

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**PROGRAMA MULTICÊNTRICO DE PÓS-GRADUAÇÃO**  
**EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS (PPGMQ-MG)**

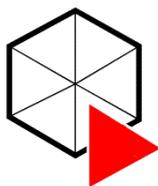


**PEDRO EMILIO AMADOR SALOMÃO**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TITANATO DE CÁLCIO E COBRE (CCTO)**  
**DOPADO COM DOADOR E ACCEPTOR DE ELÉTRONS**

**ITABIRA**

**26/08/2016**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**PROGRAMA MULTICÊNTRICO DE PÓS-GRADUAÇÃO**  
**EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS (PPGMQ-MG)**



**PEDRO EMILIO AMADOR SALOMÃO**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TITANATO DE CÁLCIO E COBRE (CCTO)**  
**DOPADO COM DOADOR E ACCEPTOR DE ELÉTRONS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química do Estado de Minas Gerais como parte para obtenção do Título de Mestre em Ciências área Química.

**Área de Concentração:** Química

**Orientador:** Prof. Dr. Francisco Moura Filho

**ITABIRA**

**26/08/2016**

**FOLHA DE AVALIAÇÃO**  
**PEDRO EMILIO AMADOR SALOMÃO**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TITANATO DE CÁLCIO E COBRE (CCTO)**  
**DOPADO COM DOADOR E ACCEPTOR DE ELÉTRONS**

Dissertação final apresentada à Universidade Federal de Itajubá e submetida ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química do estado de Minas de Minas Gerais, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre ciências área Química.

Itabira, 26 de Agosto de 2016.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Francisco Moura Filho  
Orientador

---

Prof. Daniel Cristian Ferreira Soares  
1º Examinador

---

Prof. Dr. Eduardo Antonelli  
2º Examinador

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, aos meus pais, amigos, pessoal do LIMAV e principalmente ao meu irmão João Paulo Amador Salomão pelo apoio e incentivo incondicional.

## **AGRADECIMENTOS**

Durante a realização deste trabalho várias pessoas estiveram presentes, na qual eu gostaria de agradecer:

- ao meu irmão João Paulo Amador Salomão pelo apoio incondicional;
- aos meus pais Lívio Amador e Edilene Salomão;
- ao Prof. Dr. Francisco Moura Filho pela orientação;
- ao IFSC em específico o Prof. Dr. Máximo Siu Li pelas incessantes medidas de fotoluminescência;
- ao LIEC pelas medidas de espectroscopia Raman, difração de raio x, UV-Vis;
- ao Doutorando Pablo Santana Lemos pelas ajuda em diversas visitas a cidade de São Carlos/SP;
- aos colegas do LIMAV;
- os meus amigos espalhados pelo mundo;
- e todos aqueles que participaram diretamente ou indiretamente deste trabalho.

## **EPÍGRAFE**

“Uma caneta é muito mais leve que uma enxada, pense com a cabeça, não com os músculos.”

