

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

**Zirconato de cálcio: um estudo para aplicação como sensor
de umidade relativa.**

Rafaela da Silveira André*

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de mestre da Universidade Federal de São Carlos – Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química.

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo
*** Bolsista Capes**

São Carlos-SP
2013

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

A555zc André, Rafaela da Silveira.
Zirconato de cálcio : um estudo para aplicação como sensor de umidade relativa / Rafaela da Silveira André. -- São Carlos : UFSCar, 2013.
48 f.


Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Química. 2. Zirconato de cálcio. 3. Sensores de umidade. 4. Fotoluminescência. I. Título.

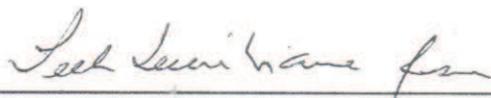
CDD: 540 (20^a)

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

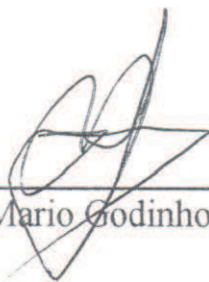
*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico da candidata **Rafaela da Silveira André**, realizada em 19 de abril de 2013:*



Prof. Dr. Elson Longo da Silva



Profa. Dra. Ieda Lucia Viana Rosa



Prof. Dr. Mario Godinho Junior

Publicação

R.S. Andre, E.C. Paris, M.F.C. Gurgel, I.L.V. Rosa, C.O. Paiva- Santos, M.S. Lie, J.A. Varela, E. Longo, “Structural evolution of Eu-doped hydroxyapatite nanorods monitored by photoluminescence emission”, *Journal of Alloys and Compounds* **531**: 50, 2012.

“Não é o mais forte que sobrevive nem o mais inteligente, mas o que melhor se adapta às mudanças.”

Charles Darwin

Aos meus pais,
Alexandre e Heloisa.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Elson Longo, pela orientação;

Às pesquisadoras, Dr. Sonia M. Zanetti e Dr. Elaine C. Paris, pelas discussões, ajuda e conselhos;

À minha amiga Cristiane, pela ajuda imprescindível;

Às minhas amigas Leilane e Tatiana, pela amizade e carinho;

A todos os meus amigos do LIEC;

À minha família, por todo o suporte e incentivo;

Ao Willian, pela paciência, companheirismo e apoio;

Aos técnicos do LIEC e amigos, Madalena e Rorivaldo, pela ajuda com as medidas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão.

Ao departamento de Química da UFSCar.

À CAPES, pela bolsa concedida .

Ao CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

A todos que, de alguma forma, me ajudaram a chegar até aqui.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

CaZrO₃ - Zirconato de Cálcio

CaCO₃ - Carbonato de Cálcio

ZrO₂ - Dióxido de Zircônio

CZO - Zirconato de Cálcio estequiométrico

C6Z4 - Zirconato de Cálcio com 60% Cálcio e 40% Zircônio

C4Z6 - Zirconato de Cálcio com 40% Cálcio e 60% Zircônio

MPP – Método dos precursores poliméricos

AC – Ácido Cítrico

EG – Etilenoglicol

AC:EG – Relação mássica de ácido cítrico/etilenoglicol

ZrO₂:CaO – Sistema óxido de zircônio – óxido de cálcio

DRX – Difração de Raios X

FT – Transformada de Fourier

UV-vis – Ultravioleta – visível

FL – Fotoluminescência

BET - Brunnaner-Emmett-Teller

D_{Bet} – Tamanho médio de partícula

S_{Bet} – Área superficial

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

h – Horas

V – Volts

°C – grau Celsius

eV – elétron volts

JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

CIF – *Crystallography Information File*

ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*

ton - tonelada

cm – Centímetro

µm – Micrometro

BV – Banda de valência

BC – Banda de Condução

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1.1: LISTA DOS REAGENTES UTILIZADOS COM GRAU DE PUREZA E FABRICANTES.	16
TABELA 4.1.1: VALORES EM PORCENTAGEM MÁSSICA DAS FASES PRESENTES EM CADA AMOSTRA.	24
TABELA 4.1.2: VALORES OBTIDOS PARA OS PARÂMETROS DE REDE DA FASE CaZrO_3 EM CADA AMOSTRA.	24
TABELA 4.2.1: FREQUÊNCIAS RAMAN PARA A FASE CaZrO_3 OBSERVADAS NESTE TRABALHO E COMPARADAS COM O TRABALHO DE ORERA ET AL. ⁶⁰	26
TABELA 4.3.1: VALORES DE <i>GAP</i> , EM eV, PARA AS AMOSTRAS CZO, C4Z6 E C6Z4.	28
TABELA 4.3.2: VALORES DE <i>GAP</i> ENCONTRADOS NA LITERATURA PARA AS RESPECTIVAS FASES.	28
TABELA 4.4.1: PORCENTAGEM DE CONTRIBUIÇÃO, EM ÁREA, DOS COMPRIMENTOS DE ONDA PARA AS AMOSTRAS CZO, C4Z6 E C6Z4.	33
TABELA 4.5.1: MEDIDA DE ÁREA SUPERFICIAL POR BET E TAMANHO MÉDIO DAS PARTÍCULAS.....	35

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.2.1: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA ESTRUTURA PEROVSKITA CÚBICA IDEAL ¹⁷	4
FIGURA 1.3.1: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CÉLULA UNITÁRIA DO CaZrO_3 . 5	
FIGURA 1.4.1: ESQUEMA COMPARATIVO DAS ENERGIAS ENTRE AS BANDAS DE VALÊNCIA E CONDUÇÃO PARA UM MATERIAL CONDUTOR, SEMICONDUTOR E ISOLANTE ²⁶	7
FIGURA 1.5.1: DESENHO ESQUEMÁTICO DOS SENSORES DE UMIDADE DO TIPO A) RESISTIVO E B) CAPACITIVO.	8
FIGURA 1.5.2: ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MECANISMO DE ADSORÇÃO DE ÁGUA NA SUPERFÍCIE DO MATERIAL CERÂMICO ³⁶	9
FIGURA 1.6.1: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MODELO DE BANDA LARGA PARA A EXPLICAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DOS MATERIAIS COM NÍVEIS INTERMEDIÁRIOS DEVIDO A DEFEITOS ⁴³	12
FIGURA 1.7.1: REAÇÕES ELEMENTARES DESCRITAS PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS.	14
FIGURA 4.1.1: DIFRATOGRAMAS DO PÓ PRECURSOR DE CZO APÓS TRATAMENTO TÉRMICO POR 2 HORAS A 700, 800 E 900°C.	20
FIGURA 4.1.2: DIFRATOGRAMAS DO PÓ PRECURSOR DE C4Z6 APÓS TRATAMENTO TÉRMICO POR 2 HORAS A 700, 800 E 900°C.	21
FIGURA 4.1.3: DIFRATOGRAMAS DO PÓ PRECURSOR DE C6Z4 APÓS TRATAMENTO TÉRMICO POR 2 HORAS A 700, 800 E 900°C.	22
FIGURA 4.1.4: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X EXPERIMENTAL E CALCULADO PARA AS TRÊS AMOSTRAS.	23
FIGURA 4.2.1: ESPECTRO RAMAN PARA AS AMOSTRAS CZO, C4Z6 E C6Z4.	25
FIGURA 4.3.1: ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA NA REGIÃO DO UV-VIS PARA AS AMOSTRAS A) CZO, B) C4Z6 E C) C6Z4.	27

FIGURA 4.4.1: ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA OBTIDO COM EXCITAÇÃO EM 350NM PARA AS AMOSTRAS CZO, C4Z6 E C6Z4.....	29
FIGURA 4.4.2: ILUSTRAÇÃO DE DEFEITOS RASOS E PROFUNDOS DE ACORDO COM O MODELO DE BANDA LARGA.....	31
FIGURA 4.4.3: DECOMPOSIÇÃO DO ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA NO INTERVALO DE 350 A 525NM PARA AS AMOSTRAS CZO, C4Z6 E C6Z4.....	32
FIGURA 4.4.4: PORCENTAGEM DE CONTRIBUIÇÃO DOS COMPRIMENTOS DE ONDA PARA AS AMOSTRAS CZO, C4Z6 E C6Z4.	33
FIGURA 4.5.1: GRÁFICO DE DIÂMETRO DE PORO <i>VERSUS</i> VOLUME DE PORO PARA AS AMOSTRAS DE CZO OBTIDOS POR BET.	36
FIGURA 4.6.1: IMAGENS DE MEV PARA AS AMOSTRAS A) CZO, B) C4Z6 E C) C6Z4.	37
FIGURA 4.7.1: RESPOSTA ELÉTRICA <i>VERSUS</i> VARIAÇÃO DA UMIDADE RELATIVA PARA AS AMOSTRA A) C6Z4, B) CZO E C) C4Z6 EM DIFERENTES PORCENTAGENS DE UMIDADE RELATIVA.....	38
FIGURA 4.7.2: ABSORBÂNCIA NORMALIZADA DA SOLUÇÃO DE RODAMINA B QUANDO IRRADIADA POR UV EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO.....	40

RESUMO

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CaZrO_3 E SUAS FASES METAESTÁVEIS.

Neste trabalho, utilizou-se o método dos Precursores Poliméricos (MPP) para obtenção do CaZrO_3 . Partiu-se de uma solução precursora de cátions metálicos em diferentes concentrações, empregando-se ácido cítrico como agente quelante e etilenoglicol como agente esterificante e polimerizante que resultou em uma densa resina. Esta resina foi submetida a tratamento térmico à 300°C por um período de 4 horas para pirólise do poliéster obtido resultando no composto amorfo. Para a obtenção dos compostos cristalinos, o material amorfo foi tratado em diferentes temperaturas.

A evolução do processo de cristalização do CaZrO_3 e a composição das amostras foram acompanhadas por difração de raios X e espectroscopia Raman. Os padrões de raios X obtidos foram refinados com o método Rietveld. Para identificar a presença de defeitos e morfologia das amostras, foram utilizadas a espectroscopia de UV-vis e microscopia eletrônica de varredura, respectivamente. Para avaliação da resposta sensora, foram realizadas as medidas elétricas que mostraram que todas as amostras de CZO apresentaram variação da resistência elétrica frente a variação da umidade relativa.

Os métodos de caracterização mostraram diferenças estruturais nas amostras em função da variação da composição do sistema. Os resultados indicaram uma transição de defeitos profundos para defeitos rasos, devido a presença de fases secundárias no sistema.

Assim, de acordo com os resultados obtidos, a variação da composição pode ser utilizada como artifício para obter-se materiais com controle das propriedades ópticas e uma maior efetividade nas propriedades sensoras e catalíticas.

ABSTRACT

OBTENTION AND CHARACTERIZATION OF CaZrO_3 AND ITS METASTABLE PHASES.

In this work, it was used the Polymeric Precursors method (PPM). It started from a previous solution of metal cations in different concentrations, using citric acid as chelating agent and ethylene glycol as esterifying and polymerizing agent resulting in a dense resin. This resin was subjected to heat treatment at 300°C for a period of 4 hours for the pyrolysis of the obtained polyester resulting in amorphous compound. To obtain the crystalline powder, the amorphous compound was treated at different temperatures.

The evolution of the crystallization process of CaZrO_3 and samples composition were accompanied by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The X-ray patterns obtained were refined with the Rietveld method. To identify the presence of defects and the morphology of the samples, it was used the UV-vis spectroscopy and scanning electron microscopy, respectively. To evaluate the sensor response, electrical measurements were performed showing that all samples showed CZO variation of electrical resistance against change in relative humidity.

The methods of characterization showed structural differences in the samples as a function of composition variation of the system. The results indicate a transition from deep defects to light defects, due to the appearance of secondary phases in the system.

Thus, according to the obtained results, the variation in composition may be used as a device to obtain materials with controlled optical properties and a more effective sensing and catalytic properties.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS	v
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
1. Introdução.....	1
1.1. Materiais Nano e Mesoestruturados	1
1.2. Materiais Cerâmicos: Perovskitas.....	3
1.3. Zirconato de Cálcio (CaZrO ₃) e suas fases metaestáveis	4
1.4. Semicondutores Nanoestruturados	6
1.5. Sensores	7
1.5.1. Sensores de Umidade	9
1.6. Espectroscopia de Fotoluminescência	10
1.6.1. Fotoluminescência de materiais semicondutores	11
1.7. Método Pechini ou método dos precursores poliméricos	13
2. Objetivos.....	15
3. Materiais e Métodos	16
3.1. Preparo e processamento	16
3.2. Caracterização.....	17
4. Resultados e Discussão.....	20
4.1. Difração de Raios X.....	20
4.2. Espectroscopia Raman.....	25
4.3. Espectroscopia de Ultravioleta e Visível (UV-vis).....	27
4.4. Espectroscopia de Fotoluminescência	29
4.5. Análise de BET	35
4.6. Microscopia eletrônica de Varredura.....	36
4.7. Medidas Elétricas.....	38
5. Conclusões	42
6. Referências Bibliográficas	43

1. Introdução

1.1. Materiais Nano e Mesoestruturados

O crescente interesse em materiais nanoestruturados vem do fato de que as propriedades destes são diferentes e frequentemente superiores às aquelas referentes aos materiais convencionais, que apresentam estruturas na escala micrométrica¹. Estas propriedades incluem confinamento quântico, em semicondutores, ressonância de plasmons de superfície em metais e superparamagnetismo, em materiais magnéticos, devido a um aumento substancial da fração de átomos ativados na superfície e a otimização dos efeitos superficiais. As nanopartículas servem como unidades de construção para edificar hierarquicamente materiais sólidos com morfologias diferentes, desde que haja controle do tamanho, forma e aglomeração das nanopartículas².

Desta forma, sólidos nanoestruturados podem ser sintetizados com um alto controle de morfologia, partindo-se de nanopartículas individuais em dispersão e coloides estabilizados em líquidos. Dispersões de nanopartículas de óxidos, em particular, podem ser utilizadas para a obtenção de *coatings* de óxidos nanoestruturados, filmes finos transparentes, sensores, membranas inorgânicas e eletrólitos para células combustíveis³.

A nanotecnologia já era conhecida desde a antiguidade. Porém, devido ao avanço da microscopia eletrônica, atualmente existe a possibilidade da melhor compreensão das propriedades dos materiais, como seu método de síntese e suas aplicações. A região de interface entre as nanopartículas desempenha papel tão importante quanto a própria natureza química, estrutural ou o tamanho dos mesmos. Isto ocorre principalmente, devido ao excesso de energia acumulada nas interfaces, que são regiões com alta densidade de defeitos. Este fato permite a preparação de uma gama de materiais com diferentes propriedades⁴. No entanto, nenhuma aplicação tecnológica é possível,

se estes fatores não forem bem controlados de modo a permitir reprodutibilidade.

Efetivamente, o controle do tamanho, forma e estrutura de nanomateriais é importante para o desenvolvimento da nanociência e nanotecnologia. Para atingir este objetivo, os estudos sobre crescimento de cristal, evolução do processo da morfologia e os correspondentes mecanismos são fundamentalmente importantes. Portanto, o desenvolvimento de novas estratégias para controle de ambos, morfologia e tamanho dos cristais tem se tornado alvo de grande interesse⁵.

