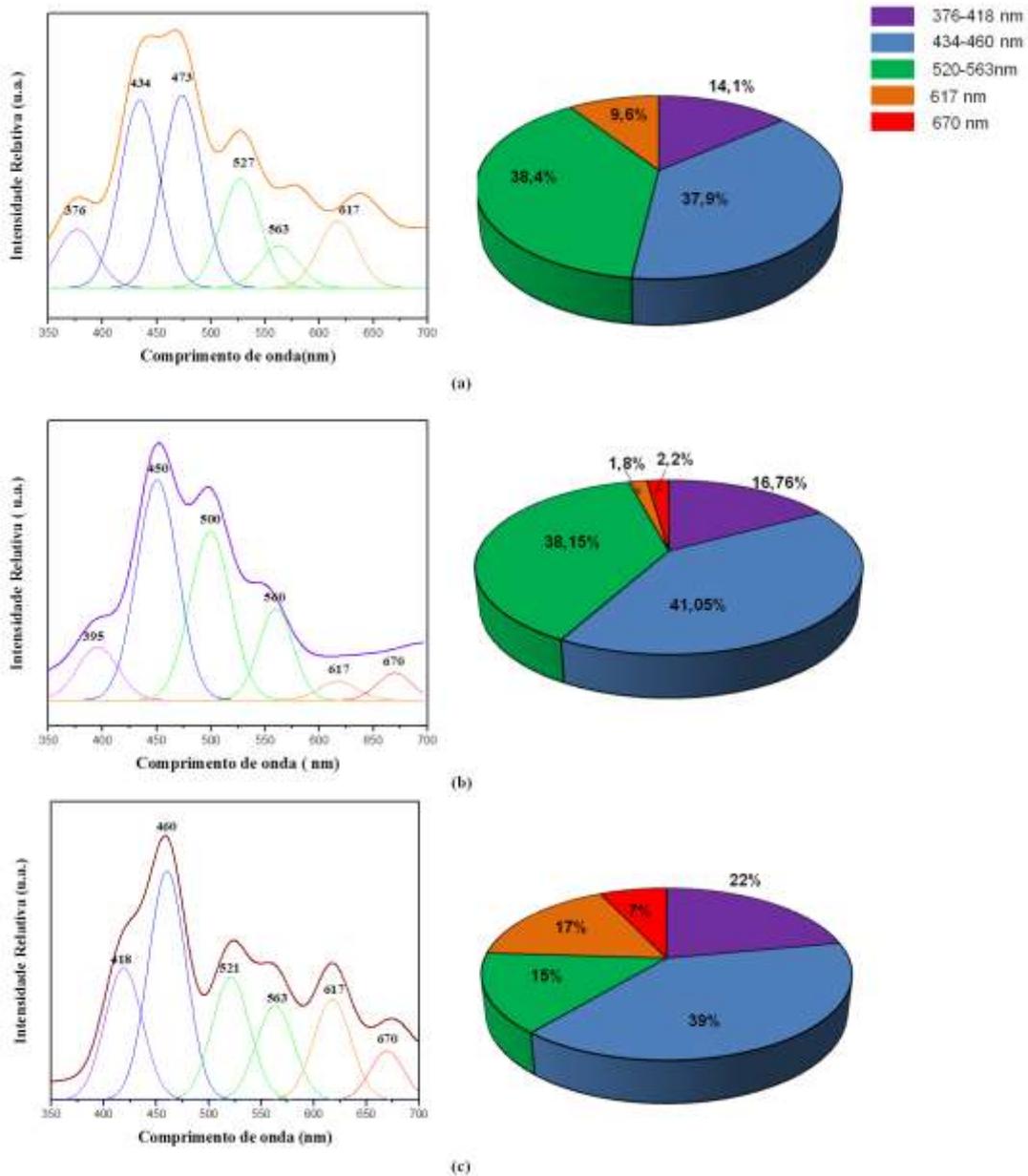


FIGURA 5.16. Áreas de cada componente calculadas a partir da deconvolução dos espectros das amostras CCTO1P(a), CCTO2P(b) e CCTO4P(c) analisadas.

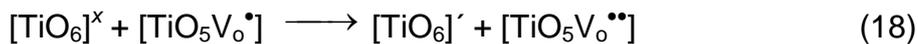
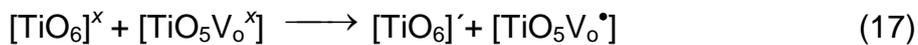
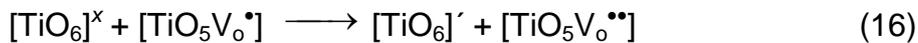
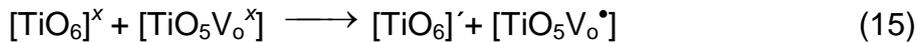
No caso, da amostra CCTO1P, foi observado um aumento na porcentagem das componentes verdes (defeitos rasos) do espectro eletromagnético. Contudo, para a amostra CCTO2P, há uma maior contribuição de defeitos profundos, que é acompanhado a uma maior contribuição das componentes azuis do espectro eletromagnético.

Segundo alguns autores⁷⁹⁻⁸², na temperatura utilizada de tratamento há a presença das espécies $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, no entanto, os resultados de MR

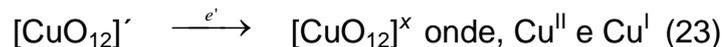
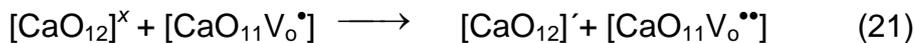
apresentados na Figura 5.7 mostraram que processo de tratamento utilizado para eliminação do material orgânico (ácido cítrico e etilenoglicol) e formação da fase, tem uma maior influência para a formação de vacâncias de oxigênio no sistema quando comparado com o processo de oxidação das espécies Cu^{2+} presentes.

Estas espécies tem um importante papel na formação dos pares elétron-buraco na estrutura ($h^{\bullet} - e^{-}$), os quais resultariam no gradiente de carga na matriz. O processo de transferência de carga para este sistema pode ser representado pela notação de Kröger-Vink¹⁶⁰ nas equações:

Para o formador de rede



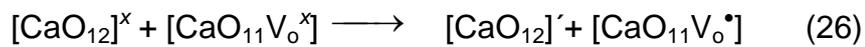
Este modelo também pode ser estendido para os modificadores de rede:



Na Fig. 5.16 (c), foi observado que para a amostra CCTO4P, há um alargamento da banda de emissão fotoluminescente, o qual é acompanhado por um aumento da porcentagem das componentes laranja e vermelha do espectro magnético. Este mesmo comportamento foi observado para a amostra CCTO10P (Fig. 5.16). A presença da fase CCTO nestes sistemas é o responsável pelo deslocamento da banda larga de emissão para regiões de maior comprimento de onda e também pelo aumento da condutividade destes sistemas.

De acordo com o observado pelos resultados de micro-Raman para estas amostras, foram observadas mudanças nos modos rotacionais das ligações Ti-O. Estas mudanças observadas aumentam a quantidade de $\text{TiO}_5\text{V}_o^{\bullet} - \text{TiO}_6$ na estrutura do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Neste caso, o aumento da condutividade estaria

relacionada com a transferência de carga dos clusters $\text{TiO}_5\text{V}_\text{o}^\bullet$ para CuO_4' e dos clusters $\text{TiO}_5\text{V}_\text{o}^\times$ para CuO_4^\times . Neste processo haverá também a transferência de carga dos clusters CuO_4' para CuO_4^\times . Neste trabalho, é suposto que a formação destas espécies na fase de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ é favorecida pelo tratamento térmico utilizado na síntese destes sistemas, de acordo com alguns trabalhos publicados. O processo de transferência de carga para este sistema pode ser representado pela notação de Kröger-Vink¹⁶⁰ nas equações:



5.5. Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução(FE–SEM) e Análise pelo Método Volumétrico de Adsorção de Gases de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

A área superficial dos pós de $(Ca_xCu_{1-x})TiO_3$ preparados pelo método MH e MPP foi analisada pelo método de adsorção de nitrogênio pelo método BET e os resultados estão apresentados na Tabela 4.4.

TABELA 5.5. Área superficial das amostras de $(Ca_xCu_{1-x})TiO_3$ preparadas pelo método MH e MPP.

<i>Método Hidrotérmico assistido por micro-ondas (MH)</i>	
<i>Amostra</i>	<i>Área superficial (m²/g)</i>
CTO	12,05
CCTO1	14,12
CCTO2	11,20
CCTO4	6,41
CCTO10	5,11
<i>Método dos Precursores Poliméricos (MPP)</i>	
CTOP	3,61
CCTO1P	4,04
CCTO2P	3,75
CCTO4P	1,68
CCTO10P	1,56

A área de uma determinada massa de sólido é inversamente proporcional ao tamanho de suas partículas¹³⁷. Considerando-se o caso ideal de partículas cúbicas homogêneas com vértices de comprimento l , a área específica A , designada como sendo a área de 1g de sólido é dada por:

$$\tau = \frac{6}{\rho A} \quad (29)$$

$$\rho = \frac{m}{V_M} \quad (30)$$

Em que τ é o tamanho de partícula, ρ é a densidade obtida pela equação(37), V_M é o volume molar, m é a massa de material utilizada e A é a área superficial da amostra. Para sólidos com formas irregulares e diferentes tamanhos de partícula essa relação se torna mais complexa, porém ainda pode ser usada como um indicativo da relação entre área e tamanho de partícula.