**Luzia Amador**

## RESUMO

Buscando aperfeiçoar as propriedades de emissão de luz na região do espectro visível, alguns materiais têm recebido baixas concentrações de dopantes. Os Titanatos de forma geral ( $ABO_3$ ) são promissores materiais no que diz respeito à emissão de luz quando excitados e além disso, quando dopados com diferentes compostos, suas propriedades são alteradas. Neste trabalho, sintetizaram-se os titanatos de cálcio e cobre ( $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ) puros e dopados com nióbio e alumínio pelo método dos precursores poliméricos, obtendo pós cerâmicos com elevada carga orgânica. Calcinados no intervalo entre  $300^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$  os pós com os precursores foram decompostos e caracterizados por Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria (TGA-DTA), Difração de Raios-X (XRD), espectroscopia na região Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia Raman (RAMAN), Microscopia Eletrônica de Transmissão com Difração de elétrons (MET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e fotoluminescência (FL). As análises de XRD revelaram que os pós tratados termicamente a  $900^\circ\text{C}$  estão bem ordenados e cristalizados (independente do dopante) em uma estrutura cúbica do grupo espacial de simetria  $Im\bar{3}$ . A emissão de luz foi observada em uma banda de maior intensidade (490 a 520 nm) nas amostras de CCTO dopada com 2,5% de nióbio e calcinada a  $500^\circ\text{C}$ . Observou-se também que a substituição do titânio por alumínio resultou em um decréscimo na intensidade da banda de fotoluminescência quando comparada com o  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  puro na ordem de 10 grandezas decimais. Os espectros de absorção UV-Vis apresentaram níveis de energia no *Gap* crescente à medida que os pós aumentam sua cristalização. A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) mostrou a formação de planos cristalográficos e desordenação da estrutura dos pós tratados a  $500^\circ\text{C}$ . A Microscopia Eletrônica de Varredura ilustrou a formação de pescoço, unindo grãos de CCTO na temperatura de  $500^\circ\text{C}$  e estruturas cúbicas nas amostras a  $800^\circ\text{C}$ . O titanato de cobre e cálcio dopado com um doador e aceptor de elétrons resultaram de maior intensidade na região do visível compreendido entre 490 nm e 500 nm o que torna um promissor dispositivo emissor de luz para aplicação em componentes eletrônicos.

**Palavras-chave:** Caracterização, CCTO, Diodo Emissor de Luz (LED), Emissão de luz no visível, Fotoluminescência, Método Pechini sínteses químicas.

## ABSTRACT

In order to optimize the light emission properties in the visible region of the spectrum, some materials have been low concentrations of dopants. The titanatos of general form ( $ABO_3$ ) are promising in light emission when excited and when doped with different compounds, has its property changed. In this work, we synthesized calcium titanate and copper (CCTO) pure and doped with niobium and aluminum by the polymeric precursors, yielding ceramic powders with high organic load, one calcination was performed in the interval between  $300^\circ\text{C}$  and  $900^\circ\text{C}$ . The powders of the precursors were decomposed and characterized by differential thermal analysis and thermogravimetry (TG-DTA), diffraction X-ray (XRD), infrared Fourier transform spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy (Raman), electron microscopy with transmission electron diffraction (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and photoluminescence (PL). The XRD analysis showed that the powders annealed at  $900^\circ\text{C}$  are well ordered and independent of the dopant crystallized in a cubic space group  $Im\bar{3}$  structure. The light emission was observed at a higher intensity band in sample keto doped with 2.5% niobium and calcined at  $500^\circ\text{C}$  it was also observed that replacement of aluminum by titanium there was a decrement in intensity of the band photoluminescence compared with pure keto 10 magnitude, and structurally unordered between ( $300^\circ\text{C}$  -  $500^\circ\text{C}$ ) where it is observed the best emissions. UV-Vis absorption spectra showed energy levels in the gap increasing as the increase after crystallization. The Transmission Electron Microscopy (TEM) showed the formation of crystallographic planes and cluttering the post structure treated at  $500^\circ\text{C}$ . The Scanning Electron Microscopy showed the neck formation, joining CCTO's grains in the temperature of  $500^\circ\text{C}$  and cubic structure in the sample of  $800^\circ\text{C}$ . Copper and calcium titanate doped with a donor and electron acceptor results in increased intensity in the visible region ranging entity 490 nm and 500 nm which makes it a promising light emitting device for use in electronic components.