O recente desenvolvimento do conceito da tecnologia de auto-organização, empregando materiais nanoestruturados como blocos de construção, tem se mostrado um eficiente processo *bottom-up* para obter materiais funcionais com diferentes formas⁶. Auto-organização em larga escala de componentes de construção meso, micro e nanoestruturados tem atraído significativo interesse na síntese de materiais e fabricação de dispositivos, resultando na avaliação de diferentes processos e mecanismos para este tema⁷. Recentemente, Cölfen et al.⁸ propuseram o nome de mesocristais para organizações de nanocristais orientados, como uma nova classe de materiais na qual o nanocristal toma o lugar de átomos em sólidos tradicionais. O arranjo de empacotamento dos nanocristais determina o conjunto de propriedades que fazem destes materiais únicos. Em geral, mesocristais são definidos como superestruturas orientadas ou cristais coloidais, compostos de nanocristais individuais que se alinham em um caminho cristalográfico comum⁹. Mesocristais podem ser obtidos via transformação mesoscópica de nanopartículas precursoras, as quais são espaçadas por aditivos orgânicos ou por uma segunda fase, como por exemplo, material amorfo¹⁰. Mesocristais baseados em nanopartículas altamente orientadas, também podem ser estabilizados por auto-organização, mas algumas vezes na presença de aditivos orgânicos podem levar a formação de monocristais, decorrentes do processo de fusão¹¹.

Mesocristais deverão receber considerável atenção no futuro, não só por causa da sua importância no entendimento do conceito de auto-organização e de novos mecanismos de formação de monocristais a partir de nanocristais como blocos de construção, mas também devido a suas potenciais aplicações decorrentes da versatilidade funcional destes materiais.

1.2. Materiais Cerâmicos: Perovskitas

Os materiais cerâmicos são compostos formados geralmente de elementos metálicos e não metálicos, em que se destaca como composto mais simples, o Al_2O_3 ; e os de maior complexidade, como as argilas, os espinélios magnéticos, a mulita e os vidros¹². Numa definição mais elaborada, tem-se que as cerâmicas compreendem todos os compostos 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 químicas¹³.

Dentre os principais materiais cerâmicos podemos destacar aqueles que apresentam uma estrutura cristalina simples, porém, de elevada importância denominada de perovskita. As estruturas do tipo perovskita incluem uma variedade de simetrias, englobando a cela cúbica, tetragonal e muitas outras que se apresentam distorcidas. A Figura 1.2.1 ilustra a estrutura da perovskita de uma forma geral, a qual evidencia a cela unitária e a própria rede cristalina que determina a estrutura.

As estruturas classificadas como perovskitas apresentam fórmula geral ABO_3 , sendo que A e B são os cátions e O corresponde ao ânion oxigênio¹⁴. Os íons maiores e de menor valência A, ocupam as posições dos vértices do cubo, enquanto que os íons menores e de maior valência B, ocupam posições octaédricas no centro da cela unitária. Finalmente, todos os oxigênios vizinhos estão posicionados nas faces do cubo. Assim, a estrutura resultante é

formada por uma rede de octaedros de oxigênio ligados entre si pelos vértices, sendo que não necessariamente o ânion de uma estrutura desse tipo precisa ser o oxigênio. São conhecidas perovskitas formadas por fluoretos, cloretos, carbetos, nitretos, hidretos e sulfetos^{15,16}.

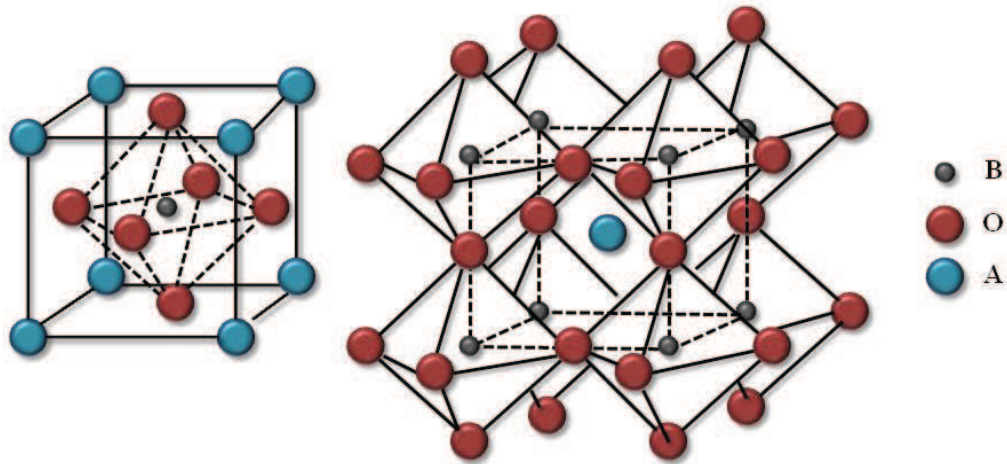


FIGURA 1.2.1: Representação esquemática de uma estrutura perovskita cúbica ideal¹⁷.

Além das estruturas perovskitas estequiométricas, existem também as estruturas perovskitas não estequiométricas, $A(B_xB_{x-y})O_{3-\delta}$. Com composição mista, as perovskitas não estequiométricas apresentam dois elementos diferentes ocupando os sítios B, como por exemplo $Ba(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ ¹⁷.

1.3. Zirconato de Cálcio ($CaZrO_3$) e suas fases metaestáveis

O zirconato de cálcio ($CaZrO_3$) é uma cerâmica da família das estruturas perovskitas, também denominado de lakargita, foi descoberta recentemente na Rússia em 2008¹⁸, apresenta transição polimórfica de ortorrômbico para cúbico, em torno de 1750°C, tem coeficiente de expansão térmica relativamente pequeno e uma alta estabilidade térmica e química¹⁹. A Figura 1.3.1 ilustra a representação esquemática da célula unitária do $CaZrO_3$.

Sua rede cristalina apresenta *clusters* octaédricos distorcidos de ZrO_6 e CaO_{12} , esta estrutura é composta por *clusters* com ligações fortes entre [$\cdots O - Zr - O \cdots$] vizinhos aos *clusters* [$\cdots Ca - O - Ca \cdots$]. A quebra de simetria destes *clusters* pode surgir por diversos fatores, tais como: distorções no cluster [ZrO_6], alterações nos comprimentos de ligação $O - Zr - O$, mudanças nos ângulos de ligação e formação de vacâncias de oxigênio²⁰. É bem estabelecido que os efeitos de ordem-desordem estrutural ocorrem a curto, médio ou longo alcance, o que resulta em alterações na estrutura de bandas dos materiais, afetando suas propriedades fotoluminescentes^{21,22}.

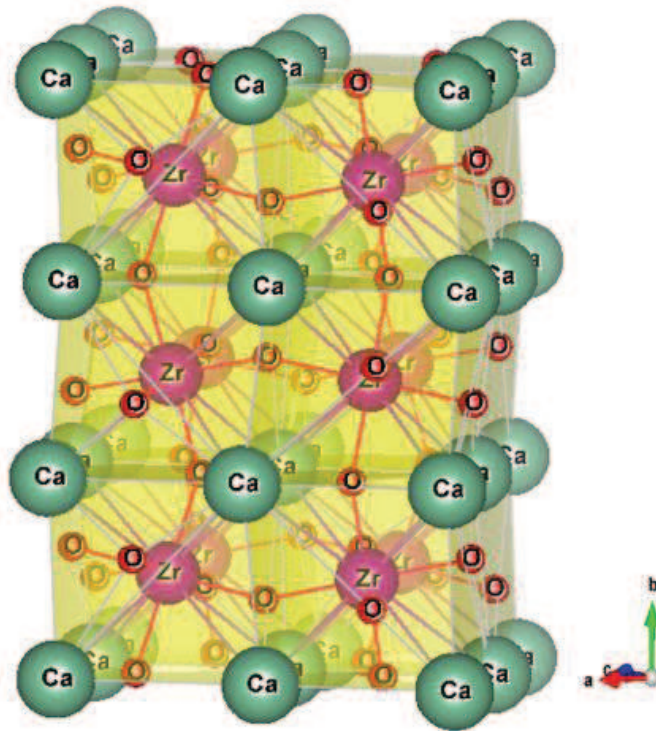


FIGURA 1.3.1: Representação esquemática da célula unitária do $CaZrO_3$.

Desde a sua descoberta, tem ocorrido um crescente interesse no estudo do zirconato de cálcio, tanto em sua fase estequiométrica quanto em suas fases não estequiométricas. Este crescente interesse deve-se ao fato desse material apresentar propriedades elétricas muito interessantes, o que o potencializa para diversas aplicações, mas principalmente como sensor²³. Dudek

et al.²⁴ reportaram as propriedades sensoras do sistema $\text{CaZrO}_3\text{-CaOZrO}_2$ obtido por diferentes métodos de síntese e posteriores tratamentos térmicos em temperaturas entre 1000 e 1500°C. O CaZrO_3 estequiométrico tem sido reportado como um material semicondutor do tipo p. Quando pequenos excessos de CaO ou ZrO_2 são adicionados ao CaZrO_3 é observada condutividade iônica para diferentes valores de pressão parcial de oxigênio e elevada estabilidade química em temperaturas superiores a 1000°C. Os autores citam ainda que o CaZrO_3 estequiométrico se mostra um eletrólito mais adequado para a determinação de O_2 do que as soluções sólidas de zircônio. Ele também tem sido empregado como material refratário, eletrólito sólido e condutor de prótons²⁵.

1.4. Semicondutores Nanoestruturados

Os materiais semicondutores são conhecidos por possuírem propriedades elétricas que são intermediárias entre os condutores elétricos e os materiais não condutores. Estes materiais permitiram o início de circuitos integrados que revolucionaram os dispositivos eletrônicos incluindo as indústrias de computadores²⁶.

Os semicondutores apresentam uma diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução pequena o suficiente para possibilitar transições eletrônicas da banda de valência, completamente preenchida, para a banda de condução, a qual apresenta estados vazios disponíveis. Os elétrons, portanto, precisam superar essa diferença de energia que separa a banda de valência da banda de condução para que haja condução. A quantidade de energia necessária é fornecida ao elétron por estímulos externos, tais como campo magnético²⁷, e é aproximadamente igual à energia de espaçamento entre as bandas. A Figura 1.4.1 ilustra um esquema comparativo das energias entre as bandas de valência e condução.

Devido ao fato das características elétricas dos semicondutores serem extremamente sensíveis à presença de impurezas, uma grande quantidade de estudos tem sido desenvolvida a fim de obter propriedades mais apropriadas para aplicações tecnológicas.

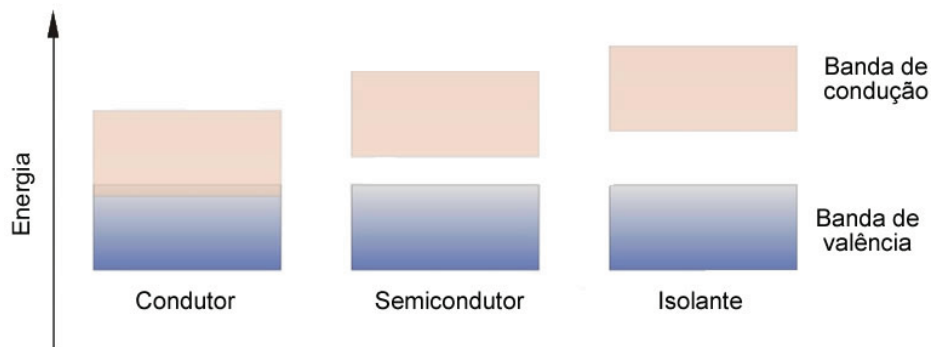


FIGURA 1.4.1: Esquema comparativo das energias entre as bandas de valência e condução para um material condutor, semicondutor e isolante²⁶.

Dentro da classe dos semicondutores, os nanomateriais semicondutores tem atraído um grande interesse ao longo dos últimos anos. Este interesse é devido às suas propriedades serem diferentes quando comparadas aos micromateriais, por ter uma forte influência da maior área superficial nos nanomateriais²⁸. Entre essas propriedades, a variação da energia do *gap* é a mais interessante para os semicondutores. Diferentes comportamentos das propriedades de um mesmo material podem ser observados controlando esta energia. Estes tipos de semicondutores possuem um grande número de aplicações, tais como displays de tela plana, sensores, dispositivos eletroluminescentes, janelas de infravermelho, catalisadores e lasers^{29, 30}.

1.5. Sensores

Ao longo dos últimos anos, os materiais comercializados como sensores são principalmente baseados em polímeros orgânicos e em cerâmicas

porosas. Os sensores poliméricos apresentam algumas limitações frente aos sensores cerâmicos, tais como: a impossibilidade de operação em alta temperatura (degradação) e histerese acentuada, devido à longa exposição em altas porcentagens de umidade, alto tempo de resposta e degradação na presença de determinados solventes orgânicos ou outros gases presentes na atmosfera ambiente. Os sensores cerâmicos, particularmente os óxidos metálicos, apresentam vantagens quanto à resistência mecânica e química, e estabilidade física e térmica³¹.

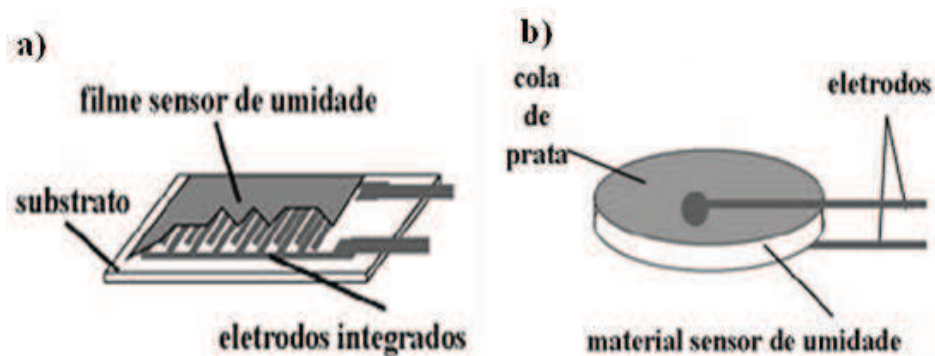


FIGURA 1.5.1: Desenho esquemático dos sensores de umidade do tipo a) resistivo e b) capacitivo³⁵.

Os dispositivos sensores podem ser classificados, de acordo com a sua geometria, em dois grupos distintos: os resistivos (superfície) e os capacitivos (sandwich), como ilustrado na Figura 1.5.1. De conformação mais simples, os sensores do tipo capacitivos são obtidos mais facilmente e com menor custo. Já os sensores do tipo resistivos são obtidos por um processo mais elaborado, além de terem um custo maior de acordo com o tipo de substrato e do circuito utilizado³².

1.5.1. Sensores de Umidade

Os materiais cerâmicos têm sido muito estudados como sensores de umidade, principalmente aqueles tratados como corpos porosos interconectantes, característica que viabiliza o fluxo de vapor de água e sua condensação no interior dos poros da cerâmica. A estrutura singular das cerâmicas, que consiste de poros, grãos e contornos de grãos, estimula sua possível aplicação como sensores químicos, quando sua microestrutura é devidamente controlada^{33, 34}. Um problema relevante dos sensores cerâmicos é a necessidade de regeneração periódica dos dispositivos, no entanto, tal regeneração pode ser feita com o tratamento térmico a 400°C por um tempo aproximado de 2 horas. Tal procedimento é necessário devido ao recobrimento da superfície do material cerâmico por camadas estáveis de H^+ e OH^- quimissorvidas, adquiridas pela exposição prolongada em ambientes úmidos. Essa camada causa uma progressiva alteração na resistência elétrica do sensor³⁵. Além disso, os sensores são expostos a atmosferas que contêm inúmeras impurezas, como poeira, óleo, fumaça, álcool, solventes, etc. A adsorção desses compostos na superfície cerâmica pode causar mudanças irreversíveis na resposta do sensor.