Analisando esta equação para os sistemas $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ preparados pelo método MH e MPP, pode-se supor que as partículas dos pós obtidos pelo método MH se apresentam menores e o tamanho de partícula aumenta a medida que concentração de cobre aumenta. O mesmo comportamento foi verificado para os pós preparados pelo método MPP, no entanto, a baixa área superficial indica que as partículas são maiores nestas amostras.

A Figura 5.17. ilustra as micrografias das amostras CTO(a), CCTO1(b), CCTO2(c), CCTO4(d) e CCTO10(d) preparadas pelo método MH, respectivamente.

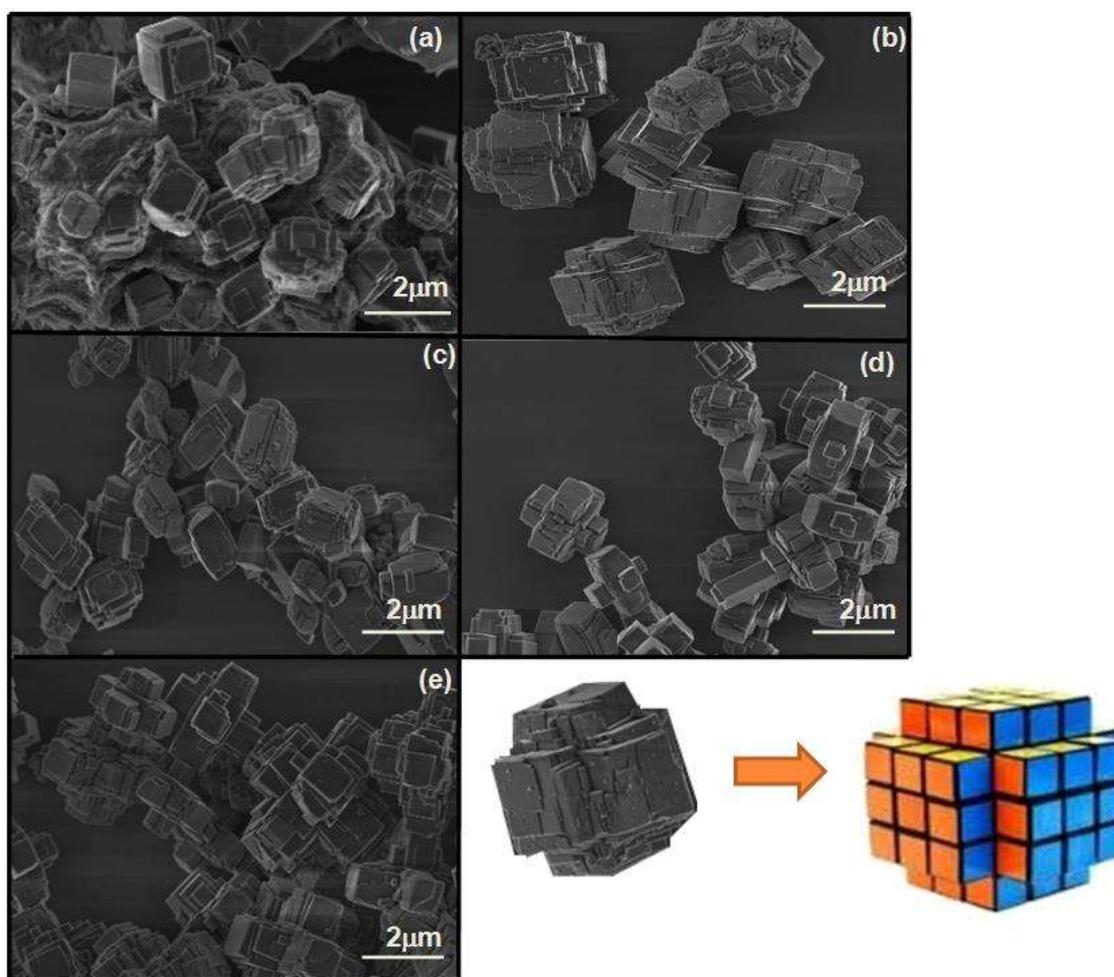


FIGURA 5.17. Micrografia dos pós CTO(a), CCTO1(b), CCTO2(c), CCTO4(d) e CCTO10(e) preparados pelo método MH.

As imagens de FE–SEM mostraram que o pó de $(Ca_xCu_{1-x})TiO_3$ preparado pelo método hidrotérmico é constituído de cristais polidispersos e aglomerados, os quais exibem uma morfologia de microcubos irregulares de acordo com as referências^{16,42}. Alguns destes microcubos são pequenos, regulares e bastante facetados, os quais apresentam uma superfície lisa que pode ser associado a exposição deste material às micro–ondas. Estes resultados também estão de acordo com os resultados de área superficial obtidos na análise de BET.

O possível mecanismo de crescimento foi proposto a fim de se explicar detalhadamente o efeito das micro-ondas e das condições experimentais na morfologia destes microcristais (Figura 5.18).

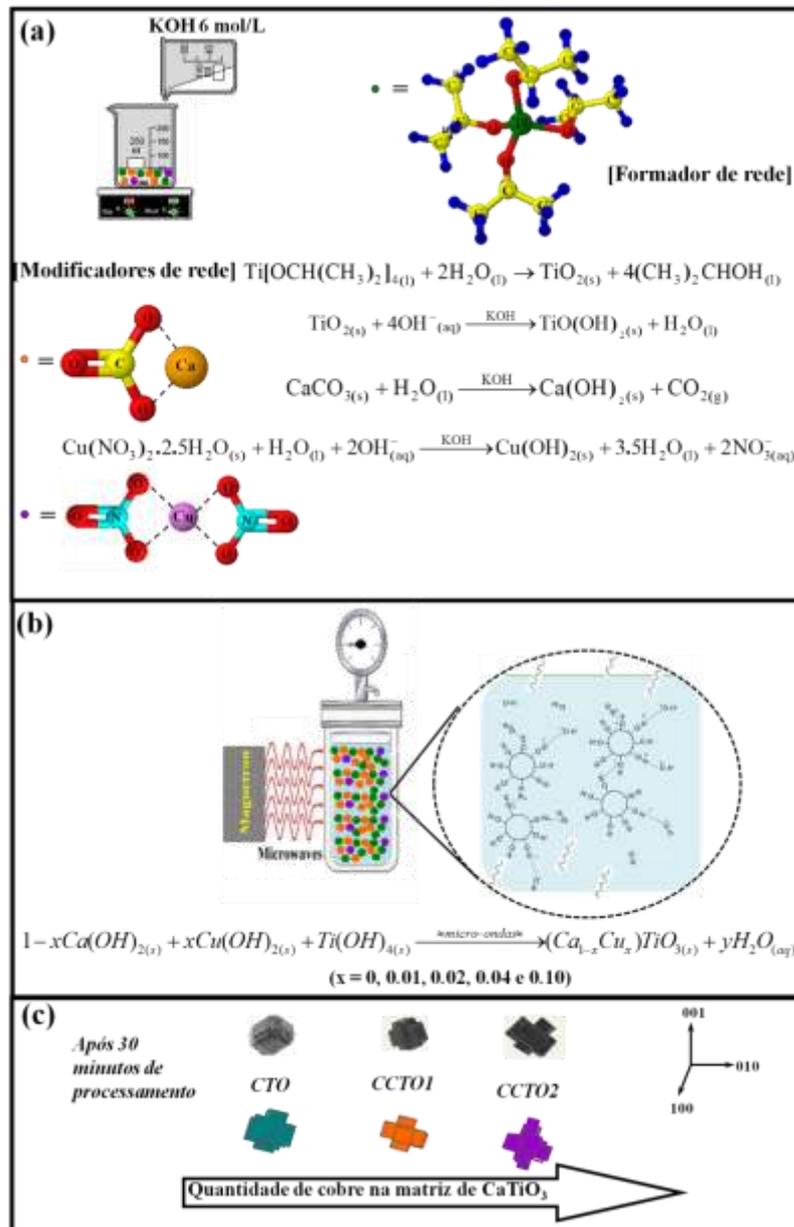


FIGURA 5.18. Representação esquemática do mecanismo de crescimento proposto para os pós $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ preparados pelo método MH.

Na síntese dos pós de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ utilizando-se condições básicas (KOH [6M]), inicialmente, ocorre a hidrólise dos cátions Ca^{2+} , Cu^{2+} and Ti^{4+} resultando nos respectivos precipitados $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (Fig. 5.18(a)). No $\text{pH} = 14$, há um excesso de íons OH^- ions no meio reacional, além

disso, neste pH os íons Cu^{2+} não reagem diretamente com os íons Ti^{4+} , e assim, somente as espécies $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ são formadas ao final da síntese⁴³.

Dentro do reator hidrotérmico de Teflon, a radiação micro-ondas interage com os dipolos permanentes da fase líquida (água), a qual induz a vibração das partículas carregadas ou moléculas, resultando num rápido aquecimento da solução e, conseqüentemente, na dissociação das espécies formadas $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and $\text{TiO}(\text{OH})_2$ em íons Ca^{2+} , Cu^{2+} , Ti^{4+} e OH^- . Os grupos hidroxilas livres estarão localizados na superfície das partículas, as quais estão interconectadas por meio de pontes de hidrogênio. Assim, com o aquecimento da solução promovido pela vibração molecular há a quebra destas ligações, e a taxa de desidratação aumenta. Como consequência deste processo, a partir dos hidróxidos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e $\text{TiO}(\text{OH})_2$ há a formação dos microcubos de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ (Fig. 5.18 (b)).