**Keywords:** Characterization, CCTO, light emitting diode (LED), light emission in the visible, photoluminescence, Pechini method, chemical synthesis.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Modelo estrutural da <i>perovskita</i> [20][2].	23
Figura 2: Transição de elétrons observada na banda proibida [4].	26
Figura 3: (a) Processo de excitação, (b) Processo de decaimento radiativo e (c) Processo de decaimento não radiativo. Adaptado [32].	27
Figura 4: (a) Exemplo de organização e (b) desorganização da estrutura do SiO <sub>2</sub> . [20].	28
Figura 5: Modelo do espectro de emissão de luminescência de banda larga.	29
Figura 6: Modelo estrutural das bandas de condução (BC) e valência (BV) de acordo com a proximidade da banda de condução e banda de valência.	30
Figura 7: Representação esquemática do modelo de Banda Larga, onde BV é banda de valência e BC é a banda de condução [69].	31
Figura 8: Modelo de junção p-n entre Silício (a) e Nitrogênio (b) [100].	32
Figura 9: Modelo esquemático de funcionamento de um LED [95].	33
Figura 10: Modelo estrutural do mineral <i>perovskita</i> com seus sítios e tamanho médio das arestas do cubo [24].	35
Figura 11: Estrutura cristalina do BaTiO <sub>3</sub> mostrando possíveis locais de boro intersticial nas posições 1 e 2 [99].	37
Figura 15: Modelo esquemático dos planos para aplicação da equação da lei de Bragg [87].	42
Figura 12: Ficha catalográfica da patente do método de Pechini.[25]	48
Figura 13: Modelo de como os cátions metálicos ficam adsorvidos na resina polimérica.	48
Figura 14: Modelo das reações químicas básicas do método de pechini [26].	49
Figura 16: Curvas de TGA do precursor de resina polimérica de CCTO puro e com diferentes dopagens de Nióbio.	57
Figura 17: Curvas de TGA do precursor de resina polimérica de CCTO puro e com diferentes dopagens de Alumínio.	58
Figura 18: Curvas de DTA do precursor de resina polimérica de CCTO puro e com diferentes dopagens de Nióbio.	59
Figura 19: Curvas de DTA do precursor de resina polimérica de CCTO puro e com diferentes dopagens de Alumínio.	59
Figura 20: Padrões de difração de raio x das amostras de CCTO puro.	61
Figura 21: Padrões de difração de raio x das amostras de CCTO dopadas com 2,5% de Nióbio.	61

Figura 22: Padrões de difração de raio x das amostras de CCTO dopadas com 5,0% de Nióbio.....	61
Figura 23: Padrões de difração de raio x das amostras de CCTO dopadas com 7,5% de Nióbio.....	62
Figura 24: Padrões de difração de raio x das amostras de CCTO dopadas com 10,0% de Nióbio.....	62
Figura 25: Padrões de difração de raio x das amostras de CCTO dopadas com 2,5% de Alumínio.....	63
Figura 26: Padrões de difração de raio x das amostras de CCTO dopadas com 5,0% de Alumínio.....	63
Figura 27: Padrões de difração de raio x das amostras de CCTO dopadas com 7,5% de Alumínio.....	64
Figura 28: Padrões de difração de raio x das amostras de CCTO dopadas com 10,0% de Alumínio.....	64
Figura 29: Estrutura cristalina do CCTO puro calcinado a 900°C. (a) Vista frontal da estrutura cristalina, (b) vista lateral da estrutura cristalina com plano no índice de Miller (220), (c) vista lateral da estrutura cristalina com plano no índice de Miller .....	65
Figura 30: Padrões de FT-IR de pós de CCTO puro calcinados de 300°C a 800°C durante 2 horas, sob atmosfera ambiente.....	66
Figura 31: Padrões de FT-IR de pós de CCTO dopados com 2,5% de Nióbio calcinados de 300°C a 900°C durante 2 horas, sob atmosfera ambiente. ....	67
Figura 32: Padrões de FT-IR de pós de CCTO dopados com 10% de Nióbio calcinados de 300°C a 900°C durante 2 horas, sob atmosfera ambiente. ....	67
Figura 33: Padrões de FT-IR de pós de CCTO dopados com 2,5% de Alumínio calcinados de 300°C a 900°C durante 2 horas, sob atmosfera ambiente. ....	68
Figura 34: Padrões de FT-IR de pós de CCTO dopados com 10% de Alumínio calcinados de 300°C a 900°C durante 2 horas, sob atmosfera ambiente. ....	68
Figura 35: Espectros Raman de pós de CCTO puro calcinados de 500°C a 900°C durante 2 horas, sob atmosfera ambiente.....	70
Figura 36: Espectros Raman de pós CCTO dopados com 2,5% de Nióbio calcinados de 500°C a 900 °C durante 2 horas, sob atmosfera ambiente. ....	70
Figura 37: Espectros Raman de pós de CCTO dopados com 10% de Nióbio calcinados de 500 a 900°C durante 2 horas, sob atmosfera ambiente. ....	71