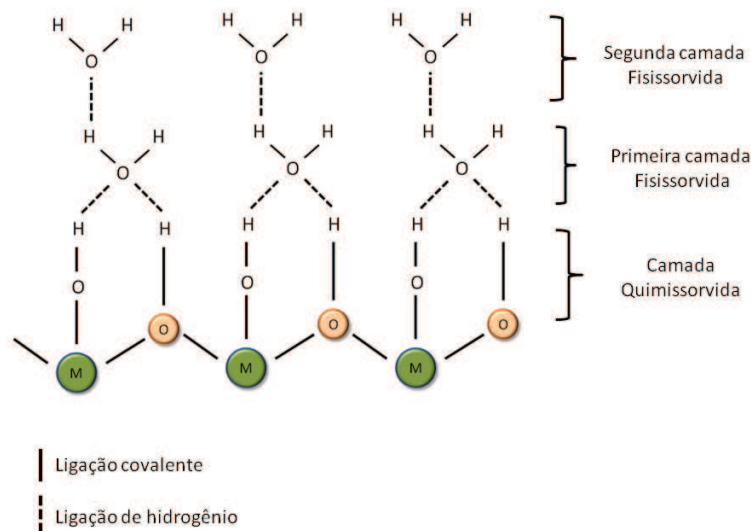


FIGURA 1.5.2: Ilustração esquemática do mecanismo de adsorção de água na superfície do material cerâmico³⁶.

Os sensores cerâmicos, à base de óxidos metálicos, podem seguir um mecanismo constituído por duas etapas distintas de adsorção de água (Fig. 1.5.2) em sua superfície: a etapa iônica e a eletrolítica. Primeiramente ocorre o mecanismo iônico, com a adsorção das primeiras camadas de água quimissorvidas na superfície do material cerâmico formando uma camada hidroxilada (OH^-). Os átomos de oxigênio se ligam ao metal da cerâmica, promovendo a dissociação da molécula de água. Os prótons liberados pela dissociação se ligam aos átomos de oxigênio do material cerâmico. A partir da segunda camada, a adsorção de água ocorre pelo mecanismo de fisissorção, ou seja, as moléculas de água se adsorvem por interações do tipo pontes de hidrogênio. As moléculas de água atuam como gases doadores de elétrons e a quimissorção aumenta ou diminui a condutividade elétrica dependendo do tipo do semicondutor ser *n* ou *p*³⁶.

1.6. Espectroscopia de Fotoluminescência

Luminescência é o fenômeno óptico capaz de converter alguns tipos de energia em emissão de radiação eletromagnética usualmente na região do visível, porém também podem ocorrer em outras regiões do espectro eletromagnético como por exemplo na região do ultravioleta³⁷. Esta capacidade dos materiais em emitir luz desperta grande interesse mundial, por isso tais fenômenos ópticos vem sendo intensamente estudados. Além disso, a luminescência é uma ótima ferramenta para o estudo estrutural de materiais, pois está diretamente relacionada às estruturas atômicas e aos respectivos estados eletrônicos, ou seja, à ordenação estrutural a médio alcance³⁸⁻⁴⁰.

O motivo do intenso estudo dos materiais luminescentes é a grande quantidade de aplicações na área tecnológica, como por exemplo: lasers na região da luz visível, componentes de sistemas ópticos-eletrônicos, sensores de

radiação UV, LEDs, materiais cintilantes e mais recentemente lasers na região do azul para a concepção da última geração de DVDs, o chamado blue ray⁴¹.

A luminescência é classificada segundo o tipo da fonte de energia de excitação utilizada. Por exemplo, a quimiluminescência é produzida quando uma reação química fornece energia para excitar eletronicamente uma espécie que emite luz quando retorna ao estado fundamental, ou que transfere sua energia para outras espécies, que então, resulta em emissão; na catodoluminescência a energia decorre de um feixe de elétrons de alta energia ou de raios catódicos. A eletroluminescência é causada quando uma voltagem é aplicada em determinado material e resulta em luminescência. A fotoluminescência é caracterizada quando fótons de luz visível ou ultravioleta são usados como fontes de energia para a excitação que resultará em emissão luminescente.

O fenômeno da "fotoluminescência" pode ser composto tanto pela fluorescência, como fosforescência. A fluorescência difere da fosforescência, no fato de que as transições eletrônicas responsáveis pela fluorescência não envolvem a mudança de spin eletrônico, resultando em um tempo de decaimento curto, cessando quase que imediatamente ($<10^{-5}$ s). Já as emissões fosforescentes envolvem uma mudança de spin eletrônico, o que faz a radiação perdurar por tempos maiores que 10^{-5} s após o término da irradiação, frequentemente vários segundos ou mais⁴².

1.6.1. Fotoluminescência de materiais semicondutores

Como já descrito, os semicondutores são caracterizados por apresentarem uma banda de valência preenchida e uma banda de condução vazia, separadas por um *band gap* de energia. A presença de impurezas e/ou defeitos nos materiais semicondutores resulta na criação de níveis intermediários entre as bandas de condução e valência. Como a luminescência está

primeiramente relacionada à excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, a criação de níveis intermediários pode servir para acomodar elétrons, gerando diferentes transições e alterando a fotoluminescência do material (Fig. 1.6.1.1).

Tem-se ainda que a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução resulta em buracos (níveis não preenchidos) na banda de valência, antes completamente preenchida. Assim, a emissão de energia eletromagnética é atribuída à recombinação do par elétron-buraco⁴³.

No processo de relaxação do elétron, além dos decaimentos radiativos, em que há emissão de fótons, pode também ocorrer decaimentos não radiativos. Se o intervalo entre o nível excitado e o nível adjacente mais próximo é pequeno, o material excitado tende a apresentar um decaimento não radiativo, liberando energia na forma de calor ou de transições vibracionais, transferindo energia para os átomos vizinhos ou para o meio. Para que ocorra a emissão de radiação eletromagnética, resultante de um decaimento radiativo, o intervalo entre o nível excitado e o nível adjacente mais próximo deve estar acima de um valor crítico^{44, 45}.

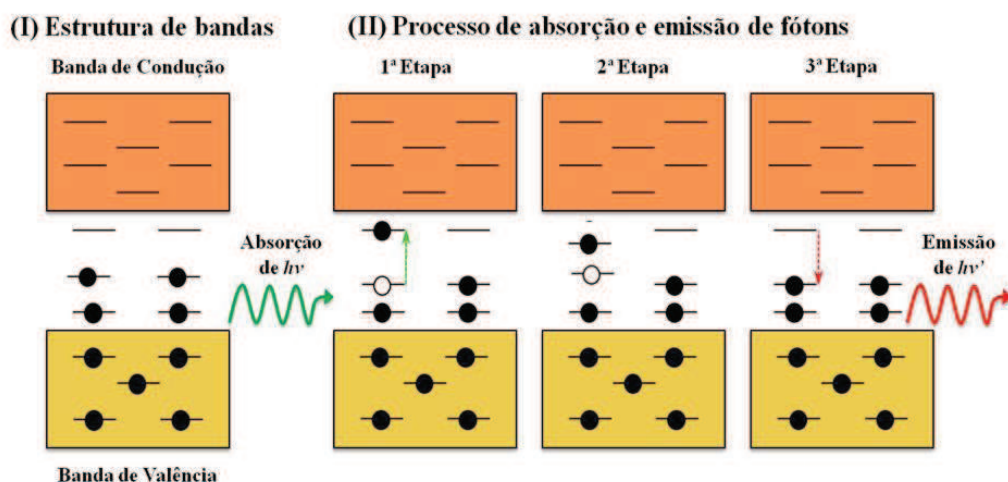


FIGURA 1.6.1: Representação esquemática do modelo de Banda Larga para a explicação das propriedades fotoluminescentes dos materiais com níveis intermediários devido a defeitos⁴³.

1.7. Método Pechini ou método dos precursores poliméricos

O método de síntese empregado neste trabalho foi o método dos precursores poliméricos (MPP), o qual é baseado na patente de Pechini⁴⁶ e tem sido amplamente aplicado para a obtenção dos mais diversos materiais⁴⁷. Tal método apresenta um bom controle de composição e relativa simplicidade de execução. O MPP é baseado na quelação dos cátions por um ácido hidroxicarboxílico, como o ácido cítrico. Após a quelação é adicionado um poliálcool, geralmente o etilenoglicol para que ocorra o processo de polimerização por intermédio de uma reação de esterificação entre o citrato do íon metálico e etilenoglicol⁴⁸ que resulta em éster e água como produtos, ilustrado na Figura 1.7.1. Esta etapa tem como finalidade reduzir a mobilidade dos cátions e promover uma distribuição homogênea destes na cadeia polimérica.

O método MPP conduz à formação de um precursor polimérico, no qual os cátions de interesse estão distribuídos aleatoriamente na solução. Quando polimerizados estes cátions formam uma rede sólida tridimensional, evitando a precipitação ou a segregação dos íons formando novas fases durante a síntese do óxido metálico. Isto é de vital importância para a síntese de óxidos multicomponentes com estequiometrias complicadas, visto que a homogeneidade química, com respeito à distribuição de cátions em todo sistema na forma de gel, muitas vezes determina a homogeneidade composicional do óxido final⁴⁹.

Posteriormente o poliéster é tratado termicamente a temperaturas entre 300 e 400°C, para que ocorra sua pirólise, com a consequente eliminação de material orgânico e água. Para a obtenção da fase inorgânica estequiométrica desejada, são realizados tratamentos térmicos posteriores em temperaturas mais elevadas. O problema principal neste processo é controlar o tamanho de partícula e a morfologia. Durante o processo de cristalização é muito difícil manter separados os processos de nucleação e de crescimento,

consequentemente ocorre a formação de aglomerados constituídos de nanocristais⁵⁰.

Algumas metodologias têm sido estudadas para controlar o tamanho de partículas em óxidos metálicos processados pelo método dos precursores poliméricos. Sabe-se que o tamanho e a morfologia da partícula tem uma relação direta com a razão entre ácido cítrico e etilenoglicol. Diminuindo-se a razão AC:EG ocorre uma diminuição no tamanho de partícula e dos aglomerados⁵¹.

A Figura 1.7.1 ilustra as reações elementares envolvidas no método dos precursores poliméricos, adaptada de Leal, S. H.⁵².

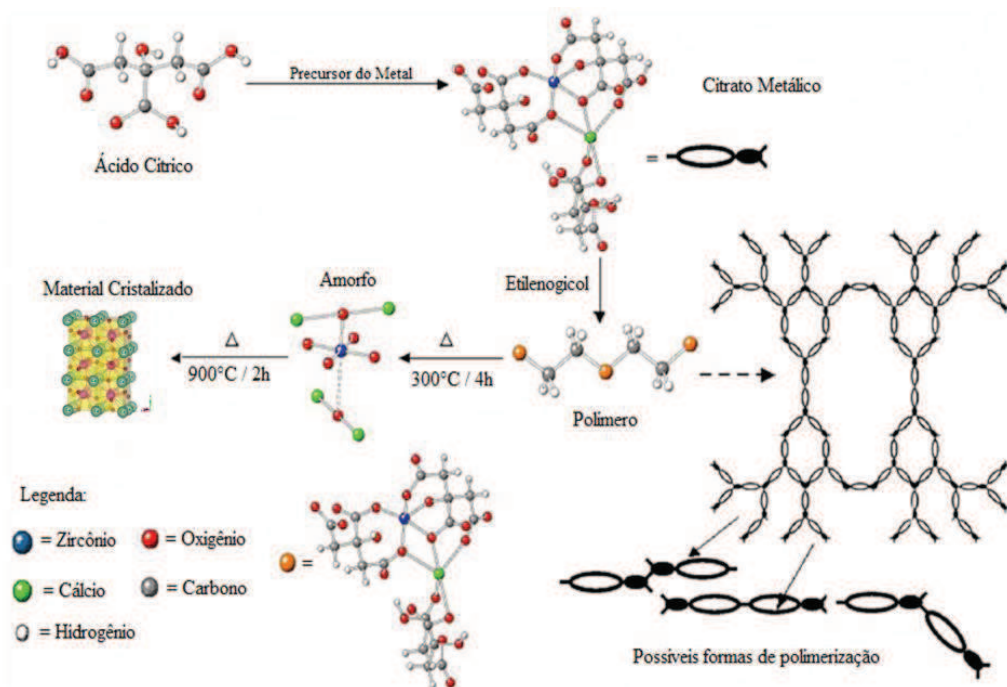


FIGURA 1.7.1: Reações elementares descritas pelo método dos precursores poliméricos⁵².

Materiais sintetizados pelo MPP têm sido aplicados como capacitores, memórias ferroelétricas, piezelétricos, quando estão na forma cristalina. Porém, descobriu-se que semicondutores do tipo ABO_3 , para $A = Ca, Sr, Ba$ e Pb , processados pelo MPP apresentam fotoluminescência na região do visível mesmo quando estes compostos estão no estado desordenado⁵³.

2. Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo a síntese do zirconato de cálcio e suas fases metaestáveis por via química, por meio do MMP, com o intuito de entender e correlacionar a morfologia, a distribuição e o tamanho de partícula com as fases obtidas. Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Otimizar o método de síntese do sistema $ZrO_2:CaO$ por intermédio da variação das temperaturas empregadas no tratamento térmico;
- Variar a composição de zircônio e cálcio para estudo das fases metaestáveis do $CaZrO_3$ nas proporções de:
 - 40% : 60%,
 - 50% : 50%
 - 60% : 40%

Este trabalho teve, ainda, como motivação tecnológica verificar a variação da resistência elétrica do $CaZrO_3$ e de suas fases metaestáveis, frente a variação da umidade relativa.

3. Materiais e Métodos

3.1. Preparo e processamento

O CaZrO_3 (CZO) e suas fases metaestáveis, $\text{Ca}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_3$ (C4Z6) e $\text{Ca}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_3$ (C6Z4) foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos.

As soluções precursoras contendo os cátions metálicos foram preparadas com a relação molar de 1 mol Ca : 1 mol Zr (CZO), 2 mols Ca : 3 mols Zr (C4Z6) e 3 mols de Ca : 2 mols Zr (C6Z4) respectivamente. Todas as soluções foram preparadas por meio do mesmo procedimento variando-se apenas as quantidades dos reagentes adicionadas.

Assim, o procedimento básico para preparo das soluções constituiu-se na dissolução de ácido cítrico em água destilada seguindo a relação 1 mol de metal para 6 mols de ácido cítrico. Em seguida adicionou-se o oxi-nitrato de zircônio, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, e o carbonato de cálcio, CaCO_3 . Todo o processo foi mantido sobre agitação constante e aquecimento de 60°C . Após a completa dispersão dos precursores, adicionou-se o etilenoglicol obedecendo à proporção de 40% em massa de etilenoglicol e 60% de ácido cítrico. As soluções resultaram em resinas poliméricas. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, seus fabricantes e graus de pureza são mostrados na Tabela 3.1.1.

TABELA 3.1.1: Lista dos reagentes utilizados com grau de pureza e fabricantes.