Além disso, a radiação micro-ondas e o excesso dos grupos hidroxilas no meio reacional são capazes de acelerar as partículas sólidas a elevadas velocidades aumentando as colisões interpartícula, induzindo a sua coalescência no ponto da colisão. Este mecanismo é responsável pela rápida nucleação das pequenas partículas de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$, assim como a formação de aglomerados. Este mecanismo de crescimento é conhecido como Ostwald Ripening.

A partir das imagens na Figura 5.17, foi observado que o processo de agregação destas partículas é favorecido ao longo dos planos energeticamente favoráveis. Ao estudar o mecanismo de crescimento de pós de CuO preparados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, Moura et. al.¹⁴² verificou que o pó obtido apresentava a morfologia de placas as quais cresciam ao longo dos planos (100) e (010).

Neste trabalho, a formação das espécies $\text{Cu}(\text{OH})_2$ modifica as interações eletrostáticas entre os íons e promovendo a formação inicial de placas de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ (Fig. 5.18. (b)). Um outro fator a ser considerado, é o processo de auto-agregação ("self-assembly") das partículas, o qual é favorecido em determinados planos cristalográficos. No caso dos microcubos, a agregação é favorecida nas direções preferenciais (100) e (010)¹⁴³.

Com o aumento da concentração de Cu^{2+} de $x = 0$ para 0,10, a presença destes íons promove um aumento da interação eletrostáticas entre as espécies no sistema reacional. Como consequência, as placas são dissolvidas e

condensadas ao longo das direções(100) e (010) formando cubos irregulares os quais crescem nestas direções(Figs. 5.18(b,c)). Este comportamento está relacionado com a diminuição da área superficial de 12 para 5 m²/g observado para os sistemas (Ca_{1-x}Cu_x)TiO₃.

A representação esquemática do mecanismo de crescimento dos pós de (Ca_{1-x}Cu_x)TiO₃ preparados pelo método MH estão apresentadas na Fig 5.18.

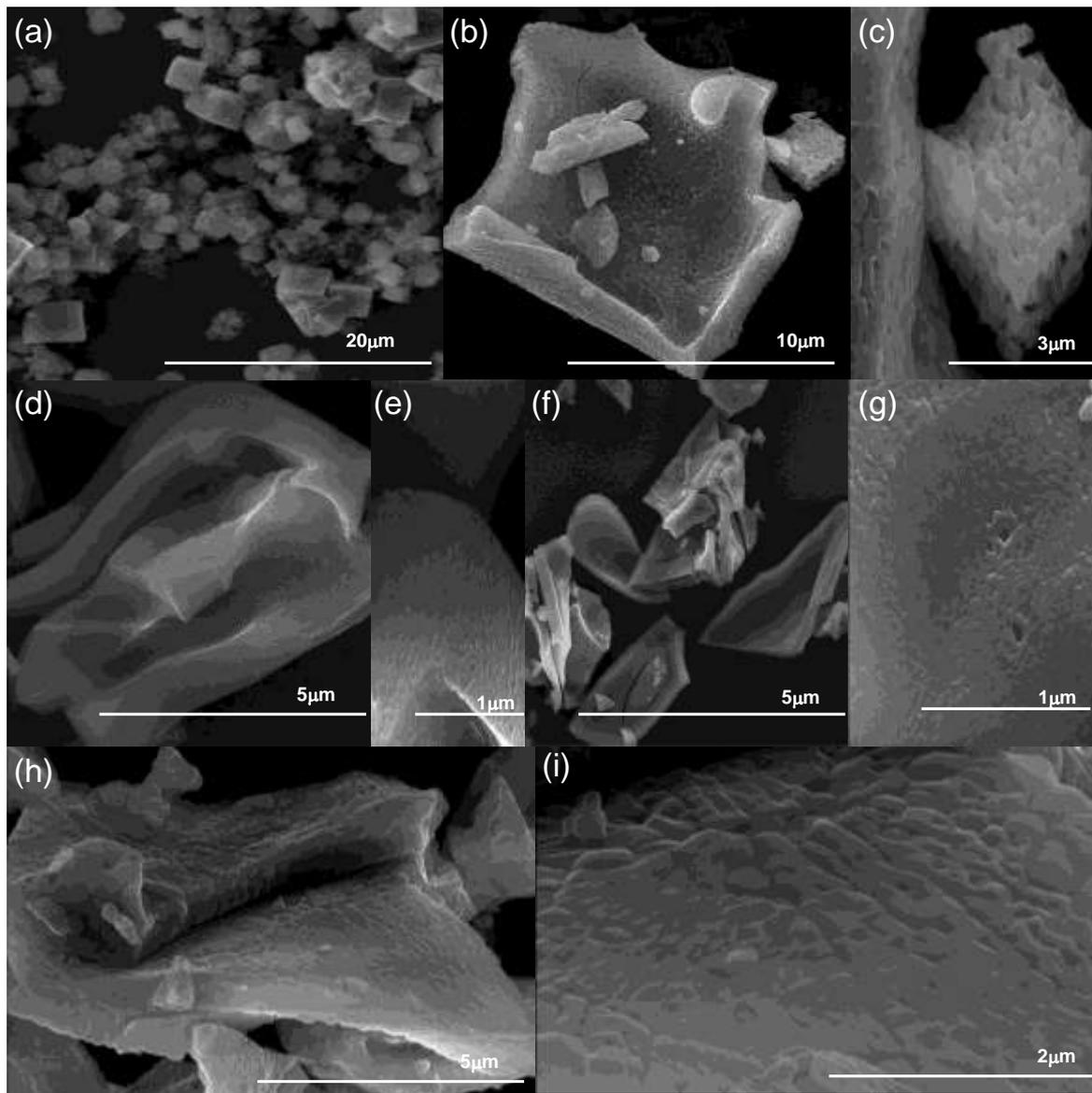


FIGURA 5.19. micrografias dos pós CTOP(a), CCTO1P(b;c), CCTO2P(d;e), CCTO4P(f;g) e CCTO(h;i), respectivamente.

A Figura 5.19 apresenta as micrografias das amostras de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ preparadas pelo método MPP, em que foi observado que os pós obtidos por este método, diferentemente do método MH, apresentam partículas irregulares com morfologia lamelar e com alto grau de aglomeração, o que explica os baixos valores de área superficial encontrados para estes sistemas.

Pode também ser observado na Figura 5.19. (a) que há pouco contato entre as partículas no pó CTOP. Nesta amostra, como as partículas são pouco reativas (área superficial de $3,61\text{m}^2/\text{g}$), durante o tratamento térmico realizado, o sistema não terá energia suficiente para iniciar o processo de sinterização (formação de pescoço). Assim, as partículas estão apenas agregadas.

Quando a concentração de Cu^{2+} aumenta de $x = 0$ para $0,01$ (Fig. 5.19 (b) e (c)), as partículas estão bem mais aglomeradas, desde que a área superficial destas amostras aumenta de $3,61$ para $4,04\text{ m}^2/\text{g}$. Então, durante o tratamento térmico, o contato entre as partículas dar-se-á por forças fracas de van der Waals. Estes novos contatos formados começarão a sinterizar (formação de pescoço) e como consequência haverá a formação de grandes aglomerados⁶⁷.

Por esta micrografia também se pode observar que a amostra CCTO1P apresenta-se bastante porosa, quando comparada com as amostras CCTO2P, CCTO4P e CCTO10P (Fig. 5.19(d-i)), isto explica o motivo desta amostra ter apresentado uma área superficial maior ($4,04\text{ m}^2/\text{g}$) que as demais composições. Além disso, à medida que a concentração de Cu^{2+} aumenta para $x > 0,02$, as partículas tornam-se mais reativas e os aglomerados apresentam-se maiores. Estes resultados estão de acordo com os resultados de BET, em que foi observado uma redução da área superficial de $4,04\text{ m}^2/\text{g}$ (CCTO1P) para $1,56\text{m}^2/\text{g}$ (CCTO10P).

6. Conclusões

Em resumo, os pós de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ contendo ($x = 0; 0,01; 0,02; 0,04$ e $0,10$) de Cu^{2+} foram preparados pelo método MH em um curto período de tempo (30 minutos) e em uma baixa temperatura ($140^\circ C$), já os pós preparados pelo método MPP foram obtidos em uma temperatura mais alta ($800^\circ C$) e em um período mais longo (2 horas) de tempo. Os resultados de Rietveld e difratometria de raios X indicaram que os pós cristalizam-se em uma estrutura ortorrômbica de $CaTiO_3$ e grupo espacial $Pbnm$. A amostra CCTO10 preparada pelo método MH apresentou uma fase secundária de CuO . Nas amostras preparadas pelo método MPP, em decorrência dos diferentes coeficientes de difusividade dos átomos de Ca, Cu e Ti e longos períodos de tratamento térmico utilizados, todo o cobre adicionado as amostras CCTO4P e CCTO10P foi segregado na fase secundária de $CaCu_3Ti_4O_{12}$. A técnica de espectroscopia de MR indicou que nos sistemas $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ preparados pelos métodos MH e MPP, os deslocamento dos modos Raman comparados com a amostra de $CaTiO_3$ não dopada, podem ser relacionadas a quebra de simetria dos clusters CaO_{12} e TiO_6 causada pela introdução do Cobre no sítio A da perovskita. Além disso, Este efeito é causado pela natureza covalente das ligações Cu–O, as quais são capazes de modificar a densidade eletrônica dos clusters CaO_{12} e TiO_6 . Além disso, para os sistemas preparadoa pelo método MPP, o processo de tratamento utilizado tem uma maior influência para a formação de defeitos estruturais quando comparado com o processo de oxidação das espécies Cu^{2+} presentes. A redução do gap óptico observado nos sistemas $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ preparados pelos método MH e MPP pode ser associado a presença de defeitos estruturais tais como distorções e/ou vacâncias de oxigênio decorrentes da influência da dopagem do íon Cu^{2+} no $CaTiO_3$. Além disso, as diferentes taxas de aquecimento, taxas de crescimento, temperatura de aquecimento e tempo de processamento utilizados em ambas metodologias podem influencias este valor. Os pós de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ apresentaram uma emissão fotoluminescente na região do azul do espectro eletromagnético e com o aumento da concentração de Cu observou-se um deslocamento desta banda para regiões de maiores comprimentos de onda. O mesmo comportamento foi observado para os pós preparados pelo método MPP. As imagens de FE-SEM mostraram que os pós $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$

preparados pelo método MH são compostos de partículas agregadas e polidispersas com morfologia de micro-cubos irregulares. Pelas imagens sugerimos que o mecanismo de Ostwald-ripenning pode estar associado ao crescimento destes micro-cubos. No entanto, as partículas dos pós $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ preparados pelo método MPP são compostas de grandes aglomerados, formados devido aos longos períodos de tratamento térmico empregados. Também pode ser observado pelas imagens que com o aumento da concentração de Cu, há um aumento destes aglomerados. A formação destas partículas nos pós de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ preparados pelo método MPP estão associados com uma pequena área superficial obtida pelos resultados da análise de BET dos pós $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ preparados pelos métodos MH e MPP.