Figura 38: Espectros Raman de pós de CCTO dopados com 2,5% de Alumínio calcinados de 500°C a 900°C durante 2 horas, sob atmosfera ambiente. ....	71
Figura 39: Espectros Raman de pós de CCTO dopados com 10% de Alumínio calcinados de 500°C a 900°C durante 2 horas, sob atmosfera ambiente. ....	72
Figura 40: Energia de <i>band Gap</i> das amostras de CCTO puro. ....	74
Figura 41: Energia de <i>band Gap</i> das amostras de CCTO dopado com 2,5% de Nióbio.....	75
Figura 42: Energia de <i>band Gap</i> das amostras de CCTO dopado com 5,0% de Nióbio.....	75
Figura 43: Energia de <i>band Gap</i> das amostras de CCTO dopado com 7,5% de Nióbio.....	76
Figura 44: Energia de <i>band Gap</i> das amostras de CCTO dopado com 10% de Nióbio.....	76
Figura 45: Energia de <i>band Gap</i> das amostras de CCTO dopado com 2,5% de Alumínio. ....	77
Figura 46: Energia de <i>band Gap</i> das amostras de CCTO dopado com 5% de Alumínio. ....	78
Figura 47: Energia de <i>band Gap</i> das amostras de CCTO dopado com 7,5% de Alumínio. ....	78
Figura 48: Energia de <i>band Gap</i> das amostras de CCTO dopado com 10% de Alumínio. ....	79
Figura 49: Comparação entre todas as amostras de CCTO dopado com diferentes frações de Nióbio na temperatura de calcinação de 500°C. ....	84
Figura 50: Comparação entre todas as amostras de CCTO dopado com diferentes frações de Alumínio na temperatura de calcinação de 500°C. ....	85
Figura 51: Espectro de emissão do CCTO puro.....	86
Figura 52: Espectro de emissão do CCTO dopado com 2,5% de Nióbio. ....	86
Figura 55: Espectro de emissão do CCTO dopado com 10% de Nióbio. ....	87
Figura 56: Espectro de emissão do CCTO dopado com 2,5% de Alumínio. ....	87
Figura 59: Espectro de emissão do CCTO dopado com 10% de Alumínio. ....	88
Figura 600: Representação da organização estrutural com o aumento da temperatura [91][92][93]. ....	101
Figura 61: Modelo ilustrando o cluster [TiO <sub>6</sub> - TiO <sub>5</sub> ] combinado em uma estrutura ortorrômbica. ....	102
Figura 62: Transferência de carga do orbital 2d do oxigênio para o orbital 4d do Titânio....	102
Figura 63: Modelo ilustrando o cluster (a) [TiO <sub>6</sub> - TiO <sub>5</sub> ], (b) [TiO <sub>6</sub> - NbO <sub>5</sub> ] e (c) [NbO <sub>5</sub> - NbO <sub>5</sub> ] combinado em uma estrutura ortorrômbica, reduzindo as emissões de PL a medida que aumentamos a dopagem com Nióbio.....	103
Figura 644: Modelo ilustrando o cluster (a) [TiO <sub>6</sub> - TiO <sub>6</sub> ], (b) [TiO <sub>6</sub> - TiO <sub>5</sub> ] e (c) [TiO <sub>6</sub> - AlO <sub>6</sub> ] combinado em uma estrutura ortorrômbica, reduzindo as emissões de FL. ....	104



## LISTA DE IMAGENS

Imagem 1: Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra de CCTO dopada com 2,5% de Nióbio calcinadas a 500°C. ....	80
Imagem 2: Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra de CCTO dopada com 5% de Alumínio calcinada a 500°C.....	80
Imagem 3: Padrão de difração de elétrons mostrando uma estrutura possivelmente ortorrômbica de CCTO dopado com 2,5% de Nióbio. ....	81
Imagem 4: Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra de CCTO dopado com 2,5% de Nióbio tratada termicamente a 600°C. ....	82
Imagem 5: Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras tratadas termicamente a 800°C. ....	82