Reagentes	Grau de Pureza	Fabricantes
$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Técnico	Sigma-Aldrich
CaCO_3	99,00%	Sigma-Aldrich
Ácido Cítrico	99,50-100,50%	J. T. Baker
Etilenoglicol	99,90%	J. T. Baker

As resinas poliméricas foram submetidas a um tratamento térmico inicial em forno convencional, também chamado de pré-calcinação, à 300°C por 4 horas e taxa

de aquecimento de 10°C por minuto para o início da pirólise do poliéster. O material resultante foi desaglomerado com auxílio de um almofariz e pistilo. Os pós obtidos nesta etapa foram submetidos à um segundo tratamento térmico em forno do tipo mufla, para cristalização do material, em diferentes temperaturas com o intuito de se obter as fases desejadas na menor temperatura possível. As temperaturas empregadas para calcinação foram de 700, 800 e 900°C, por 2 horas, a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto.

Para a obtenção do elemento sensor do tipo capacitivo pela conformação em prensa isostática partiu-se dos pós tratados a 300°C por 4h. Aproximadamente 0,5 g de pó foram prensados com carga de aproximadamente 98Mpa por 20s. O monólito obtido foi tratado termicamente em forno do tipo mufla a 900°C, por 2 horas. As dimensões finais do monólito foram de aproximadamente 10 mm de diâmetro e 2 mm de espessura.

3.2. Caracterização

Após a obtenção das fases desejadas para o sistema dióxido de zircônio:óxido de cálcio pelo método dos precursores poliméricos foram realizadas as seguintes caracterizações para o material na forma de pó:

a) Difração de raios X (DRX)

Os ensaios de difração de raios X (DRX) foram realizados em um equipamento Rigaku, modelo DMax 2500PC, utilizando radiação Cu K α , para determinação das fases cristalinas. As condições usadas para as análises foram escolhidas de acordo com as necessidades de cada sistema, visando otimizar os resultados e o uso do equipamento.

b) Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada como técnica complementar à DRX, devido a esta ser mais sensível às mudanças de parâmetros de rede, ou seja, de ordem local. A espectroscopia Raman, fornece uma resposta analisando o material em uma ordem a curta e média distâncias dos átomos no retículo cristalino, assim tornando as duas técnicas complementares na análise de formação de fases. Os dados de espectroscopia Raman foram obtidos em um equipamento RFS/100/S Bruker FT-Raman.

c) Espectroscopia óptica nas regiões ultravioleta e visível (UV-Vis)

A análise por espectroscopia óptica nas regiões das radiações ultravioleta e visível (UV-Vis) é um tema muito importante para estudos de bandas eletrônicas. Sendo possível a observação de efeitos quânticos relacionados a alterações na energia do gap com a variação da composição, por meio de espectros de absorção. As caracterizações por UV-Vis foram realizadas em um equipamento Cary, modelo 5G.

d) Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)

Para avaliar a fotoluminescência (FL) dos materiais foram utilizados feixes de luz coerente (laser) com comprimentos de onda de 350,7 nm. O comprimento de onda de excitação foi provido por um laser com íons de kriptônio (Coherent Innova). Utilizou-se potência de saída de 200 a 800 mW filtros adequados e prismas para eliminação de plasma carregado pelo feixe. A largura da fenda utilizada no monocromador foi de 200 nm. Utilizou-se 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 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.

e) Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

As análises de adsorção e dessorção de nitrogênio pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) foram realizadas em um equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2000. Nesta caracterização foram realizadas medidas de área de superfície específica e distribuição de tamanho de poros dos óxidos obtidos para melhor entender o processo de adsorção/dessorção de água no sensor de umidade.

O tamanho médio das partículas, D_{BET} , foi calculado utilizando a seguinte equação:

$$D_{BET} = \frac{6000}{\rho S_{BET}}, \quad (3.2.1)$$

onde D_{BET} é o tamanho médio de partícula (nm), ρ é a densidade teórica da amostra CaZrO_3 e S_{BET} é a área superficial BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

f) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a determinação de forma, tamanho e distribuição das nano ou mesopartículas foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura. Neste trabalho foi usado um microscópio eletrônico de transmissão varredura com fonte de emissão de campo, SEM-FEG (Scanning Electron Microscopy - Field Emission Gun) Zeiss, modelo Supra 35.

Os elementos sensores, na forma de monólitos, foram caracterizados por:

g) Medida Elétrica

A caracterização elétrica foi feita por meio de uma fonte do tipo RLC (GW INSTEK LCR-819), por onde se aplicou uma diferença de potencial de 10 V em um módulo de frequência de 1 kHz. O dispositivo sensor ficou 24 h, em atmosfera seca (sílica gel) para garantir o máximo de dessorção de água. A umidade relativa ambiente foi variada e controlada com uma Câmara de calibração °C - % umidade relativa (BT2001). A umidade foi variada de 15% à 85%.

4. Resultados e Discussão

4.1. Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X foram realizadas para o conhecimento da ordem estrutural a longo e médio alcance dos materiais obtidos. Os resultados de difratometria de raios X dos pós de CaZrO_3 estequiométricos e não estequiométricos (CZO, C4Z6 e C6Z4), tratados em diferentes temperaturas são apresentados nas Figuras 4.1.1, 4.1.2 e 4.1.3, respectivamente.

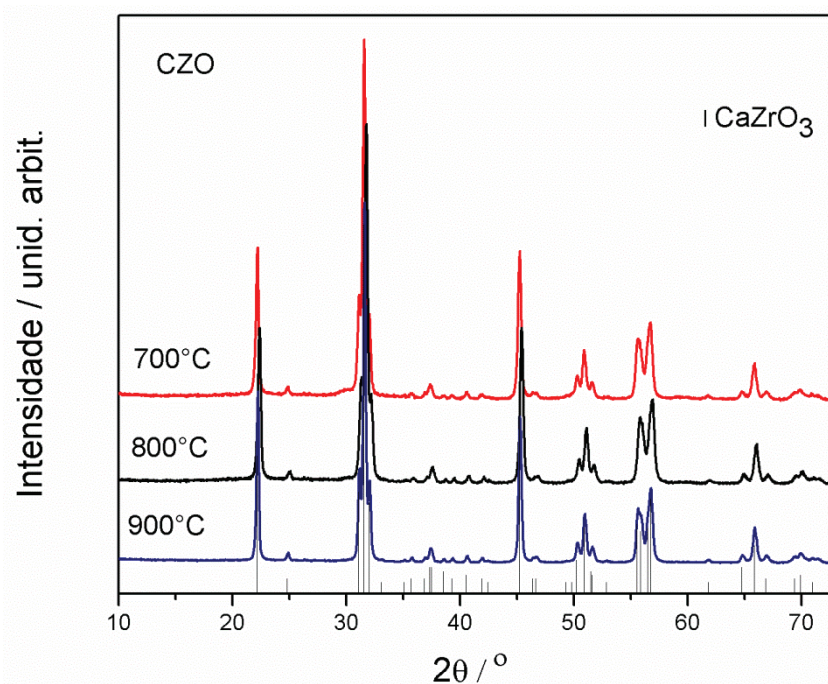


FIGURA 4.1.1: Difratogramas do pó precursor de CZO após tratamento térmico por 2 horas a 700, 800 e 900°C.

Pode-se observar na Fig. 4.1.1 que a amostra CZO tratada termicamente a 800°C e 900°C apresenta cristalinidade similar, enquanto que para o tratamento térmico a 700°C os planos de difração apresentam-se ligeiramente mais alargados indicando uma possível menor ordem estrutural a longo alcance. Na literatura, o CaZrO_3 estequiométrico é obtido por diversos métodos de síntese, porém sempre em altas temperaturas que variam de 1000 a

1600°C^{54,55}. Pode-se afirmar, então, que a otimização da temperatura de cristalização do material foi eficiente já que o material foi obtido com sucesso a 700°C. A amostra CZO foi caracterizada como CaZrO₃ com estrutura ortorrômbica e pertencente ao grupo espacial *Pnmc* de acordo com os padrões de DRX (JCPDS número 35-0790) sem presença de fases adicionais.

A amostra C4Z6 foi caracterizada como CaZrO₃ por meio dos mesmos padrões de DRX utilizados para a amostra CZO (JCPDS 35-0790). Porém, foi identificada a presença de segunda fase de ZrO₂ com estrutura tetragonal e pertencente ao grupo espacial *P42/nmc* (JCPDS 50-1089). Observa-se, ainda, que com o aumento da temperatura de calcinação há um aumento da intensidade e estreitamento dos picos difratados indicando um aumento da cristalinidade do material.

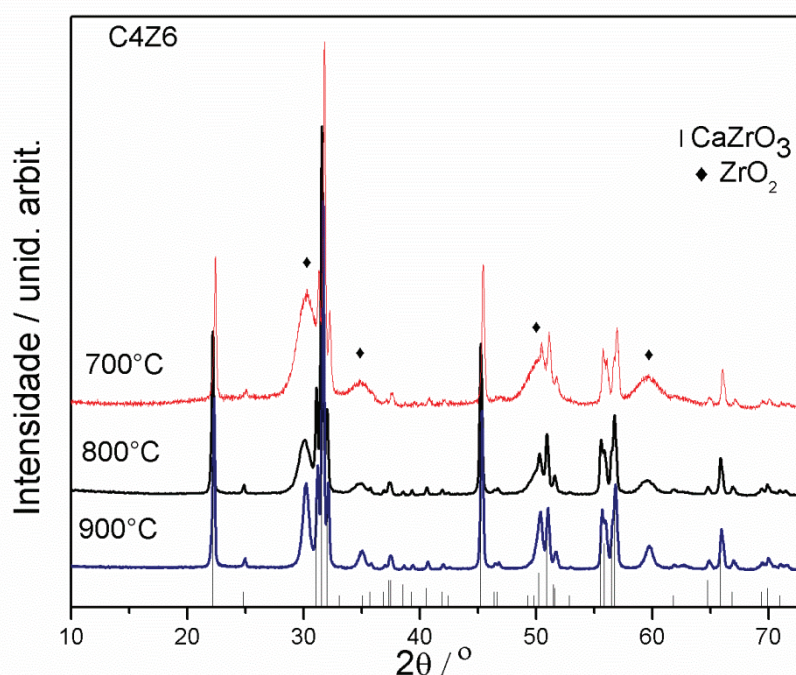


FIGURA 4.1.2: Difratogramas do pó precursor de C4Z6 após tratamento térmico por 2 horas a 700, 800 e 900°C.

A amostra C6Z4 também foi caracterizada como CaZrO₃ por meio dos mesmos padrões utilizados para a amostra CZO (JCPDS 35-0790). No entanto, foram identificados alguns picos de baixa intensidade relacionados à

presença de segunda fase caracterizada como CaCO_3 (JCPDS 5-586 e JCPDS 41-1475). Diferentemente do que Tian et al.⁵⁶ apresentam para adição de excesso de cálcio no sistema zircônia-cálcio via método de evaporação induzida, o excesso de cálcio adicionado não entrou na rede cristalina do CaZrO_3 para compor uma solução sólida, mas sim formou segunda fase de CaCO_3 .

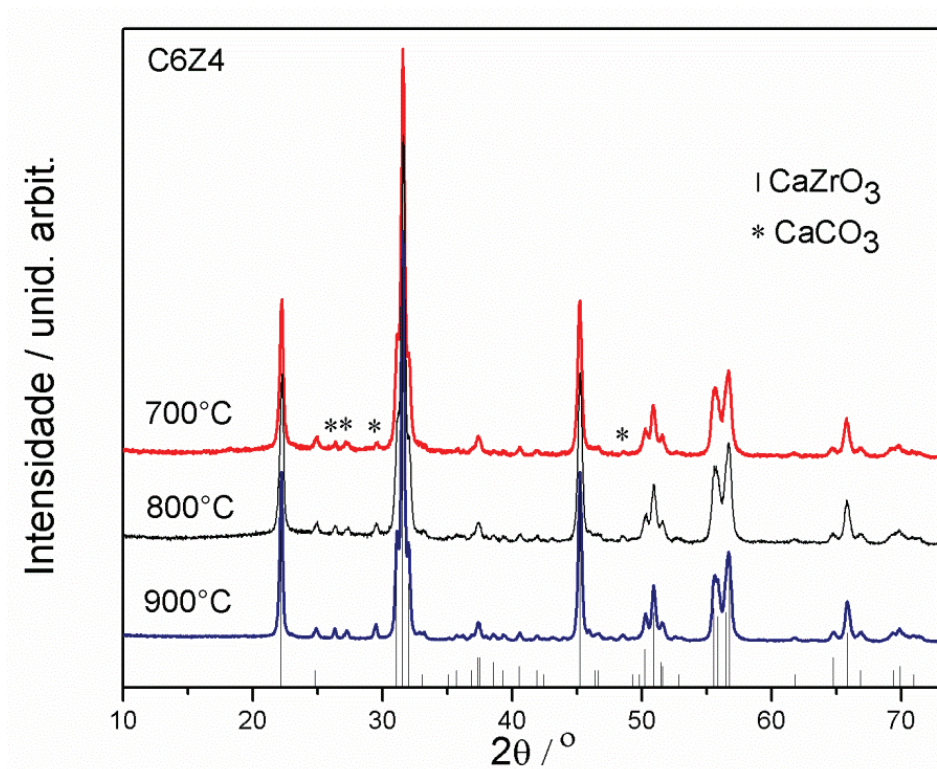


FIGURA 4.1.3: Difratomogramas do pó precursor de C6Z4 após tratamento térmico por 2 horas a 700, 800 e 900°C.

Como foi observada a influência da variação da temperatura na ordem estrutural da amostra C4Z6 definiu-se como temperatura de trabalho a temperatura de 900°C. Assim, os elementos sensores foram preparados com as amostras tratadas termicamente a 900°C, bem como todas as caracterizações realizadas para o material em pó.

A estrutura ortorrômbica do CaZrO_3 foi analisada para as três amostras (CZO, C4Z6 e C6Z4) utilizando-se o método Rietveld^{57,58} com o intuito de determinar a porcentagem das fases presentes nas amostras. Deste

modo, foi usado o CIF ICSD 97464, 15194 e 66781 para o refinamento dos padrões de DRX obtidos para as fases CaZrO_3 , CaCO_3 e ZrO_2 , respectivamente. Como pode ser visto na Fig. 4.1.4, o bom ajuste entre os padrões experimentais e os calculados mostra a exatidão do refinamento estrutural.