7. Referências

-
- ¹ CHIANG , Y.M.; BIRNIE III, D.P.; KINGERY, W.D. *Physical Ceramic– Principles for Ceramic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, 1976.
- ² JAFFE, B.; COOK JR., W.R.; JAFFE, H. *Piezoelectric ceramics*. London, Academic Press, 1971, p.317.
- ³ MITCHELL , R.H. *Perovskites: a revised classification scheme for an important rare earth element host in alkaline rocks* IN: *The mineralogical Society Series* JONES, A.P.; WALL, F.; WILLIAMS C.T., 7a. ed.,Chapman & Hall, 1996, p.41– 76.
- ⁴ MITCHELL, R.H. *Perovskites-modern and ancient*, 2a.ed.,Winningpeg, Kromar Printing Ltd., 2002, p.13– 48.
- ⁵ THOMAS, N.W. “Crystal structure–physical property relationships in perovskites”, *Act. Cryst. B*, **54** : 337– 344, 1989.
- ⁶ GOLDSCHMIDT, V.M.; *Geochemise verterlensgsetze de element.*, London, [S.I.]: Academic Press, 1971.
- ⁷ LOPES, K.P.; CAVALCANTE, L.S.; SIMÕES, A.Z.; GONÇALVES, R.F.; ESCOTE, M.T.; VARELA, J.A.; LONGO, E. & LEITE, E.R., “NiTiO₃ nanoparticles encapsulated with SiO₂ prepared by sol-gel method”, *J.Sol-gel Sci.Technol.*, **45**: 151-155, 2008.
- ⁸ KYOMEN, T.; SAKAMOTO, R.; SAKAMOTO, N.; KUNUGI, S.; ITOH, M., “Photoluminescence properties of Pr-doped (Ca,Sr,Ba) TiO₃”, *Chem. Mater.*, **17** : 3200-3204, 2005.
- ⁹ BOUDALI, A.; ABADA, A.; KHODJA, M.D.; AMRANI, B.; AMARA, K., KHODJA, F.D.;ELIAS,A.,”Calculation of structural,elastic,electronic,and thermal properties of orthorhombic CaTiO₃”, *Physica B*, **405**: 3879-3884, 2010.
- ¹⁰ YAN, B.; ZHOU, K.; “In situ sol–gel composition of inorganic/organic polymeric hybrid precursors to synthesize red-luminescent CaTiO₃:Pr³⁺ and CaTi_{0.5}Zr_{0.5}O₃:Pr³⁺ phosphors”, *J. All. Compd.*, **398**: 165-169, 2005.
- ¹¹ KENNEDY, B.J.; HOWARD, C.J.; CHAKOUMAKOS, B.C., “Phase transitions in perovskite at elevated temperatures - a powder neutron diffraction study”, *J. Phys.: Condens. Matter*, **11** : 1479, 1999.

-
- ¹² MARQUES, V.S.; CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; PARIS, E.C.; TEXEIRA, J.M.C.; VARELA, J.A.; De VICENTE, F.S.; JOYA, M.R.; PIZANI, P.S.; LI, M.S.; SANTOS, M.R.M.C.; LONGO, E., “Synthesis of (Ca,Nd)TiO₃ powders by complex polymerization, Rietveld refinement and optical properties”, *Spec. Acta Part A*, **74** : 1050–1059, 2009.
- ¹³ GLAZER, A.M.; “The classification of tilted octahedral in perovskite structures”, *Act. Crystall. A*, **31** : 756– 762, 1975.
- ¹⁴ GOMEZ, M.A.; GRIFFIN, M.A.; JINDAL, S.; RULE, K.D.; COOPER, V.R.; “The effect of octahedral tilting on proton binding states and transitions states in pseudo-cubic perovskite oxides”, *J. Chem. Phys.*, **123**: 094703, 2005.
- ¹⁵ KHALIL, M.Sh.; HAMMAD, F.F.; “Influence of Cu addition on the structure and dielectric properties of CaTiO₃”, *Egypt. J. Sol.*, **25**: 175, 2002.
- ¹⁶ MOREIRA, M.L.; PARIS, E.C.; NASCIMENTO, G.S.; LONGO, V.M.; SAMBRANO, J.R.; MASTELARO, V.R.; BERNARDI, M.I.B.; ANDRÉS, J.A.; VARELA, J.A.; LONGO, E., “Structural and optical properties of CaTiO₃ perovskite–based materials obtained by microwave–assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight”, *Act. Mater.*, **57** : 5174–5185, 2009.
- ¹⁷ NENASHEVAA, E.A.; MUDROLIUBOVAA, L.P.; KARTENKOB, N.F.; “Microwave dielectric properties of ceramics based on CaTiO₃–LnMO₃ System (Ln–La, Nd; M–Al, Ga)”, *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** : 2443–2448, 2003.
- ¹⁸ COCKAYNE, E.; BURTON, B.P.; “Phonons and static dielectric constant in CaTiO₃ from first principles”, *Phys. Rev. B*, **62**: 3735, 2000.
- ¹⁹ CHEN, X.M.; LI, L.; LIU, X.Q.; “Layered complex structures of MgTiO₃ and CaTiO₃ dielectric ceramics”, *Mat. Sci. Eng.*, **B99** : 255-258, 2003.
- ²⁰ HU, P.; JIAO, H.; WANG, C.H.; WANG, X.M.; YE, S.; JING, X.P.; ZHAO, F.; YUE, Z.X., “Influence of thermal treatments on the low frequency conductivity and microwave dielectric loss of CaTiO₃ ceramics”, *Mater. Sci. Eng. B.*, **176** : 401–405, 2011.
- ²¹ VASHOOK, V., “Lanthanum doped calcium titanates: synthesis, crystal structure, thermal expansion and transport properties”, *J.All.Compnd.*, **354** :13-23, 2003.
- ²² ZAKRZEWA, K.; RADECKA, M.; REKAS, M., “Effect of Nb, Cr, Sn additions on gas sensing properties of TiO₂ thin films”, *Thin Solid Films*, **310** : 161, 1997.

-
- ²³ SHARMA, R.K.; BHATNAGAR, M.C.; SHARMA, G.L., "Mechanism in Nb doped titania oxygen gas sensors", *Sens. Act. B*, **46**: 194, 1998.
- ²⁴ CHENG, J.J.; WU, J.M.; "Effect of Mn on the electrical properties of (Ba, Bi, Nb)-added TiO₂ ceramics prepared by the sol-precipitation method", *Mater. Chem. Phys.*, **48** : 129, 1997.
- ²⁵ PONCE, M.A.; ALDAO, C.M.; CASTRO, M.S.; "Influence of particle size on the conductance of SnO₂ thick films", *J. Eur. Cer. Soc.*, **23** : 2105 – 2111, 2003.
- ²⁶ BURN, I.; " Flux-sintered BaTiO₃ dielectrics", *J. Mater. Sci.*, **17** : 1398, 1982.
- ²⁷ TOLINO, D.A.; BLUM, J.B. "Effect of Ba: Ti Ratio on Densification of LiF-Fluxed BaTiO₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** : C-292, 1985.
- ²⁸ WALKER, B.E.; RICE, R.W.; POHANKA, R.C.; SPANN, J.R., "Effect of the Phase Transformation on the Fracture Behavior of BaTiO₃" *Am. Ceram. Soc. Bull.* **55**: 274, 1976.
- ²⁹ DESGARDIN, G.; MEY, I.; RAVEAU, B.; HAUSONNE, J.M., "Barium Titanate Perovskite Sintered with Lithium Fluoride", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64** : 564, 1985.
- ²⁷ GOO, E.; GANESH, R., "Dielectric and Ordering Behavior in Pb_xCa_{1-x}TiO₃", *J. Am. Ceram. Soc.* **80** : 653, 1997.
- ²⁸ UEDA, K.; YANAGI, H.; HOSONO, H.; KAWAZOE, H., "Magnetic interaction between impurity and impurity-liberated spins in the doped Haldane chain compounds PbNi_{2-x}A_xV₂O₈ (A=Mg,Co)", *Phys. Rev. B: Condens. Matter. Matter Phys.*, **56** : 12999, 1997.
- ²⁹ YOSHIMURA, M.; ASAI, O.; CHO, W.S.; YASHIMA, M.; SUZUKI, Y.; KAKIHANA, M., "Low-temperature synthesis of crystallized Ca_{1-x}Sr_xTiO₃ solid-solution films on titanium substrates by a modified eletrochemical method", *J. All. Compd.*, **265** : 132,1998.
- ³³ DUNYUSHKINA, L.A.; DEMIN, A.K.; ZHURAVLEV, B.V., "Electrical conductivity of iron-doped calcium titanate", *Sol. Sta. Ions.*, **116** : 85, 1999.
- ³⁴HUANG, C.L.; TSAI, J.T.; CHEN, Y.B., "Dielectric properties of (1-y)Ca_{1-x}La_{2x/3}TiO₃-y(Li,Nd)_{1/2}TiO₃ ceramic system at microwave frequency", *Mater. Res. Bull.*, **36** : 547, 2001.