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Cores e comprimentos de onda [97].	34
Tabela 2: Propriedades físico química mais relevantes requeridas na aplicação do Nióbio [89].	39
Tabela 3: Propriedades físico química mais relevantes requeridas na aplicação do Alumínio [88].	40
Tabela 4: Nome, fórmula química e pureza dos reagentes utilizados.	50
Tabela 5: Relação entre a dopagem com Nióbio e a temperatura de calcinação.	55
Tabela 6: Relação entre a dopagem com Alumínio e a temperatura de calcinação.	55
Tabela 7: Relação da energia de <i>band Gap</i> com o dopante doador de elétrons Nióbio.	74
Tabela 8: Relação da energia de <i>band Gap</i> com o dopante acceptor de elétrons Alumínio.	77

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCTO	Titanato de Cálcio e Cobre
FL	Fotoluminescência
BT	Titanato de Bário
PT	Titanato de Chumbo
ST	Titanato de Estrôncio
UFScar	Universidade Federal de São Carlos
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
TGA	Termogravimetria
DTA	Análise Térmica Diferencial
UNIFEI	Universidade Federal de Itajubá
DRX	Difração de Raios X
CCD	<i>Charge-coupled device</i>
FT-IR	Absorção na região de Infravermelho com Transformada de Fourier
UV-vis	Espectroscopia ópticas nas regiões do Ultravioleta e Visível
<i>Band Gap</i>	Lacuna entre a banda de condução e banda de vacância
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{KNbO}_3$	Niobato de Potássio
$\text{NaNbO}_3$	Niobato de Sódio
$\text{KTaO}_3$	Tantalato de Potássio
$\text{LaCrO}_3$	Cromato de Lantânio
$\text{EuFeO}_3$	Ferrato de Európio
$\text{LaCoO}_3$	Cobalto de Lantânio
$\text{CaTiO}_3$	Titanato de Cálcio
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	Titanato de Cálcio e Cobre
$\text{BaTiO}_3$	Titanato de Bário
$\text{PbTiO}_3$	Titanato de Chumbo
$\text{SrTiO}_3$	Titanato de Estrôncio
$\text{Ca}^{2+}$	Íon Cálcio
$\text{Cu}^{2+}$	Íon Cobre
$\text{Nb}^{5+}$	Íon Nióbio
$\text{Al}^{3+}$	Íon Alumínio
$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	Isopropóxido de titânio
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de cobre Nonahidratado
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Etilenoglicol
$\text{CaCO}_3$	Carbonato de Cálcio
$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Ácido Cítrico
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Nitrato de Alumínio
$\text{TiO}_6$	Hexaóxido de Titânio
$\text{TiO}_5$	Pentaóxido de Titânio
$\text{CuO}$	Óxido de Cobre
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Óxido de Alumínio

## SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos.....	19
1.1 - Introdução.....	19
1.2–Objetivo .....	21
1.3–Objetivos Específicos .....	21
1.4–Justificativa .....	21
Capítulo 2 – Revisão da Literatura.....	22
2.1–Estrutura da <i>Perovskita</i> .....	22
2.2 - Nanociência e Nanomateriais .....	23
2.3 – Luminescência .....	25
2.4 – Diodo Emissor de Luz (LED).....	31
2.5 – Titanato de Cálcio e Cobre .....	34
2.6 – Dopagem de materiais com doadores e aceptores de elétrons.....	36
2.7 – Nióbio .....	37
2.7.1 – Aplicações e Propriedades do Nióbio .....	38
2.8 – Alumínio .....	39
2.8.1 – Aplicações e Propriedades do Alumínio.....	39
2.9 – Termogravimetria (TGA) e Análise térmica diferencial (DTA) .....	40
2.10 – Difração de Raios-X (DRX) .....	41
2.11 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	43
2.12 – Espectroscopia RAMAN .....	44
2.13 – Espectroscopias de absorção na região do ultravioleta- visível (UV-Vísível) .....	44
2.13.1 – Cálculo da energia de band Gap ( $E_{\text{gap}}$ ) .....	45
2.14 - Microscopia Eletrônica de Transmissão com difração de elétrons (TEM).....	45
2.15 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	46
2.16 - Espectroscopias de Fotoluminescência (FL) .....	46
Capítulo 3 – Procedimentos experimentais .....	47
3.1 – O método de Pechini.....	47
3.2 - Preparação da solução estoque de titânio .....	50
3.3 - Preparação da solução estoque de cobre.....	50
3.4 -Preparação da solução estoque de Nióbio. ....	51