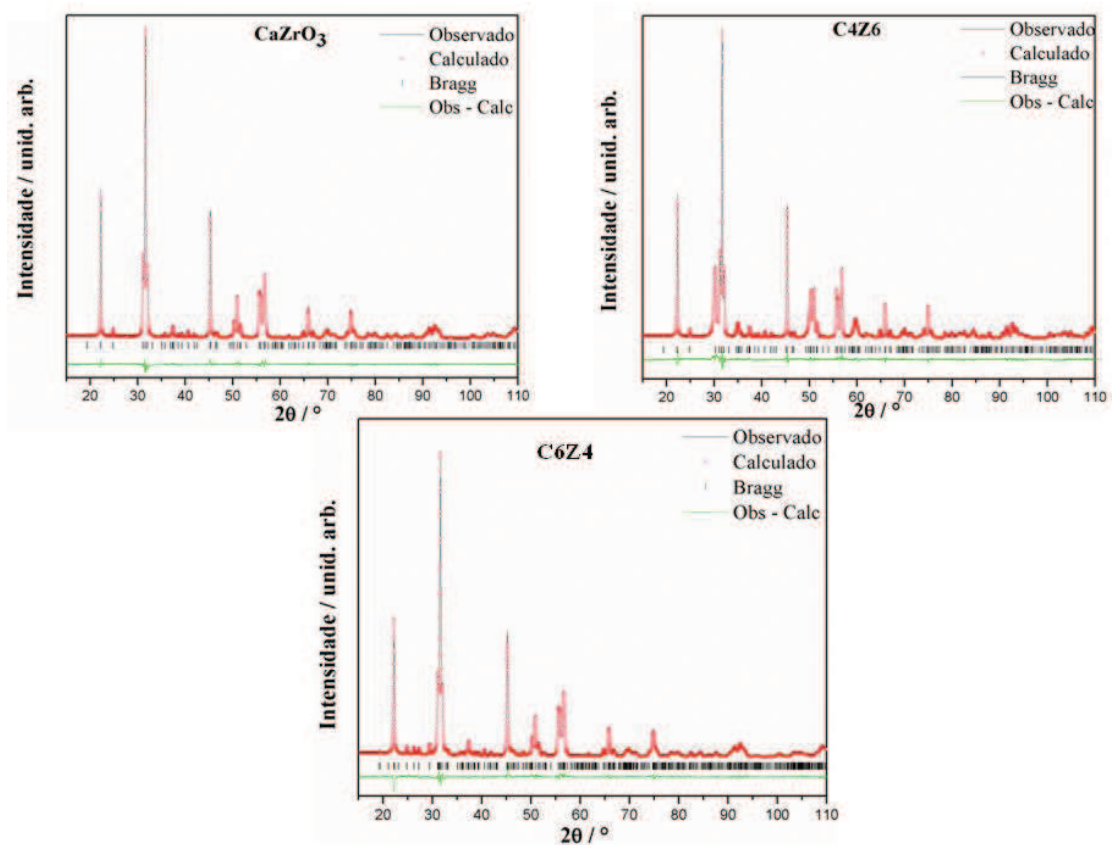


FIGURA 4.1.4: Difratoograma de Raios X experimental e calculado para as três amostras.

Para a amostra CZO foi comprovado que 100% do material está na forma de CaZrO_3 estequiométrico não havendo presença de segunda fase. Para a amostra C4Z6 o refinamento estrutural mostrou que 74,3% da amostra é composta por CaZrO_3 estequiométrico e 25,7% da amostra está na forma de ZrO_2 . Já para a amostra C6Z4 foi identificado que 83,5% da amostra é composta pela fase CaZrO_3 , enquanto que 16,5% é composta por CaCO_3 , sendo que 12,1% está na forma de aragonita e 4,4% na forma de calcita. Os valores obtidos do

refinamento são apresentados e comparados com os valores teóricos esperados para cada fase na Tabela 4.1.1.

TABELA 4.1.1: Valores em porcentagem mássica das fases presentes em cada amostra.

Amostra	%CaZrO ₃ esp.	%CaZrO ₃ obser.	%ZrO ₂ esp.	%ZrO ₂ obser.	%CaCO ₃ esp.	%CaCO ₃ obs.
CZO	100	100	---	---	---	---
C4Z6	76,6	74,3	23,4	25,7	---	---
C6Z4	78,2	83,5	---	---	21,8	16,5

Por comparação dos valores obtidos com os valores esperados é possível afirmar que todo o excesso de zircônio e cálcio adicionado formou segunda fase e, assim, não houve a entrada desses metais na rede cristalina do CaZrO₃ estequiométrico. O pequeno desvio entre os valores teóricos e experimentais pode ser atribuído a erros intrínsecos do método. Os valores obtidos para os parâmetros de rede para a fase CaZrO₃, apresentados na Tabela 4.1.2, vêm confirmar que não houve alteração na rede cristalina em nenhum dos sistemas dióxido de zircônio:óxido de cálcio. Os valores dos parâmetros de convergência (R_b e R_{wp}) são mostrados, na Tabela 4.1.2 também, para avaliar o ajuste. Os valores-R tem boa correlação que indica a adequação do modelo utilizado com os padrões de difração da estrutura real. O aumento dos valores de R_b indica um pior ajuste das posições de Bragg, que concorda com a presença de fase secundária.

TABELA 4.1.2: Valores obtidos para os parâmetros de rede da fase CaZrO₃ em cada amostra.

Amostra	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	Vol / Å^3	$R_b / \%$	$R_{wp} / \%$
CZO	5,599	8,025	5,758	258,79	2,71	8,76
C4Z6	5,596	8,020	5,757	258,43	3,50	10,80
C6Z4	5,602	8,028	5,762	259,21	4,64	11,10

4.2. Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas para entender a ordem a curto e a médio alcance dos materiais obtidos e são apresentadas na Figura 4.2.1. Como pode ser observado, os modos Raman ativos do CaZrO_3 são localizados em baixos comprimentos de onda como refere a literatura^{59,60}. Alguns modos previstos não puderam ser observados, pois, provavelmente, foram mascarados por outros modos mais intensos e muito próximos. Os modos Raman ativos relacionados à fase do CaZrO_3 estão listados na Tabela 4.2.1 e comparados com o trabalho de Orera et al.⁶¹.

O modo Raman observado em 84 cm^{-1} é reportado na literatura como modo transversal dos *clusters* ZrO_6 referente à polarização da rede cristalina do CZO⁶². Os modos Raman ativos característicos da fase CaCO_3 são observados em 712 cm^{-1} e 1087 cm^{-1} para a amostra C6Z4 confirmando a presença da segunda fase, como já era esperado de acordo com a difração de raios X⁶³. De acordo com Li et al.⁶⁴, os modos Raman em 149 , 269 e 312 cm^{-1} são característicos da fase ZrO_2 tetragonal.

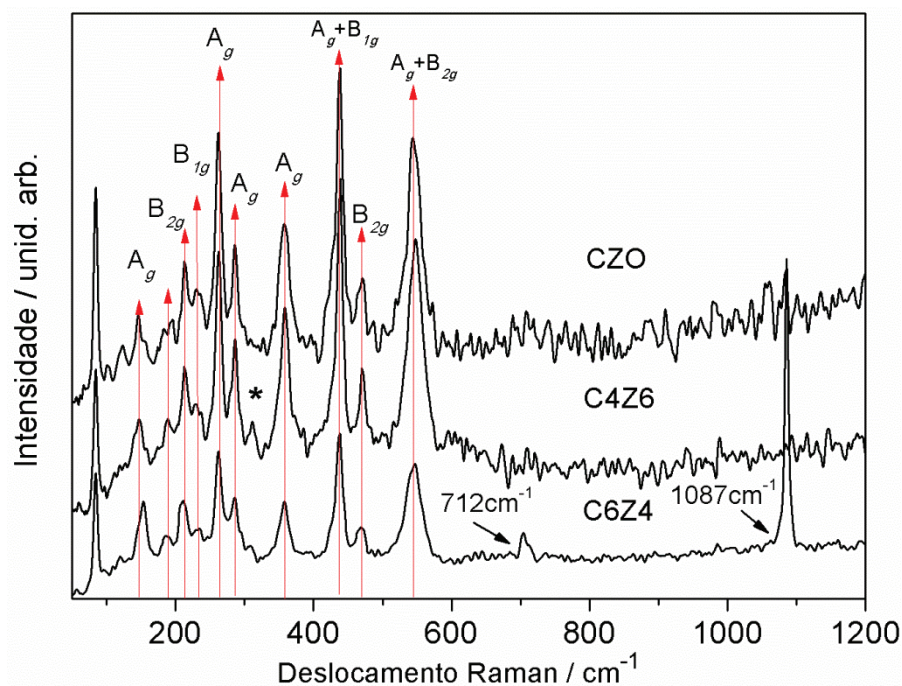


FIGURA 4.2.1: Espectro Raman para as amostras CZO, C4Z6 e C6Z4.

Embora, seja observado apenas o modo em 312 cm^{-1} (indicado com asterisco no gráfico) referente à amostra C4Z6, pode-se inferir que o ZrO_2 está presente como segunda fase, como já observado na difração de raios X. Provavelmente os outros modos estejam mascarados por modos mais intensos.

TABELA 4.2.1: Frequências Raman para a fase CaZrO_3 observadas neste trabalho e comparadas com o trabalho de Orera et al.⁶¹.

Presente Trabalho ($\lambda\text{ cm}^{-1}$)	Orera et al. ⁶¹ ($\lambda\text{ cm}^{-1}$)	Modo atribuído
84*	--	
147	145	(A_g) modos de rede
195	190	(B_{2g}) Zr-O flexão
212	212	(B_{2g}) Zr-O flexão
227	227	(B_{1g} or B_{3g}) Zr-O flexão
237	234	(B_{2g}) Zr-O flexão
261	262.5	(A_g) Zr-O flexão
285	286.5	(A_g) Zr-O flexão
--	305	(B_{1g} or B_{3g}) torção
357	358	(A_g) torção
--	418	(B_{2g}) torção
438	439	($A_g + B_{1g}$) torção
471	469	(B_{2g}) Zr-O estiramento
544	543	($A_g + B_{2g}$) Zr-O estiramento
--	547	(B_{1g} or B_{3g}) Zr-O estiramento

* não foi encontrada a simetria referente a este modo vibracional na literatura.

4.3. Espectroscopia de Ultravioleta e Visível (UV-vis)

As energias do *gap* experimental para as amostras obtidas foram estimadas pelo método de Wood e Tauc⁶⁵, aplicado às medidas de espectroscopia de absorvância na região do UV-vis e são apresentadas na Tabela 4.3.1. Valores encontrados na literatura para as fases CaZrO_3 , ZrO_2 e CaCO_3 são apresentados na Tabela 4.3.2. Os espectros de absorvância são apresentados na Figura 4.3.1.

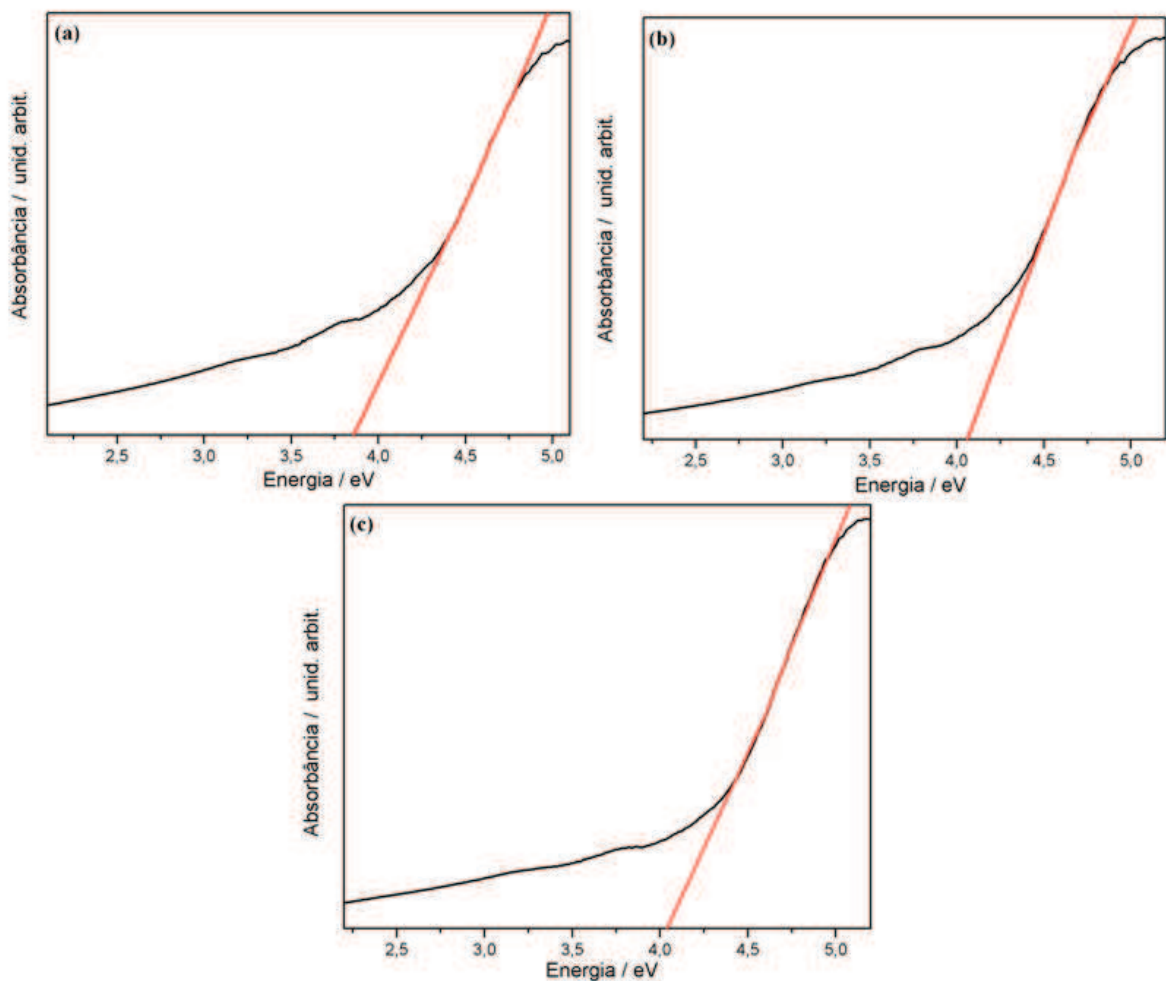


FIGURA 4.3.1: Espectro de absorvância na região do UV-vis para as amostras a) CZO, b) C4Z6 e c) C6Z4.

É possível observar, nos espectros de absorvância, que os processos de decaimento são similares para as diferentes amostras sugerindo o mesmo tipo de contribuição⁶⁶. Os valores de *gap* obtidos foram comparados com os valores

encontrados na literatura. É possível atribuir os valores encontrados às transições eletrônicas dos orbitais d do zircônio para os orbitais p do oxigênio da fase CaZrO_3 . Como encontrado na literatura, os valores de *gap* para as três amostras são próximos do valor de *gap* esperado para a fase CaZrO_3 que é de 4,1⁶⁷. Já para as fases secundárias, os valores reportados são de 5,78 eV e 6,00 eV para o ZrO_2 e CaCO_3 , respectivamente, sendo muito discrepantes dos valores encontrados para as amostras obtidas no presente trabalho^{68,69}.

TABELA 4.3.1: Valores de *gap*, em eV, para as amostras CZO, C4Z6 e C6Z4.

Amostra	GAP / eV
CZO	3,85
C4Z6	4,06
C6Z4	4,03

TABELA 4.3.2: Valores de *gap* encontrados na literatura para as respectivas fases.

Amostra	GAP _{ref} / eV
CaZrO_3	4,10 ⁶⁶
ZrO_2	5,78 ⁶⁷
CaCO_3	6,00 ⁶⁸

Pode-se observar ainda um aumento nos valores de *gap* quando comparamos as amostras não estequiométricas com a amostra estequiométrica, sugerindo uma alteração nos níveis energéticos responsáveis pelas transições eletrônicas. Tal alteração pode ser resultante de uma transição de defeitos profundos para defeitos rasos induzidos por uma maior quantidade de interações interfaciais.

4.4. Espectroscopia de Fotoluminescência

A Figura 4.4.1 apresenta o comportamento fotoluminescente das amostras CZO, C4Z6 e C6Z4 quando estas são irradiadas com um laser de 350 nm, como já descrito anteriormente. As medidas de fotoluminescência foram realizadas em triplicata, contudo, elas mantiveram o mesmo comportamento e por isso apenas uma delas será apresentada. Pode-se verificar que o comportamento fotoluminescente do CZO é altamente sensível não somente à presença de segunda fase, mas também ao tipo de segunda fase.