-
- ³⁵ MOTTA, F.V.; MARQUES, A.P.A.; ESPINOSA, J.W.M.; PIZANI, P.S.; LONGO, E.; VARELA, J.A., “Room temperature photoluminescence of BCT prepared by complex polymerization method”, *Curr. Appl. Phys.*, **10** : 16-20, 2010.
- ³⁶ ANICETE-SANTOS, M.; SILVA, M.S.; ORHAN, E.; GÓES, M.S.; ZAGHETE, M.A.; PAIVA-SANTOS, C.O.; PIZANI, P.S.; CILENSE, M.; VARELA, J.A.; LONGO, E., “Contribution of structural order–disorder to the room temperature photoluminescence of lead zirconate powders”, *J.Luminescence*, **127**: 689–695, 2007.
- ³⁷ ORHAN, E.; PONTES, F.M.; PINHEIRO, C.D.; BOSCHI, T.M.; LEITE, E.R.; PIZANI, P.S.; BELTRAN, A.; ANDRÉS, J.; VARELA, J.A.; LONGO, E., “Origin of photoluminescence in SrTiO₃: a combined experimental and theoretical study”, *J. Sol. Sta. Chem.*, **177** : 3879-3885, 2004.
- ³⁸ FERRI, E.A.V.; SZANCOSKI, J.C.; CAVALCANTE, L.S.; PARIS, E.C.; ESPINOSA, J.W.M.; de FIGUEIREDO, A.T.; PIZANI, P.S.; MATELARO, V.R.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; “Photoluminescence behavior in MgTiO₃ powders vacancy/distorted clusters octahedral tilting”, *Mater. Chem. Phys.*, **117**: 192–198, 2009.
- ³⁹ BOUTINAUD, P.; TOMASELLA, E.; ENNAJDAOUI; MAHIOU, R.; “Structural characterization and luminescent properties of CaTiO₃:Pr³⁺ thin films deposited by radio frequency sputtering”, *Thin Solid Films*, **515** : 2136–2321, 2006.
- ⁴⁰ de FIGUEIREDO, A.T.; LONGO, V.M.; de LÁZARO, S.; MATELARO, V.R.; De VICENTE, F.S.; HERNANDES, A.C., LI, M.S.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; “Blue–green and red photoluminescence in CaTiO₃:Sm”, *J. Luminescence*, **126**: 403–407, 2007
- ⁴¹ SUN, W.; GU, Y.; ZHANG, Q.; LI, Y.; WANG, H.; “CaTiO₃:Eu³⁺ layers coated SiO₂ particles: Core–shell structured red phosphors for near-UV white LEDs”, *J. All. Compd.*, **493** : 561–564, 2010.
- ⁴² DERÉN, P.J.; MAHIOU, R.; PAZIK, R.; LEMANSKI, K.; STREK, W.; BOUTINAUD, Ph.; “Upconversion emission in CaTiO₃:Er³⁺ nanocrystals”, *J. Luminescence*, **128** : 797–799, 2008.
- ⁴³ MAZZO, T.M.; MOREIRA, M.L.; PINATTI, I.M.; PICON, F.C.; LEITE, E.R.; ROSA, I.L.V.; VARELA, J.A.; PERAZOLLI, L.A.; LONGO, E.; “CaTiO₃:Eu³⁺ obtained by microwave assisted hydrothermal method: A photoluminescent approach”, *Opt. Materials*, **32** : 990–997, 2010.

-
- ⁴⁴ LONGO, V.M.; CAVALCANTE, L.S.; ERLO, R.; MASTELARO, V.R.; de FIGUEIREDO, A.T.; SAMBRANO, J.R.; de LÁZARO, S.; FREITAS, A.Z.; GOMES, L.; VIEIRA JR., N.D.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; “Strong visible – blue light photoluminescence emission at room temperature in SrZrO₃: Joint experimental and theoretical study”, *Act Mater.*, **56** : 2191–2202, 2008.
- ⁴⁵ 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 visible – blue light at room temperature in structurally disordered SrZrO₃ powders”, *Appl. Phys. Lett.*, **90** : 091906, 2007.
- ⁴⁶ LEE, J.D. *Química Inorgânica não tão concisa*, Londres, Editora Blücher, 1999, pp415
- ⁴⁷ SANTANA, H.S. *Bioadsorção de ions de Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺ pela macrófila aquática *Limnobium spongia**, Campinas, Programa de pós-graduação em Engenharia Química – UNICAMP, 2012, Dissertação de Mestrado.
- ⁴⁸ REITZ, J.B.; SOLOMON, E.I. “Propylene oxidation on Copper oxide surfaces: Electronic and geometric contributions to reactivity and selectivity” *J. Am. Chem. Soc.* **120**:11467-14478, 1998.
- ⁴⁹ NAGASE, K.; ZHANG, Y. ; KODAMA, Y.; KAKUTA, J. “Dynamic study of the oxidation state of copper in the course of carbon monoxide oxidation over powdered CuO and Cu₂O”, *J. Catal.*, **187**: 123–130, 1999.
- ⁵⁰ FRIETSCH, M.; ZUDOCK, F.; GOSCHNICK, J.; BRUNS, M. “CuO catalytic membrane as selectivity trimmer for metal oxide gas sensors”, *Sens. Actuat B*, **65** : 379–381, 2000.
- ⁵¹ DAI, P.C.; MOOK, H.A.; AEPPLI, G.; HAYDEN, S.M.; DOGAN, F. “Resonance as a measure of pairing correlations in the high-*T_c* superconductor YBa₂Cu₃O_{6.6}, *Nature* **406** : 965–968, 2000.
- ⁵² YEOH, C.K.; AHMAD, M.F.; AHMAD, Z.A.; “Effects of Cu and Ti excess on the dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ prepared using a wet chemical method”, *J. All. Compd.*, **443** : 155–160, 2007.
- ⁵³ FANG, T.T.; MEI, L.T.; “Evidence of Cu deficiency: a key for the understanding of the mystery of the giant dielectric constant in CaCu₃Ti₄O₁₂”, *J. Am. Cer. Soc.*, **90** : 638–640, 2007.

-
- ⁵⁴ PRAKASH, B.S.; VARMA, K.B.R.; “The influence of the segregation of Cu-rich phase on the microstructural and impedance characteristics of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics”, *J.Mater.Sci.*, **42** : 7467–7477, 2007.
- ⁵⁵ VICTOR, R.A; ORLANDO, M.T.D.; FREITAS J.C.C. “Propriedades estruturais e microestruturais de magnetitas dopadas com Cobre”, *Quim. Nova*, **30**(7): 1517-1522, 2007.
- ⁵⁶ HSIANG, H.I.; LIU, Y.L. “Electrical properties of copper and titanium co-doped zinc ferrites” *J. All. Compd.*, **472** : 516-520, 2009.
- ⁵⁷ ZHANG, H.; CHEN, G.; LI, Y.; TENG, Y., “Electronic structure and photocatalytic properties of copper-doped CaTiO_3 ”, *Inter. J. Hydrogen Energy*, **35** : 2713–2716, 2010.
- ⁵⁸ BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. *Luminescent Materials*. Berlin, Springer Verlag, 1994. cap. 1.
- ⁵⁹ (<http://www.ocaduceu.com.br/> acessado em 30/04/2012)
- ⁶⁰ CALEFI, P.S. *Síntese pelo processo Sol-Gel, caracterização e estudo espectroscópico de silicatos híbridos de Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+}* . Ribeirão Preto, Programa de Pós-graduação em Química- FFCRP/USP, 2006, Tese de Doutorado.
- ⁶¹ CANHAM, L.T.; “Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers”, *Appl. Phys. Lett.*, **57** : 1046, 1990.
- ⁶² PIZANI, P.S.; LEITE, E.R.; PONTES, F.M.; PARIS, E.C.; HANGEL J.H.; LEE, E.J.H.; LONGO, E.; DELEGA, P.; VARELA, J.A.; “Photoluminescence of disorderer ABO_3 perovskites”, *Appl. Phys. Lett.*, **77**: 824, 2000.
- ⁶³ CAVALCANTE, L.S.; SIMÕES A.Z.; ESPINOSA, J.W.M.; SANTOS, L.P.S.; LONGO, E.; VARELA, J.A.; PIZANI, P.S.; “Study of structural evolution and photoluminescent properties at room temperature of $\text{Ca}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ powders”, *J. All. Compd.*, **464** : 340-346, 2008.
- ⁶⁴ CAVALCANTE, L.S.; LONGO, V.M.; SZANCOSKI, J.C.; ALMEIDA, M.A.P.; BATISTA, A.A.; ORLANDI, M.O.; LI, M.S.; LONGO, E.; VARELA, J.A.; “ Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO_4 crystals”, *Cryst. Eng.Comm.*, **14**: 853, 2012.
- ⁶⁵ SZANCOSKI, J.C.; CAVALCANTE, L.S.; JOYA, M.R.; ESPINOSA, J.W.M.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A.;LONGO, E.; “Synthesis, growth process and

photoluminescence properties of SrWO₄ powders”, *J. Colloid Inter. Sci.*, **330** : 227-236, 2009.

⁶⁶ SZANCOSKI, J.C.; CAVALCANTE, L.S.; JOYA, M.R.; VARELA, J.A.; PIZANI, P.S.; LONGO, E.; “SrMoO₄ powders processed in microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization, and optical properties”, *J. Chem. Eng.*, **140**: 632, 2008.

⁹² KORZHIK, M.V.; PAVLENKO, V.B.; TIMOSCHENKO, T.N.; KATCHANOV, V.A.; SINGOSKII, A.V.; ANNENKOV, A.N.; LIGUM, V.A.; SOLSKII, I.M.; PEIGNEUX, J.P.; Spectroscopy and Origin of Radiation Centers and Scintillation in PbWO₄ Single Crystals” *Phys. Status Solidi A*, **154** : 779, 1996.

⁶⁸ LEONELLI R.; BREBNER, J.L.; “Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate”, *Phys. Rev. B.*, **33**:8649, 1986.

⁶⁹ ANICETE-SANTOS, M.; ORHAN, E.; de MAURERA, M. A. M. A.; SIMÕES, L. G. P.; SOUZA, A. G.; PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; ANDRÉS, J.; BELTRÁN, A.; LONGO, E., “Contribution of structural order-disorder to the green photoluminescence of PbWO₄”, *Phys. Rev. B*, **75** : 165105 2007.

⁷⁰ ORHAN, E.; ALBARICI, V.C.; ESCOTE, M.T.; MACHADO, M.A.C.; PIZANI, P.S.; LEITE, E.R.; SAMBRANO, J.R.; VARELA, J.A; LONGO, E.; “ A DFT rationalization of the room temperature photoluminescence of Li₂TiSiO₅”, *Chem. Phys. Lett.*, **398** : 330, 2004.

⁷¹ MILANEZ, J.; de FIGUEIREDO, A.T.; de LÁZARO, S.; LONGO, V.M.; ERLO, R.; MASTELARO, V.R.; FRANCO, R. W. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A. “The role of oxygen vacancy in the photoluminescence property at room temperature of the CaTiO₃”, *J. Appl. Phys.*, **106** : 043526, 2009.

⁷² de LAZARO, S.; MILANEZ, J.; de FIGUEIREDO, A. T.; LONGO, V. M.; MASTELARO, V. R.; De Vicente, F. S.; HERNANDES, A. C., VARELA, J. A.; LONGO, E. “Relation between photoluminescence emission and local order-disorder in the CaTiO₃ lattice modifier”, *Appl. Phys. Lett.*, **90** : 111904, 2007.

⁷³ MARQUES, V.S.; CAVALCANTE, L.S.;SZANCOSKI, J.C.; VOLANTI, D.P.; ESPINOSA, J.W.M.; JOYA, M.R.; SANTOS, M.R.M.C.; VARELA, J. A.; LONGO, E. “Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of CaTiO₃ powders”, *Sol. Sta.Ions.*, **10** : 1056-1061, 2008.

⁷⁴ PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D., LONGO, E. LEITE, E. R.; de LAZARO, S.; VARELA, J.A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, F. “The role of network

modifiers in the creation of photoluminescence in CaTiO_3 ", *Mater. Chem. Phys.*, **78** : 227 – 233, 2003.

⁷⁵ PFAFF, G. "Synthesis of calcium titanate powders by the sol-gel process", *Chem. Mater.*, **6** : 58-62, 1994.

⁷⁶ ZHANG, X.; ZHANG, J.; REN, X.; WAN, X.J., "The dependence of persistent phosphorescence on annealing temperatures in $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ nanoparticles prepared by a coprecipitation technique", *J. Solid State Chem.*, **181** : 393-398, 2008.

⁷⁷ MUTHURAMAN, M.; PATIL, K.C.; SENBAGARAMAN, S.; UMARJI, A.M.S.; "Sintering, microstructural and dilatometric studies of combustion synthesized synroc phases", *Mater. Res. Bull.*, **31** : 1375-1381, 1996.

⁷⁸ LEE, S.J.; KIM, Y.C.; HWANG, J.H.; "Synthesis of nanoparticles via surface modification for electronic applications", *J. Ceram. Process. Res.*, **5** : 223-226, 2004.

⁷⁹ KUTTY, T.R.N.; VIVEKANANDAN, R.; MURUGARAJ, P. "Precipitation of rutile and anatase (TiO_2) fine powders and their conversion to MTiO_3 (M = Ba, Sr, Ca) by the hydrothermal method" *Mater. Chem. Phys.* **19** : 533-546, 1988.

⁸⁰ KOMARNENI, S.; D'ARRIGO, M.C.; LEONELLI, C.; PALLACANI, G.C.; KATSUKI, H.; "Microwave-Hydrothermal Synthesis of Nanophase Ferrites", *J. Am. Cer. Soc.* **81** : 3041, 1998.

⁸¹ KOMARNENI, S.; RAJHA, R.K.; KATSUKI, H.; "Microwave hydrothermal synthesis of nanocrystalline rutile", *Mater. Res. Bull.*, **61**: 50, 1999.

⁸² KEYSON, D.; VOLANTI, D.P.; CAVALCANTE, L.C.; SIMÕES, A.Z. SOUZA, I.A.; VASCONCELOS, J.S.; VARELA, J.A.; LONGO, E. "Domestic microwave oven adapted for fast heat treatment of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Ti}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{O}_3$ powders", *J. Mater. Proces. Tech.*, **189** : 316, 2007.

⁸³ PECHINI, M.D.; U.S. Patent No. 3330697, July 11, 1967.

⁸⁴ LEITE, E.R.; MACIEL, A.P.; WEBER, I.T.; LISBOA-FILHO, P.N.; LONGO, E.; PAIVA-SANTOS, C.O.; ANDRADE, A.V.C.; MANIETTE, Y.; SCHREINER, W.; "Development of metal oxide nanoparticles with high stability against particle growth using a metastable solid solution", *Adv. Materials*, **14** : 905-908, 2002.

⁸⁵ MACIEL, A.P.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J.A.; "Método sol-gel modificado para obtenção de alumina nanoencapsulada com terras raras", *Cerâmica*, **51** : 52-57, 2005.

-
- ⁸⁶ LEAL, S. H. B. S. *Preparação e caracterização de pós e filmes finos cerâmicos de titanato de chumbo e estrôncio obtidos por métodos químicos*. Programa de Pós-graduação em Química- UFSCar, 2006, Tese de Doutorado.
- ⁸⁷ SANSEVERINO, A. M. “Microondas em síntese orgânica”, *Quim. Nova*, **25** : 660-667, 2002
- ⁸⁸ AUGUSTO, A.; BUENO, F.; BARBIERI, M.; FERNANDES, R. *Forno microondas e telefonia celular*. Sorocaba, UNESP, 2009.
- ⁸⁹ CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução*. 5ª ed. Rio de Janeiro, LTC Editora, 2000. p. 89.
- ⁹⁰ GODINHO, M.; RIBEIRO, C.; Longo, E.; Leite, E. R.; “Influence of Microwave Heating on the Growth of Gadolinium-Doped Cerium Oxide Nanorods”, *Cryst. Growth Des.*, **8** : 384, 2008.
- ⁹¹ KOMARNENI, S.; KATSUKI, H. “Nanophase materials by a novel microwave-hydrothermal process”, *Pure Appl. Chem.*, **74** : 1537, 2002.
- ⁹² XAVIER, C.S.; SCZANCOSKI, J.C.; CAVALCANTE, L.S.; PAIVA-SANTOS, C.O.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; LI, M.S., “A new processing method of $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ powders: Photoluminescence and growth mechanism”, *Sol. Sta. Sci.*, **11**: 2173–2179, 2009.
- ⁹³ CAVALCANTE, L.S.; MARQUES, V.S.; SCZANCOSKI, J.C.; ESCOTE, M.T.; JOYA, M.R.; VARELA, J.A.; SANTOS, M.R.M.C.; PIZANI, P.S.; LONGO, E. “Synthesis, structural refinement and optical behavior of CaTiO_3 powders: A comparative study of processing in different furnaces” *Chemical Engineering Journal*, **143** : 299–307, 2008.
- ⁹⁴ ALMEIDA, M.A.P.; CAVALCANTE, L.S.; VARELA, J.A.; LI, M.S.; LONGO, E.; “Effect of different surfactants on the shape, growth and photoluminescent behavior of MnWO_4 crystals synthesized by the microwave hydrothermal method”, *Adv. Powd. Tech.*, **23** : 124-128, 2012
- ⁹⁵ de MOURA, A.P.; LIMA, R.C.; MOREIRA, M.L.; VOLANTI, D.P.; ESPINOSA, J.W.M.; ORLANDI, M.O.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A.; LONGO, E., “ZnO architectures synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method and their photoluminescence properties”, *Sol. Sta. Ions.*, **181** : 775–780, 2010.