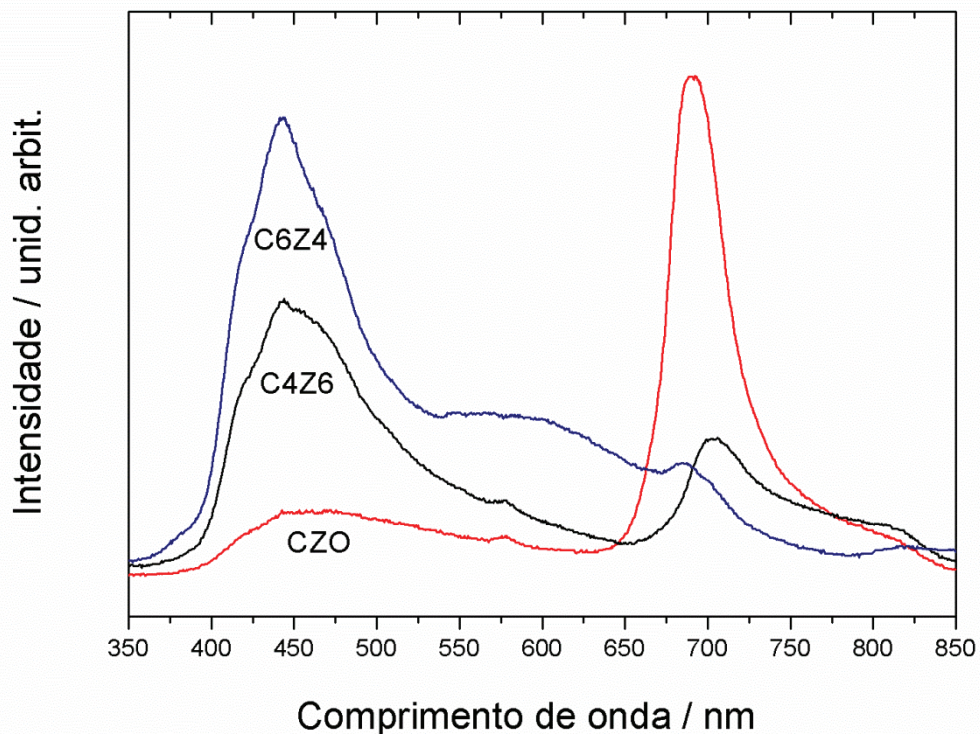


FIGURA 4.4.1: Espectro de fotoluminescência obtido com excitação em 350nm para as amostras CZO, C4Z6 e C6Z4.

A amostra CZO, estequiométrica, apresenta uma emissão intensa em aproximadamente 700 nm e uma fraca emissão em aproximadamente 450nm. É possível observar claramente que a emissão em maiores comprimentos de onda é suprimida, enquanto que a emissão em baixos comprimentos de onda é intensificada para as amostras não estequiométricas. É

possível observar, ainda, um terceiro centro de emissão para a amostra C6Z4 em aproximadamente 550 nm.

De acordo com a teoria de banda larga³⁹, a banda larga de emissão fotoluminescente observada têm um comportamento típico de processo multifônico ou processo de vários níveis. Um processo multifônico pode ser descrito como um sistema em que o relaxamento ocorre por vários caminhos, com a participação de inúmeros estados de energia localizados dentro da região proibida do *band gap* dos materiais. Esses estados de energia surgem devido aos defeitos e/ou distorções presentes na estrutura do material. O motivo pelos quais estes estados intermediários são formados no *band gap* está relacionado diretamente à redistribuição da densidade de carga ao redor de cada átomo componente da rede cristalina, que é distorcida localmente dependendo da concentração dos defeitos presentes. Estas distorções podem ser originadas a partir do deslocamento atômico, quebra da simetria, torções sobre as ligações que constituem os *clusters*, por vacâncias catiônicas e aniônicas e pela mudança de coordenação local.

Assim, pequenas alterações na composição do material podem levar a alterações estruturais que influenciam diretamente nos tipos de defeitos. Diferentes tipos de defeitos no sistema podem gerar diferentes tipos de estados intermediários na região proibida do *band gap*. Deste modo, defeitos que geram níveis próximos às bandas de condução ou valência são denominados defeitos rasos e apresentam emissão em menores comprimentos de onda. Enquanto que, se os defeitos causam o aparecimento de estados de transições mais distantes das bandas de valência e condução, são denominados defeitos profundos e vão apresentar emissões em maiores comprimentos de onda⁷⁰. A Figura 4.4.2 ilustra os tipos de estados de transições gerados por diferentes tipos de defeitos (profundos e rasos).

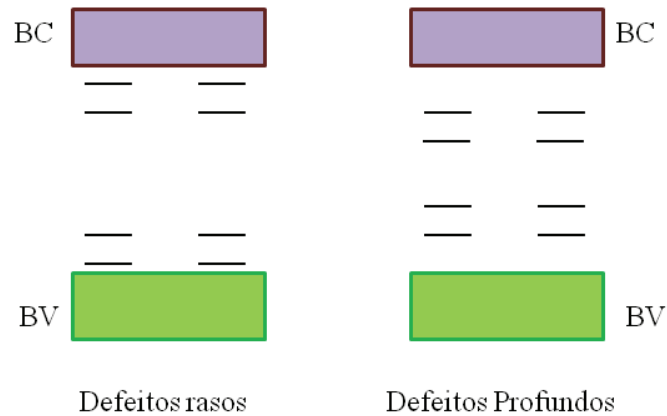


FIGURA 4.4.2: Ilustração de defeitos rasos e profundos de acordo com o modelo de banda larga.

A maior intensidade de emissão na região do azul nos sistemas não estequiométricos, C4Z6 e C6Z4, podem ser associadas ao aumento da quantidade de defeitos rasos e à diminuição da quantidade de defeitos profundos (diminuindo a emissão na região do laranja-vermelho) como indicam os valores de *gap* apresentados. Portanto, diminuindo os estados de transições mais intermediários entre bandas permite-se maior probabilidade de ocorrerem transições mais energéticas, ou ainda, em comprimentos de ondas menores, como foi observado na FL.

Para confirmar o comportamento de emissão das amostras e se realmente há um deslocamento das emissões para a região do azul-verde, foi feita a decomposição dos espectros de fotoluminescência. Devido à complexidade dos espectros, foi decomposta apenas a banda de emissão localizada em aproximadamente 450 nm. As decomposições são apresentadas na Figura 4.4.3 e as contribuições de cada comprimento de onda, em porcentagem, são apresentadas na Tabela 4.4.1. Para melhor entendimento, a Tabela 4.4.1 foi representada em um gráfico de barras que é apresentado na Figura 4.4.4.

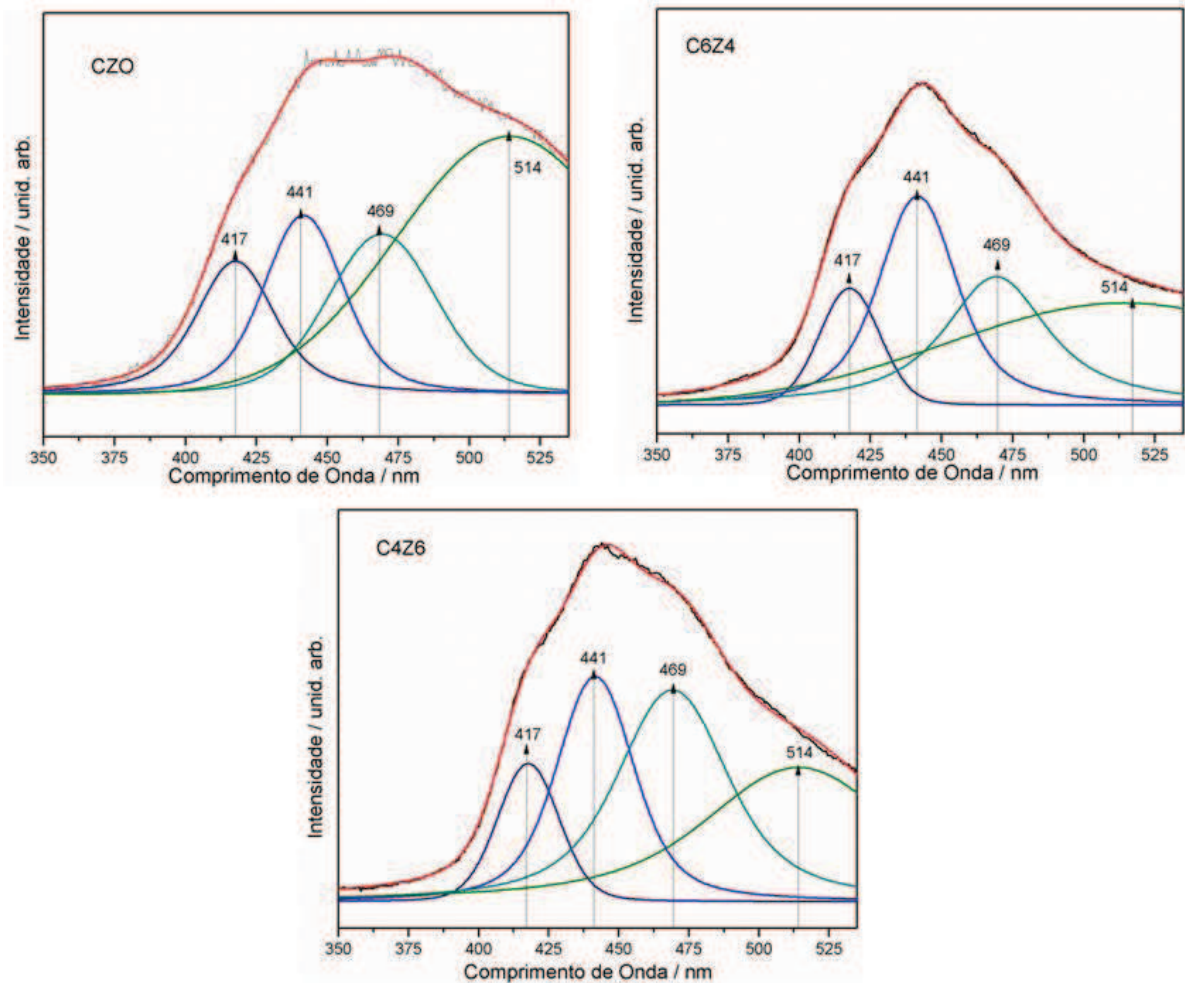


FIGURA 4.4.3: Decomposição do espectro de fotoluminescência no intervalo de 350 a 525nm para as amostras CZO, C4Z6 e C6Z4.

Analisando os valores de contribuição obtidos com a decomposição é possível observar que todas as amostras apresentam a maior porcentagem de contribuição em 514 nm. Ainda para esse comprimento de onda, a amostra CZO tem uma porcentagem de contribuição significativamente maior que as amostras não estequiométricas. Já para os comprimentos de onda 469 e 441 nm, as amostras não estequiométricas apresentam uma contribuição proporcionalmente maior que a amostra estequiométrica.

TABELA 4.4.1: Porcentagem de contribuição, em área, dos comprimentos de onda para as amostras CZO, C4Z6 e C6Z4.

Centro /nm	CZO / %	C4Z6 / %	C6Z4 / %
417	12,28	9,69	8,83
441	15,59	22,59	24,65
469	17,67	32,18	23,07
514	54,43	35,52	43,43

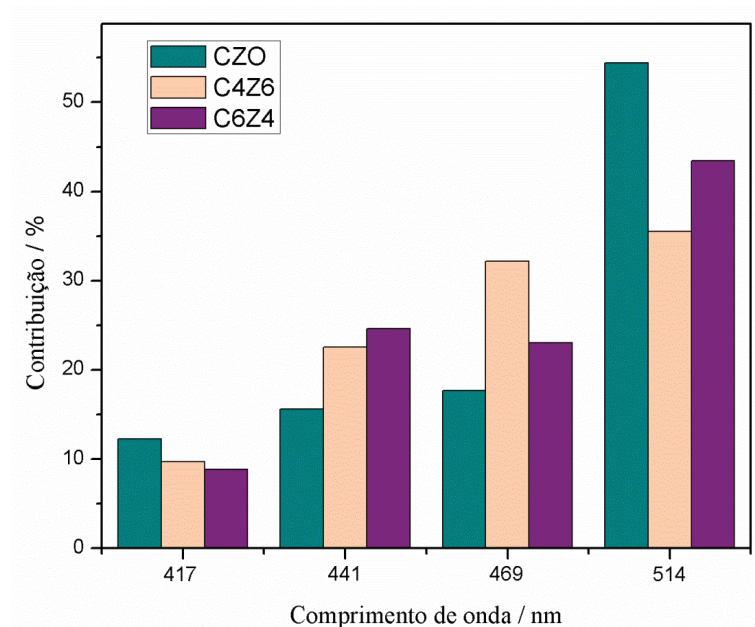


FIGURA 4.4.4: Porcentagem de contribuição dos comprimentos de onda para as amostras CZO, C4Z6 e C6Z4.

A emissão intensa na região do azul é resultante dos vários tipos de defeitos intrínsecos e extrínsecos, associados diretamente ao grau de ordem/desordem estrutural das amostras não estequiométricas. Tal comportamento é atribuído às interações interfaciais entre o CaZrO_3 , o ZrO_2 e o CaCO_3 para as amostras C4Z6 e C6Z4, respectivamente. As variações da

densidade de defeitos estruturais são responsáveis pela diferença no perfil fotoluminescente observado entre as amostras C4Z6 e C6Z4.

Em função dos resultados apresentados pode-se analisar, para um semicondutor típico, as interações entre *clusters* (médio alcance) e as interações intraclusters (curto alcance). Tais interações podem ser atribuídas a três tipos diferentes: interações por orientação, por indução e por dispersão. As interações por orientação estão associadas com a relação entre o movimento de rotação dos momentos de dipolo permanentes em diferentes *clusters* complexos, $[\text{ZrO}_6]$ - $[\text{ZrO}_6]$, $[\text{CaO}_{12}]$ - $[\text{CaO}_{12}]$ ou $[\text{ZrO}_6]$ - $[\text{CaO}_{12}]$ (médio alcance). A interação por indução ocorre por meio de um processo de polarização dos *clusters* $[\text{CaO}_{12}]$ ou $[\text{ZrO}_6]$, *via* momento de dipolo permanente do *cluster* vizinho, $[\text{CaO}_{12}]$ ou $[\text{ZrO}_6]$ (curto alcance). A interação por dispersão surge a partir da correlação entre os elétrons situados na vizinhança dos *clusters* $[\text{ZrO}_6]$ ou $[\text{CaO}_{12}]$ (longo alcance). Resultados teóricos têm mostrado que o processo de quebra de simetria (ordem/desordem) na estrutura de vários semicondutores é uma condição necessária para a existência de níveis de energia na região proibida do *band gap*^{71, 72}. Estas alterações estruturais estão relacionadas com a polarização de carga a curto e médio alcance, que podem ser manifestações de confinamento quântico. O ponto-chave de confinamento quântico é a presença de níveis discretos de energia na região proibida do *gap*, o que não é possível para um cristal organizado a longo, médio e curto alcance.

A transferência de carga *cluster-cluster* (TCCC) em um cristal, contendo mais de um tipo de *cluster*, é caracterizada por excitações que envolvem transições eletrônicas de um cluster para outro. Longo et al.²¹ mostraram que o mecanismo de TCCC em conjuntos hierárquicos de CaMoO_4 ($[\text{MoO}_4]^x$ - $[\text{MoO}_3 \cdot \text{V}_O^Z]$ ou $[\text{CaO}_8]^x$ - $[\text{CaO}_7 \cdot \text{V}_O^Z]$) e ($[\text{MoO}_4]'$ - $[\text{MoO}_3 \cdot \text{V}_O^\bullet]$ ou $[\text{CaO}_8]'$ - $[\text{CaO}_7 \cdot \text{V}_O^\bullet]$) podem ser considerados uma nova classe de transições eletrônicas envolvidas durante as emissões fotoluminescentes. Portanto, para o presente trabalho, considera-se que dentro da rede CaZrO_3 , entre os clusters

$[\text{ZrO}_6]_0^x$ - $[\text{ZrO}_6]_d^x$ e/ou $[\text{CaO}_{12}]_0^x$ - $[\text{CaO}_{12}]_d^x$ (o - ordenado; d - distorcido) surgem distorções estruturais, que possibilitam transferências eletrônicas entre eles.

Assim, estes $[\text{ZrO}_6]_0'$ - $[\text{ZrO}_6]_d'$ e/ou $[\text{CaO}_{12}]_0'$ - $[\text{CaO}_{12}]_d'$ aglomerados apresentam defeitos extrínsecos, que estão ligados aos efeitos de ordem/desordem na estrutura eletrônica, nas superfícies e nas interfaces. Estes defeitos, combinados com as interações interfaciais proporcionadas pela presença de fases secundária, criam estados de energia adicionais em níveis menos energéticos que os defeitos presentes na amostra estequiométrica, aumentando o gap ⁷³ como mostrado pelas medidas de UV-vis.

4.5. Análise de BET

As áreas superficiais dos pós foram obtidas por meio do método BET usando nitrogênio como gás de adsorção. O tamanho médio das partículas, D_{BET} , foi calculado por meio da equação (3.2.1) e os resultados são apresentados na Tabela 4.5.1. As análises de BET mostraram uma área superficial específica de 6,9, 9,2 e 13,1 m^2g^{-1} , respectivamente, para as amostras C4Z6, CZO e C6Z4.

TABELA 4.5.1: Medida de área superficial por BET e tamanho médio das partículas.

Amostra	Densidade teórica (g cm^{-3})	Área Superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	D_{BET} (nm)
C4Z6	4,45	6,9	195
CZO	4,78	9,2	136
C6Z4	3,23	13,1	141

É possível observar que a amostra C4Z6, com excesso de ZrO_2 , apresenta maior tamanho médio de grão do que as outras duas amostras.

O tamanho de poro foi obtido por meio da isoterma de adsorção de nitrogênio via método BET. Os resultados apresentam um perfil muito similar para as amostras C4Z6 e CZO, com poros de aproximadamente 18 – 26 Å, enquanto que a amostra C6Z4 apresenta poros de aproximadamente 8 - 14 Å, como pode ser visto na Figura 4.5.1.

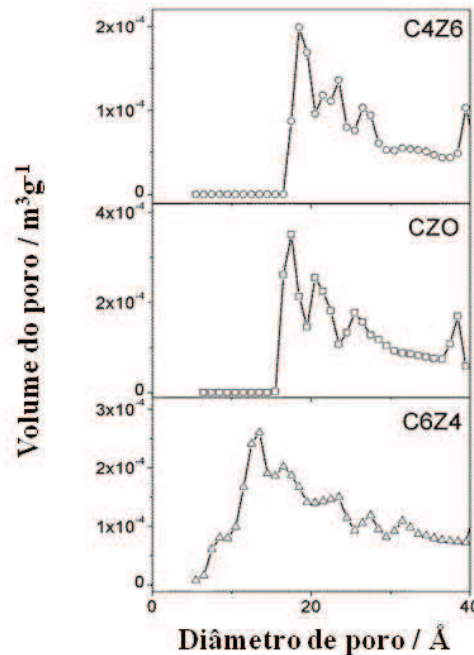


Figura 4.5.1: Gráfico de diâmetro de poro *versus* volume de poro para as amostras de CZO obtidos por BET.

4.6. Microscopia eletrônica de Varredura

As imagens obtidas com a microscopia eletrônica de varredura (MEV) são apresentadas na Figura 4.6.1. Todas as amostras apresentaram partículas altamente aglomeradas compostas por grão nanométricos.

Como pode ser observado na Fig. 4.6.1 a amostra estequiométrica CZO apresenta uma microestrutura porosa homogênea composta por grãos esféricos. Enquanto que as amostras não estequiométricas C4Z6 e C6Z4 apresentam uma microestrutura de grãos com partículas de morfologias diferentes espalhadas ao longo dos aglomerados, provavelmente devido à influência das fases secundárias. É possível observar, ainda, que a amostra que

apresenta ZrO_2 como segunda fase, C4Z6, apresenta grãos maiores, enquanto a amostra que apresenta $CaCO_3$ como segunda fase, C6Z4, apresenta uma estrutura altamente aglomerada de grãos esféricos menores e algumas partículas quadradas. Assim, pode-se inferir que a análise das imagens de MEV vem confirmar os resultados de BET tanto em termos de porosidade quanto em termos de tamanho de partícula.

A mistura de diferentes estruturas observada para as amostras C4Z6 e C6Z4 (Fig. 4.6.1. b e c) sugere a existência de interações interfaciais. Essas interações interfaciais promovem um aumento da quantidade de defeitos rasos corroborando com o deslocamento do máximo de emissão fotoluminescente para a região do azul.

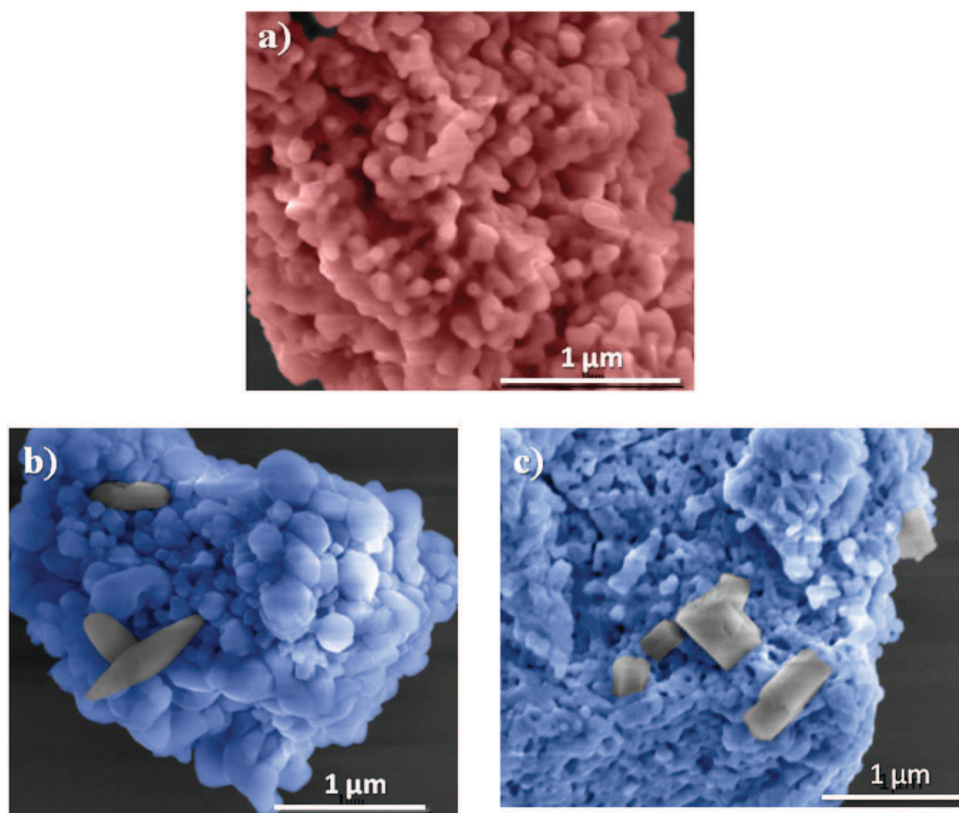


FIGURA 4.6.1: Imagens de MEV para as amostras a) CZO, b) C4Z6 e c) C6Z4.

4.7. Medidas Eléctricas

Como já foi citado no início deste trabalho, o CZO é um promissor material cerâmico para aplicação como sensor de umidade. A fim de verificar o desempenho do CZO como sensor de umidade, as amostras foram expostas a umidade controlada em uma câmara, como já foi descrito. A variação da resistência eléctrica foi obtida como resposta à variação da umidade relativa. O resultado é ilustrado na Figura 4.7.1.

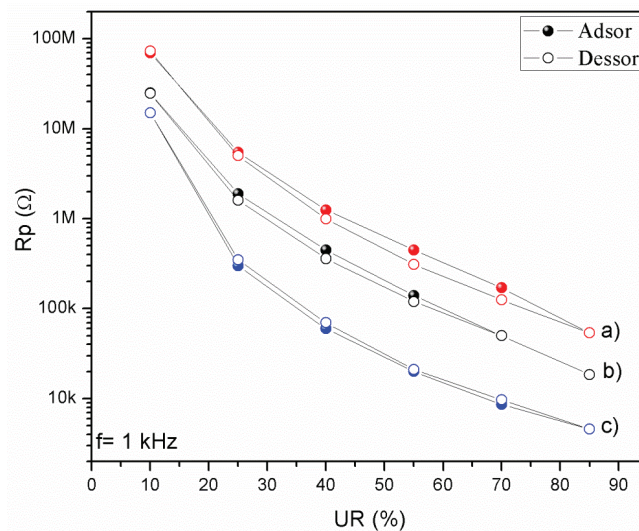


FIGURA 4.7.1: Resposta eléctrica *versus* variação da umidade relativa para as amostra a) C6Z4, b) CZO e c) C4Z6 em diferentes porcentagens de umidade relativa.

Pode-se observar que todas as amostras apresentam boa variação da resistência eléctrica (R_p) frente à variação da umidade relativa (UR), quando comparado com os resultados obtidos por Traversa³⁶ que apresenta variações de $100K\Omega$ a $100M\Omega$ para óxidos compostos de magnésio e ferro. As três amostras apresentam baixa histerese e resposta linear da resistência eléctrica com a variação da umidade relativa.

O zirconato de cálcio, como já foi analisado anteriormente, é constituído de *clusters*, estes clusters podem apresentar vacâncias de oxigênio e serem portadores de carga:

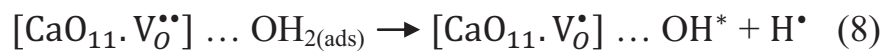
- positiva simples $[\text{ZrO}_5 \cdot \text{V}_O^\bullet]$ e/ou $[\text{CaO}_{11} \cdot \text{V}_O^\bullet]$;
- positiva dupla $[\text{ZrO}_5 \cdot \text{V}_O^{\bullet\bullet}]$ e/ou $[\text{CaO}_{11} \cdot \text{V}_O^{\bullet\bullet}]$;
- negativa $[\text{ZrO}_5 \cdot \text{V}'_O]$ e/ou $[\text{CaO}_{11} \cdot \text{V}'_O]$;
- neutros $[\text{ZrO}_5 \cdot \text{V}_O^\times]$ e/ou $[\text{CaO}_{11} \cdot \text{V}_O^\times]$.

Estes *clusters* interagem com a molécula de água de acordo com as equações abaixo:



em que OH^* é um radical hidroxila e H^\bullet é o ion hidrogênio.

Por outro lado, os *clusters* de cálcio também podem ter uma participação semelhante à relatada acima:



As equações acima ilustram o mecanismo das propriedades sensoras do CaZrO_3 , aumentando ou diminuindo a sua condutividade. A variação da concentração de CaO e ZrO_2 influencia os mecanismos de absorção, com a formação dos radicais OH^* e radicais hidrogênio, H^\bullet , alterando a condutividade e, conseqüentemente, a resistência elétrica. Por outro lado, a presença de uma segunda fase pode alterar as interações interfaciais, influenciar no crescimento das partículas/área superficial e na distribuição da densidade de defeitos. Como pode ser observado para a amostra C6Z4 que apresentou menor tamanho de grão e maior área superficial devido às interações interfaciais da

fase secundária com a matriz de CaZrO_3 , o que possibilitou um melhor desempenho da atividade sensora para a variação de umidade.

O mecanismo apresentado anteriormente foi adaptado da literatura, na qual é atribuído para atividades fotocatalíticas⁷⁴. Aplicando-se para a matriz de CaZrO_3 tem-se:



em que, o radical $\text{O}_2\text{H}^\bullet$ formado reage com o composto orgânico levando a sua oxidação.

Para validar o mecanismo proposto, as amostras em estudo no presente trabalho foram testadas como catalisadores na fotodegradação de corante Rodamina B (Fig. 4.7.2).

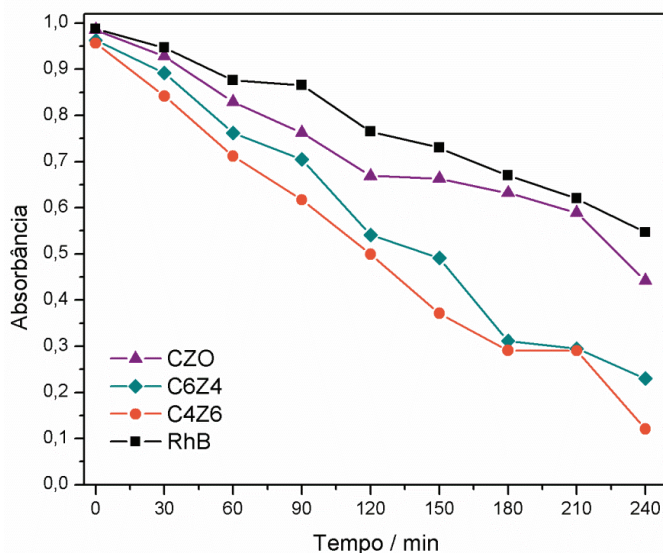


FIGURA 4.7.2: Absorbância normalizada da solução de Rodamina B quando irradiada por UV em função do tempo de exposição

Para os testes de fotodegradação, foi utilizada uma solução de Rodamina B (10^{-5}M) colocada sob irradiação UV sem e com a presença das amostras (RhB, CZO, C6Z4 e C4Z6). Aliquotas da solução foram coletadas em

intervalos de 30 minutos e o máximo de absorvência da amostra foi medido. Assim, pode-se confirmar a ocorrência do mecanismo proposto, uma vez que as amostras aumentaram a porcentagem de fotodegradação em 13% para o CZO, 34,5% para o C6Z4 e 45,6% para o C4Z6 em 240 minutos.

5. Conclusões

- A fase estequiométrica CaZrO_3 foi obtida com sucesso via MMP em temperaturas de calcinação de 700, 800 e 900°C. Porém, este método não foi eficiente para a obtenção das soluções sólidas das amostras com excesso de Zr e Ca. Os parâmetros de rede da fase CaZrO_3 são muito próximos para todas as amostras, confirmando que a rede cristalina não foi alterada.
- As amostra com excesso de zircônio e cálcio apresentaram fases secundária correspondentes aos ZrO_2 e CaCO_3 , respectivamente, além da fase CaZrO_3 de interesse. Assim, as fases não estequiométrica $\text{Ca}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_3$ e $\text{Ca}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_3$ são melhor representadas por $\text{CaZrO}_3:\text{ZrO}_2$ e $\text{CaZrO}_3:\text{CaCO}_3$.
- Foi possível comprovar que, não somente a variação da composição, como também o tipo de variação na composição tem influência direta na estrutura do material e conseqüentemente nas propriedades do zirconato de cálcio.
- As medidas elétricas mostraram que todas as amostras de CZO apresentam boa resposta como sensor de umidade relativa. Fato que sugere que este composto é um material promissor para tal objetivo e um candidato de destaque para futuras aplicações na área de sensoriamento de umidade.
- O mecanismo proposto para a atividade sensora foi validado por testes de fotodegradação de corante orgânico Rodamina B. As porcentagens de fotodegradação indicam a atividade fotocatalítica do material obtido e a influência da presença de fases secundárias.