-
- ⁹⁶ KEYSON, D.; VOLANTI, D.P.; CAVALCANTE, L.S.; SIMÕES, A.Z.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; “CuO urchin-nanostructures synthesized from a domestic hydrothermal microwave method”, *Mater. Res. Bull.*, **43** : 771–775, 2008.
- ⁹⁷ MOURA, A.P.; OLIVEIRA, L.H.; PARIS, E.C.; LI, M.S.; ANDRÉS, J.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; ROSA, I. L. V., “Photoluminescent properties of nanorods and nanoplates $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ”, *J. Fluorescence*, **21**:1431-1438, 2011.
- ⁹⁸ LIMA, R.C.; MACARIO, L. R.; ESPINOSA, J.W.M.; LONGO, V. M.; ERLO, R.; MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; DOS SANTOS, M.L.; MOURA, A.P.; PIZANI, P.S.; ANDRÉS, J.; LONGO, E.; VARELA, J.A., “Toward an understanding of intermediate- and short-range defects in ZnO single crystals. A Combined Experimental and Theoretical Study”, *J. Phys. Chem. A*, **112** : 8970–8978, 2008.
- ⁹⁹ SOUZA, A.E.; SILVA, R.A.; SANTOS, G.T.A., MOREIRA, M.L.; VOLANTI, D.P.; TEIXEIRA, S.R.; LONGO, E.; “Photoluminescence of barium–calcium titanates obtained by the microwave-assisted hydrothermal method (MAH)”, *Chem. Phys. Lett.*, **488** : 54–56, 2010.
- ¹⁰⁰ CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; ESPINOSA, J.W.M.; VARELA, J.A.; PIZANI, P.S.; LONGO, E.; “Photoluminescent behavior of $BaWO_4$ powders processed in microwave-hydrothermal”, *J. All. Compd.*, **474** :195-200, 2009.
- ¹⁰¹ MOTTA, F.V.; LIMA, R.C.; MARQUES, A.P.A.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A.; LONGO, E. “ In_2O_3 microcrystals obtained from rapid calcinations in domestic microwave oven”, *Mat. Res. Bull.*, **45** :1703–1706, 2010.
- ¹⁰² AIROLDI, C., FARIAS, R.F., “Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel”, *Quim. Nova*, **27** : 84-88 , 2004.
- ¹⁰³ CICILLINI, S.A. *Síntese e Caracterização de Compostos de Terras Raras com Potencial Aplicação na Detecção de Radiação Ionizante*. Ribeirão Preto, Programa de Pós-graduação em Química- FFCRP/USP, 2006, Tese de Doutorado.
- ¹⁰⁴ MAMBRINI, G.P. *Filmes finos de $LiNbO_3$ depositados sobre os substratos monocristalinos pelo método dos precursores poliméricos*, Programa de Pós-graduação em Química- UFSCar, 2004, Dissertação de Mestrado.
- ¹⁰⁵ LARSON, A.C.; VON DREELE, R.B., “GENERAL STRUCTURE ANALYSIS SYSTEM”, *Los Alamos National Laboratory Report No. LAUR*, 86 (2004).
- ¹⁰⁶ SAKATA, M.; COOPER, M.J., “An analysis of the Rietveld profile refinement method”, *J. Appl. Cryst.*, **12** : 554-563, 1979.

-
- ¹⁰⁷ MCCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUËR, D.; SCARDI P., “Rietveld refinement guidelines”, *JAppl. Cryst.*, **32** : 36-50, 1999.
- ¹⁰⁸ FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P., “A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence”, *J. Appl. Crystallogr.*, **27** : 892 – 900, 1994.
- ¹⁰⁹ JANSEN, E.; SCHÄFER, W.; WILL, G.; “R values in analysis of powder diffraction data using Rietveld refinement”, *J. Appl. Phys.*, **27** : 492-496, 1994.
- ¹¹⁰ KUBELKA, P.; MUNK-AUSSIG, F.; “Ein Beitrag zur Optik der Farban striche” *Zeit. Fur. Tech. Physik.* **12** : 593–601, 1931.
- ¹¹¹ MYRICK, M.L.; SIMCOCK, M.N.; BARANOWSKI, M.; BROOKE, H.; MORGAN, S.L.; MCCUTCHEON, J.N.; “The Kubelka-Munk Diffuse Reflectance Formula Revisited”, *Appl. Spec. Rev.*, **46** : 140–165, 2011.
- ¹¹² SMITH, R. A. *Semiconductors* 2nd ed. Cambridge University Press, London, 1978.
- ¹¹³ PEAKFIT, SeaSolve Software Inc 4.12.
- ¹¹⁴ BRUNAUER, S; DEMING, L.S.; DEMING, W.E.; TELLER, E.; “On a theory of the van der Waals adsorption gases” Contribution from the bureau of agricultural chemistry and engineering and George Washington university, Washington, 1940, p. 1723.
- ¹¹⁵ TEXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S.; “Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno”, *Quim.Nova*, **24** : 808-818, 2001.
- ¹¹⁶ ALI, R.; YASHIMA, M.; “Space group and crystal structure of the perovskite CaTiO_3 from 296 to 1720K”, *J. Solid Sta. Chem.* **178** [2] : 2867-2872, 2005.
- ¹¹⁷ RAMAJO, L.; PARRA, R.; VARELA, J.A.; REBOREDO, M.M.; RAMÍREZ, M.A.; CASTRO, M.S.
- ¹¹⁸ PUTZ, H.; BRANDENBURG, K.; *Crystal Impact-Software for Chemists and Materials Science*, Copyright © 1997-2011, Germany.
- ¹¹⁹ ASOKAN, K.; JAN, J.C.; CHIOU, J.W.; PONG, W.F.; TSAI, M.H.; CHANG, Y.K.; CHEN, Y.Y.; HSIEH, H.H.; LIN, H.J.; YANG, Y.W.; LAI, L.J.; LIN, I.N.; “ *The electronic structure of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ probed by X-ray absorption spectroscopy*” *Journal of Solid State Chemistry* **177**: 2639-2643, 2004.
- ¹²⁰ MOUSSA, S.M.; KENNEDY, B.J.; “*Structural studies of the distorted perovskite $\text{Ca}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{TiO}_3$* ” *Materials Research Bulletin* **36**: 2525-2529, 2001.

-
- ¹²¹ GRAVINA, E. G.; “*Caracterização Cristaloquímica de Minerais Ricos em Titânio: Perovskita e Ti-granada da Região de Tapira, MG*” Programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- ¹²² MICHEL, M.R. “*Electronic Structure Study of Copper-containing Perovskites*” University College London, London, 2010.
- ¹²³ VASIL'EV, A.N.; VOLKOVA, O.S.; “*New functional materials $AC_3B_4O_{12}$ (Review)*” *Low Temperature Physics* **33**: 895-914, 2007.
- ¹²⁴ SCHWINGENSCHLOGL, U.; EYERT, V.; ECKERN, U.; “*Octahedral tilting in $ACu_3Ru_4O_{12}$ ($A = Na, Ca, Sr, La, Nd$)*” *Chemical Physics Letters* **370**: 719-724, 2003.
- ¹²⁵ FANG, T.T.; MEI, L.T.; HO, H.F., “*Effects of Cu stoichiometry on the microstructures, barrier-layer structures, electrical conduction, dielectric responses, and stability of $CaCu_3Ti_4O_{12}$* ”, *Acta Materialia*, **54**: 2867–2875, 2006.
- ¹²⁶ WU, L.; Zhu, Y.; PARK, S.; SHAPIRO, S.; SHIRANE, G. TAFTO, J., “*Defect structure of the high-dielectric-constant perovskite $CaCu_3Ti_4O_{12}$* ”, *Phys. Rev. B*, **71**: 014118, 2005.
- ¹²⁷ WHANGBO, M. H.; SUBRAMANIAN, M. A., “*Structural Model of Planar Defects in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ Exhibiting a Giant Dielectric Constant*”, *Chem. Mater.*, **18**: 3257 – 3260, 2006.
- ¹²⁸ CAPSONI, D.; BINIA, M.; MASSAROTTIA, V.; CHIODELLI, G.; MOZZATIC, M.C.; AZZONIC, C.B.; “*Role of doping and CuO segregation in improving the giant permittivity of $CaCu_3Ti_4O_{12}$* ”, *J. Solid State Chem.*, **177**: 4494–4500, 2004.
- ¹²⁹ OLIVEIRA, L.H.; PARIS, E.C.; AVANSI, W.; RAMÍREZ, M.A.; MASTELARO, V.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A. “*Correlation between photoluminescence properties and structural defects in $Ca_{1-x}Cu_3-xTi_4O_{12}$ systems*” *J. Am. Cer. Soc.* **96** : 209-217, 2013.
- ¹³⁰ MARQUES, A.P.A.; PICON, F.C.; MELO, D.M.A., PIZANI, P.S.; LEITE, E.R. VARELA, J.A.; LONGO, E. ; “*Effect of the order and disorder of $BaMoO_4$ powders in photoluminescent properties*”, *J. Fluorescence*, **18** : 51-59, 2008.
- ¹³¹ GONÇALVES, M.D.; CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; ESPINOSA, J.W.M.; PIZANI, P.S.; LONGO, E.; ROSA, I.L.V.; “*(Sr,Tm)ZrO₃ powders prepared by the polymeric precursor method: Synthesis, optical properties and morphological characteristics*”, *Opt. Mater.*, **31** : 1134-1143, 2009.

-
- ¹³² ZHENG, H.; REANEY, I.M.; DE GYORGYFALVA, G. ; UBIC, R.; YARWOOD, J. SEABRA,M.P.; FERREIRA, V.M.; “Raman spectroscopy of CaTiO₃-based perovskite solid solutions”, *J.Mater. Res.*, **19** : 488-495, 2004.
- ¹³³ HIRATA, T.; ISHIOKA,K.; KITAJIMA, M.; “Vibrational Spectroscopy and X-Ray Diffraction of Perovskite Compounds Sr_{1-x}M_xTiO₃ (M 5 Ca, Mg; 0 < x <1)” , *J. Sol. Sta. Chem.*, **124** : 353-359, 1996.
- ¹³⁴ BALACHANDRAN,U.; EROR, N.G.; “Laser-induced Raman scattering in calcium titanate”, *Sol. Sta. Comm.*, **44** : 815-818, 1982.
- ¹³⁵ QIN, S.; WU, X.; SEIFERT,F.; BECERRO, A.I.,” Investigation into high-pressure behavior of MnTiO₃: X-ray diffraction and Raman spectroscopy with diamond anvil cells”, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **19**: 3751-3755, 2002.
- ¹³⁶ LANFREDI, S.; NOBRE, M.A.L.; LIMA, A.R.F.; “Análise cristlográfica da solução sólida com estrutura tipo bronze de niobato de potássio e estrôncio dopado com ferro”, *Quim. Nova*, **33**: 1071-1076, 2010.
- ¹³⁷ SCZANCOSKI, J.C.; CAVALCANTE, L.S.; BADAPANDA, T.; ROUT, S.K.; PANIGRAHI, S.; MASTELARO, V.R.; VARELA, J.A.; Li, M.S.; LONGO, E.; “Structure and optical properties of [Ba_{1-x}Y_{2x/3}](Zr_{0.25}Ti_{0.75})O₃ powders”; *Sol. Sta. Sci.*, **12**: 1160-1167, 2010.
- ¹³⁸ MATOS,M., WALMSLEY, L.; “Cation-oxygen interaction and oxygen stability in CaCu₃Ti₄O₁₂ and CdCu₃Ti₄O₁₂ lattices”, *J. Phys. Condens. Matt.*, **18** : 1793-1803, 2006.
- ¹³⁹ ZHENG, J. C.; FRENKEL, A. I.; WU, L.; HANSON, J.; KU, W.; BOZIN, E. S.; BILLINGE, S.J.L.; ZHU, Y. M.; “Nanoscale disorder and local electronic properties of CaCu₃Ti₄O₁₂: An integrated study of electron, neutron, and x-ray diffraction, x-ray absorption fine structure, and first-principles calculations”, *Phys. Rev. B*, **81**[14]: 144203, 2010.
- ¹⁴⁰ HAMMAD, F.F.; KHALIL, M.Sh.; “Electrical conductivity and infrared of CaTiO₃ doped with CuO”, *J. Mater. Sci. Technol.*, **17** : 667, 2001.
- ¹⁴¹ KRÖGER, F.A.; VINK,H. J. “Relations between the concentrations of imperfections in solids”, *J. Phys. Chem. Sol.*, **5** : 208-223, 1958.
- ¹⁴² MOURA, A.P.; CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; STROPPIA, D.G.; PARIS, E.C.; RAMIREZ, A.J.; VARELA,J.A.; LONGO, E., “Structure and growth

mechanism of CuO plates obtained by microwave-hydrothermal without surfactants”, *Adv. Powd. Technol.*, **21**: 197-202, 2010.

¹⁴³ CHANG, Y.; ZENG, H.C.; “Controlled synthesis and self-assembly of single-crystalline CuO nanorods and nanoribbons”, *Crys.Grow.Design*, **4** : 397-402, 2004.

Dados Curriculares

1 - DADOS PESSOAIS

Nome: Larissa Helena de Oliveira

E-mail: larissahelena2009@gmail.com

2 - FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2002 – 2006 Graduação em Química.

Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, São Paulo.

2006 - 2008 Mestrado em Química.

Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, São Paulo.

Bolsista do (a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil.

2008 – 2012 Doutorado em Química

Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, São Paulo.

Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil.

3 – TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS:

Em Anais de Congressos:

ROSA, I. L. V. ; OLIVEIRA, L. H. ; Moura, Ana Paula ; VARELA, J. A. ; LONGO, E. . Photophysical properties of Y_2O_3 and $Y_2O_3:Eu^{3+}$ obtained by a Microwave-hydrothermal method. In: XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry and II Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry, 2010, Angra dos Reis. Photophysical properties of Y_2O_3 and $Y_2O_3:Eu^{3+}$ obtained by a Microwave-hydrothermal method, 2010. v. 1. p. 74-74.

OLIVEIRA, L. H. ; LONGO, E. ; VARELA, J. A. ; ROSA, I. L. V. . "Synthesis and Photoluminescence behavior of the Eu^{3+} ions as a nanocoating over a silica stöber matrix". In: 11th International Conference on Methods and Applications of

Fluorescence: Spectroscopy, Imaging and Probes, 2009, Budapeste. "Synthesis and Photoluminescence behavior of the Eu³⁺ ions as a nanocoating over a silica stöber matrix", 2009. v. unico. p. 112.

Em Periódicos Internacionais:

L.H. Oliveira, E.C. Paris, W. Avansi, M. A. Ramirez, V. R. Mastelaro, E. Longo, J. A. Varela. "Correlation between photoluminescence and structural defects in Ca_{1+x}Cu_{3-x}Ti₄O₁₂ systems" . Journal of American Ceramic Society, XXX(2012)XXX-XXX. Aceito em 08/09/2012.

L.H.Oliveira, A.P. de Moura, T.M. Mazzo, M.A. Ramirez, L.S. Cavalcante, S.G. Antonio, W. Avansi, V.R. Mastelaro, E. Longo, J.A. Varela. "Structural refinement and photoluminescence properties of irregular cube-like (Ca_{1-x}Cu_x)TiO₃ microcrystals synthesized by the microwave-hydrothermal method" Materials Chemistry and Physics **136**[1] : 130-139.

A.P. de Moura, L.H. Oliveira, E.C. Paris, M.S. Li, J. Andrés, J.A. Varela, E. Longo, I.L.V. Rosa. "Photolumiscent Properties of Nanorods and Nanoplates Y₂O₃:Eu³⁺" Journal of Fluorescence, **21**: 1431-1438, 2011.

Artigos aceitos em Periódicos Internacionais

A.P. de Moura; L.H.Oliveira; P. F. S. Pereira; I.L.V. Rosa ; M.S. Li; E. Longo; J. A. Rosa. "Photoluminescent properties of CoMoO₄ nanorods quickly synthesized and annealed in a domestic microwave oven" Advances in Chemical Engineering and Science. Aceito em agosto de 2012.

4-PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS:

Larissa H. Oliveira, Miguel A. Ramírez, Elaine C. Paris, Elson Longo, José A. Varela. "Photoluminescent properties of Ca_{1+x}Cu_{3-x}Ti₄O₁₂(0≤x≤3) powders prepared by solid state reaction." Apresentação em forma de pôster no IX Brazilian MRS Meeting 2010, realizado na cidade de Ouro Preto-MG, no período de 24 a 28 de outubro de 2010.

Moura, A.P.; Oliveira, L.H.; Paris, E.C.; Li, M.S.; Varela, J.A.; Elson, E.; Rosa, I.L.V. Apresentação em forma de pôster no II Simpósio Paulista de Nanotecnologia, realizado na cidade de Bauru-SP no período 29 a 30 de julho de 2010

Larissa H. Oliveira, Thiago Sequinel, Sergio M. Tebcherani, Miguel A. Ramirez, E. Longo, Jose A. Varela. "Synthesis and photoluminescent properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ powders prepared by the polymeric precursor method". Apresentação em poster no X Brazilian MRS Meeting 2011, realizado na cidade de Gramado-RS, no período de 25 a 29 de setembro de 2011.

Larissa H. Oliveira, Ana Paula de Moura, Miguel A. Ramirez, Laécio S. Cavalcante, S.G. Antonio, Elson Longo, José A. Varela. "Structural refinement and photoluminescence properties of $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ powders". Apresentação em poster no X Brazilian MRS Meeting 2011, realizado na cidade de Gramado-RS, no período de 25 a 29 de setembro de 2011.

Larissa H. Oliveira, Ana Paula de Moura, Laécio S. Cavalcante, Selma G. Antonio, Elson Longo, Jose A. Varela. "Structural refinement and photoluminescence properties of cube-like $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ crystals synthesized by the microwave-hydrothermal method". Apresentação em poster no TechConnect World 2012 Conference and Trade Show, realizado na cidade de Santa Clara-CA, Estados Unidos, no período de 18 a 21 de junho de 2012.

Ana Paula de Moura, Larissa H. Oliveira, Maximo Siu Li, Elson Longo, Jose A. Varela. "CdMoO₄ synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method and their photoluminescence and photocatality properties". Apresentação em poster no TechConnect World 2012 Conference and Trade Show, realizado na cidade de Santa Clara-CA, Estados Unidos, no período de 18 a 21 de junho de 2012.

5 - ESTÁGIO DOUTORAL:

Intercâmbio realizado ao Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnologia de Materiales(INTEMA), Mar Del Plata-Argentina de 19/11 a 19/12/2009. O objetivo principal deste intercâmbio foi sintetizar pós de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaTiO}_3$ com diferentes tamanhos de partícula pelo Método de Mistura de Óxidos. A preparação dos pós foi realizada no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica, LIEC, UNESP-Araraquara. Atráves da técnica Screen Printed, filmes

esessos destes materiais foram depositados em substratos de alumina densos e, em seguida, caracterizados por Difractometria de Raio X (DRX), Análise BET, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia RAMAN. O comportamento elétrico dos materiais, foi avaliado através de medidas de Resistência por Tempo ($R \times t$) em uma câmara de gás, sob atmosferas de oxigênio (O_2), monóxido de oxigênio (CO) e vácuo. Todas as medidas elétricas foram realizadas no Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales- Facultad de Ingeniería UNMdP- CONICET, em Mar del Plata, Argentina.