Assim, de acordo com os resultados obtidos, a variação da composição pode ser utilizada como artifício para obter-se materiais que emitam em diferentes comprimentos de onda, controlar o tamanho das partículas e dos poros da microestrutura, bem como melhorar a resposta elétrica do material resultando em sensores de alta capacidade.

6. Referências Bibliográficas

1. Li, S.P., Eastman, J.A., Li, Z., Foster, C.M., Newnham, R.E., Cross, L.E. "Size effects in nanostructured ferroelectrics". *Phys. Lett. A*, **212** (6): 341, 1996.
2. Zhou, L., O'Brien, P. "Mesocrystals: A New Class of Solid Materials". *Small*, **4** (10): 1566, 2008.
3. Shi, J.Y., Verweij, H. "Synthesis and purification of oxide nanoparticle dispersions by modified emulsion precipitation". *Langmuir*, **21** (12): 5570, 2005.
4. Ozin, G.A., Arsenault, A.C., *Nanochemistry. A Chemical Approach to Nanomaterials*, Northampton: The Royal Society of Chemistry, 2006.
5. Puentes, V.F., Krishnan, K.M., Alivisatos, A.P. "Colloidal nanocrystal shape and size control: The case of cobalt". *Science*, **291** (5511): 2115, 2001.
6. Corma, A., Rey, F., Rius, J., Sabater, M.J., Valencia, S. "Supramolecular self-assembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites". *Nature*, **431** (7006): 287, 2004.
7. Whitesides, G.M., Grzybowski, B. "Self-assembly at all scales". *Science*, **295** (5564): 2418, 2002.
8. Colfen, H., Antonietti, M., *Mesocrystals and Nonclassical Crystallization*. 1a ed, Chichester: John Wiley & Sons Ltda, 2008.
9. Fang, J.X., Ding, B.J., Song, X.P. "Self-assembly mechanism of platelike silver mesocrystal". *Appl. Phys. Lett.*, **91** (8): 083108, 2007.
10. Niederberger, M., Colfen, H. "Oriented attachment and mesocrystals: Non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8** (28): 3271, 2006.
11. Colfen, H., Mann, S. "Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures". *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **42** (21): 2350, 2003.
12. Vlack, L.H.V., "Propriedades Dos Materiais Cerâmicos". . São Paulo: Edgard Blücher 1973: p. 318.
13. Setter, N. and R. Waser, "Electroceramic materials". *Acta Materialia*, **48**(1): 151, 2000.
14. Pizani, P.S., et al., "Photoluminescence of disordered ABO₍₃₎ perovskites". *Applied Physics Letters*, **77**(6): 824, 2000.
15. Jaffe, B.; Cook Jr, W. R. and Jaffe, H. *Piezoelectric Ceramics*. London: Academic Press Inc, 1971. p. 317

16. Langley, R. H.; Schmitz, C. K.; Langley, M. B. "The synthesis and characterization of some fluoride perovskites – an undergraduate experiment in solid-state chemistry". *J. Chem. Educ.*, **61**(7): 643, 1984
17. Chiang, Y. M., Birnie III, D and Kingery, W. D. *Physical Ceramics, Principles for Ceramic Science and Engineering*. New York, John Wiley & Sons, 1997.
18. Galuskin, E. V., et al., "Lakargiite CaZrO₃: A new mineral of the perovskite group from the North Caucasus, Kabardino-Balkaria, Russia". *American Mineralogist*, **93**: 1903, 2008.
19. Hou, Z. F. "Ab initio calculations of elastic modulus and electronic structures of cubic CaZrO₃". *Physica B*, **403**: 2624, 2008.
20. Longo, V. M., Figueiredo, Longo, E., et al., "Different origins of green-light photoluminescence emission in structurally ordered and disordered powders of calcium molybdate". *J. Phys. Chem. A*, **112**: 8920, 2008.
21. Longo, V. M., Cavalcante, L. S., Paris, E. C., Sczancoski, J. C., Pizani, P. S., Li, M. S., Andres, J., Longo, E. and Varela, J. A. "Hierarchical Assembly of CaMoO₄ Nano-Octahedrons and Their Photoluminescence Properties". *J. Phys. Chem. C*, **115**(13): 5207, 2011.
22. Sczancoski, J. C., Cavalcante, L. S., Marana, N. L., da Silva, R. O., Tranquilin, R. L., Joya, M. R., Pizani, P. S., Varela, J. A., Sambrano, J. R., Li, M. S., Longo, E. and Andres, J. "Electronic structure and optical properties of BaMoO₄ powders". *Curr. Appl. Phys.*, **10**: 614, 2010.
23. Gonenli, E., Tas, C. "Chemical synthesis of pure and Gd-doped CaZrO₃ powders". *Journal of the European Ceramic Society*, **19**: 2563, 1999.
24. Dudek, M., Ciesla, E. D. "Some observations on synthesis and electrolytic properties of nonstoichiometric calcium zirconate". *Journal of Alloys and Compounds*, **475**: 846, 2009.
25. Hwang, S. C., Choi, G. M. "The effect of cation nonstoichiometry on the electrical conductivity of acceptor-doped CaZrO₃". *Solid State Ionics*, **177**: 3099, 2006.
26. Callister, W.D. *Materials science and engineering: an introduction*. New York, John Wiley & Sons, 2007.
27. Singh, J., *Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures*. New York, Cambridge University, 2003.
28. Yang, H.; Yu, L.; Shen, L.; Wang, L., "Preparation and luminescent properties of Eu³⁺-doped zinc sulfide nanocrystals". *Materials Letters*, **58** (7-8): 1172, 2004.

29. Peng, W. Q.; Cong, G. W.; Qu, S. C.; Wang, Z. G., "Synthesis and photoluminescence of ZnS : Cu nanoparticles". *Optical Materials*, **29** (2-3): 313, 2006.
30. Yamamoto, T.; Kishimoto, S.; Iida, S., "Control of valence states for ZnS by triple-codoping method". *Physica B-Condensed Matter*, **308**: 916, 2001.
31. Ishida, T.; Kobayashi, T.; Kuwahara K.; Hatanaka, H. "Dew sensor composed of resin and carbon". *Nat. Tech. Rep.*, **24**: 436, 1978.
32. Nitta, T.; Seiyama, T. *Development and application of ceramic humidity sensors*. Amsterdam: Elsevier/Tokyo, 1988. p.57-78
33. Newnham, R. E. "Ceramic into next millennium", *British Ceramic Transactions*, **98** (5): 251, 1999.
34. Traversa, E. "Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments", *Sensors and Actuators B*, **23** (2-3): 135, 1995.
35. Yamazoe, N.; Shimizu, Y. "Humidity sensors: principles and applications", *Sensors and Actuators*, **10** (3-4): 379, 1986.
36. Shimizu, Y.; Arai H. and Seiyama, T. "Theoretical studies on the impedance humidity characteristics of ceramic humidity sensors", *Sensors and Actuators*, **7** (1): 11, 1985.
37. Goldberg, P. *Luminescence of Inorganic Solids*, New York, Academic Press Inc. 1966.
38. de Santana, Y. V. B.; Raubach, C. W.; Ferrer, M. M.; La Porta, F.; Sambrano, J. R.; Longo, V. M.; Leite, E. R.; Longo, E., "Experimental and theoretical studies on the enhanced photoluminescence activity of zinc sulfide with a capping agent". *Journal of Applied Physics*, **110** (12): 123507, 2011.
39. Moreira, M. L.; Andrés, J.; Longo, V. M.; Li, M. S.; Varela, J. A.; Longo, E., "Photoluminescent behavior of SrZrO₃/SrTiO₃ multilayer thin films". *Chemical Physics Letters*, **473**,(4-6): 293, 2009.
40. Cavalcante, L. S.; Gurgel, M. F. C.; Simões, A. Z.; Longo, E.; Varela, J. A.; Joya, M. R.; Pizani, P. S., "Intense visible photoluminescence in Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O₃ thin films". *Applied Physics Letters*, **90**: 011901, 2007.
41. Bergh, A.; Craford, G.; Duggal, A.; Haitz, R., "The Promise and Challenge of Solid-State Lighting". *Physics Today*, **54** (12): 42, 2001.
42. Kwok, H. L., *Electronic materials*. Boston, PWS Publishing Company, 1997.
43. Cavalcante, L.S.; Simões, A.Z.; Espinosa, J.W.M.; Santos, L.P.S.; Varela, J.A.; Longo, E., "Study of structural evolution and photoluminescent properties at room temperature of Ca(Zr, Ti)O-3 powders". *J. Alloys Compds.* **464** (1-2): 340, 2008.

44. Blasse, G. B. C., *Luminescence Materials*. Berlin, Springer Verlag, 1994.
45. Pinheiro, C. D., *Estudo mecânico-quântico de compostos com propriedades luminescentes*. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
46. Pechini, M. P. "Method of preparation lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor", *Spragre Electric*, Nort Adams, Patent nº 3330697, 1967.
47. Kakihana, M. "Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides". *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **6**(7): 55, 1996.
48. Lázaro, S. R. "Síntese e caracterização do titanato de cálcio – CaTiO_3 ” Araraquara, Programa de Pós-Graduação em Química – UNESP, 2002. Dissertação de Mestrado, 47.
49. Ejehi, F. et al., "The synthesis of NaSICON-type $\text{ZrNb}(\text{PO}_4)_3$ structure by the use of Pechini method". *Ceramics International*, **38** (8): 6857, 2012.
50. Popovici, L. C. and Prodan, G., "Sol-gel preparation and structural characterization of $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ powder". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **63**(3): 457, 2012.
51. Quinelato, A. L.; Longo, E.; Leite, E. R.; Bernardi, M. I. B.; Varela, J. A. "Synthesis and sintering of $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ powder by use of polymeric precursor based on Pechini process". *Journal of Materials Science*, **36** (15): 3825, 2001.
52. Leal, S. H. "Sol-gel preparation and structural characterization of $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ powder" São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2006. Tese de Doutorado, 17.
53. Leite, E. R.; Pontes, F. M.; Paris, E. C.; Paskocimas, C. A.; Lee, E. J. H.; Longo, E.; Pizani, P. S.; Varela, J. A.; Mastelaro, V. "Amorphous lead titanate: A new wide-band gap semiconductor with photoluminescence at room temperature". *Advanced Materials for Optics and Electronics*, **10** (6): 235, 2000.
54. Shimizu, Y., Sakagami, S., Goto, K., Nakachi, Y. and Ueda, K., "Tricolor luminescence in rare earth doped CaZrO_3 perovskite oxides". *Materials Science and Engineering B*, **161**: 100, 2009.
55. Han, J., Wen*, Z., Zhang, J., Xu, X., Gu, Z. and Liu, Y., "Synthesis and characterization of proton conductive $\text{CaZr}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{O}_3\text{-delta}$ by a citric acid complexation method". *Fusion Engineering and Design*, **85**: 2100, 2010.
56. Tian, X., et al., "Synthesis of crystalline ordered mesoporous CaO-ZrO_2 solid solution as a promising solid base". *Materials Chemistry and Physics*, **124**: 744, 2010.
57. Rietveld, H.M. "A profile refinement method for nuclear and magnetic structure". *J. Appl. Crystallogr.* **2**: 65, 1969.
58. Larson, A.C., Von Dreele, R.B., *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos - National Laboratory Report, LAUR 86-748, 2004.

59. Levin, I., et al., "Local structures and Raman spectra in the Ca(Zr,Ti)O₃ perovskite solid solutions". *Chemistry of Materials*, **18** (3): 854, 2006.
60. Tarrida, M., Larguem, H. e Madon, M., "Structural investigations of (Ca,Sr)ZrO₃ and Ca(Sn,Zr)O₃ perovskite compounds". *Phys Chem Minerals*, **36**:403, 2009.
61. Orera, V.M., et al., "Vibrational spectroscopy of CaZrO₃ single crystals". *Journal of Physics-Condensed Matter*, **10**(33): 7501,1998.
62. Karan, N. K.; Katiyar, R. S.; Maiti, T.; Guo, R.; Bhalla, A. S., "Raman spectral studies of Zr⁴⁺-rich BaZr_xTi_{1-x}O₃ (0.5 ≤ x ≤ 1.00) phase diagram". *Journal of Raman Spectroscopy*, **40**: 370, 2008.
63. Akyuz, S., et al., "Pigment analyses of a portrait and paint box of Turkish artist Feyhaman Duran (1886-1970): The EDXRF, FT-IR and micro Raman spectroscopic studies". *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **89**: 74, 2012.
64. Li, C. and Li, M., "UV Raman spectroscopic study on the phase transformation of ZrO₂, Y₂O₃-ZrO₂ and SO₄²⁻/ZrO₂", *J. Raman Spectrosc.*; **33**: 301,2002.
65. Wood, D. L.; Tauc, J., "Weak absorption tails in amorphous semiconductors". *Physical Review B*, **5** (8): 3144, 1972.
66. Parida, S., et al., "Structural refinement, optical and microwave dielectric properties of BaZrO₃". *Ceramics International*, **38**: 2129, 2012.
67. Stoch, P., et al., "Crystal structure and ab initio calculations of CaZrO₃". *Journal of the European Ceramic Society*, **32**: 665, 2012.
68. French, R. H., Glass, S. J., Ohuchi, F. S., Xu, Y. N. and Ching, W. Y., "Experimental and theoretical determination of the electronic-structure and optical-properties of 3 phases of ZrO₂". *Phys. Rev. B*, **49** (8):5133, 1994.
69. Brik, M. G., "First-principles calculations of structural, electronic, optical and elastic properties of magnesite MgCO₃ and calcite CaCO₃". *Physica B*, **406**: 1004, 2011.
70. Sczancoski, J. C., et al., "Structure and optical properties of [Ba_{1-x}Y_{2x/3}](Zr_{0.25}Ti_{0.75})O₃ powders". *Solid State Sciences*, **12** (7):1160, 2010.
71. Longo, E., et al, "Density functional theory calculation of the electronic structure of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃: Photoluminescent properties and structural disorder". *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **69** (12): 125115, 2004.
72. Longo, V. M., et al., "Understanding the origin of photoluminescence in disordered Ca_{0.60}Sr_{0.40}WO₄: An experimental and first-principles study". *Chem. Phys.*, **334**: 180, 2007.

73. Cavalcante, L. S., Sczancoski, J. C., Espinosa, J. W. M., Varela, J. A., Pizani, P. S., and Longo, E., “Photoluminescent behavior of BaWO₄ powders processed in microwave-hydrothermal”. *J. Alloys Compd.*, **474**: 195,2009.
74. Cavalcante, L. S., et al., “Growth mechanism and photocatalytic properties of SrWO₄ microcrystals synthesized by injection of ions into a hot aqueous solution”. *Advanced Powder Technology*, 24 (1): 344, 2013.