3.5 - Preparação da solução estoque de Alumínio.....	51
3.6 - Padronização das soluções estoques.....	51
3.7 - Preparação das soluções precursoras de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ .....	52
3.8 - Preparação das soluções precursoras de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ x=0,025; 0,050; 0,075, 0,10. .....	52
3.9 - Preparação das soluções precursoras de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$ x=0,025; 0,050; 0,075, 0,10. .....	53
3.10 - Preparação dos pós de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$ x=0,025; 0,050; 0,075, 0,10. Pelo método dos Precursores Poliméricos.....	53
Capítulo 4 – Resultados e Discussões .....	56
4.1 – Síntese do CCTO .....	56
4.2 – Caracterização CCTO Puro e dopado .....	56
4.2.1 - Termogravimetria (TGA) e Análise térmica diferencial (DTA) .....	56
4.2.2 - Difração de raio x (DRX) .....	60
4.2.3 - Espectroscopias de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) .....	65
4.2.4 - Espectroscopia RAMAN .....	69
4.2.5 - Espectroscopia UV - Visível .....	72
4.2.6 - Microscopia Eletrônica de Transmissão com difração de elétrons (TEM) .....	79
4.2.7 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	81
4.2.8 - Fotoluminescência (FL).....	83
Capítulo 5 - Conclusão .....	88
Capítulo 6 – Sugestões para trabalhos futuros .....	89
Capítulo 8 - Referências Bibliográficas .....	90
Anexos .....	101

# Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

## 1.1 - Introdução

Nas últimas décadas em especial após a segunda grande guerra, presenciamos um grande salto na evolução da humanidade. Novos fármacos, insumos, defensivos agrícolas, plantas geneticamente modificadas, computadores de alta velocidade dentre outros adendos surgiram e alguns foram melhorados para proporcionar uma maior comodidade e qualidade de vida para a sociedade. O aumento da população mundial mostrou que o mundo e a sociedade têm limites que vão desde espaço físico, produção de alimentos, energia elétrica e recursos minerais essenciais na nossa vida. Esses limites que consomem a diplomacia da sociedade, ao mesmo tempo rende a busca pela fronteira e desenvolvimento de novas tecnologias que buscam otimização maior dos recursos disponíveis sem comprometer gerações futuras. Nessa linha de otimização dos recursos disponíveis, tem grande relevância a energia elétrica, a principal força motriz que move os grandes parques industriais e as grandes nações.

Materiais cerâmicos com propriedade de gerar uma economia de energia estão na vanguarda dos grandes centros de pesquisa, justamente por estar diretamente relacionada com um dos limites da sociedade. O surgimento de novos materiais cerâmicos para miniaturização de equipamentos eletrônicos a fim de termos o mesmo rendimento ou superior e com um consumo menor de energia motivou este trabalho. Existe uma busca por novos materiais com alta emissão de luz na região do visível, porém com consumo de energia elétrica igual a alguns materiais já bem conhecidos da sociedade como LED (Diodo Emissor de Luz). Dentre os materiais cerâmicos com alta emissão de luz na região do visível, deve-se dar destaque especial para aqueles compostos por óxidos mistos com estrutura do tipo *perovskita*, de fórmula geral ( $ABO_3$ ), que conseguem combinar essas propriedades elétricas com um tamanho reduzido na escala nanométricas.

Materiais cerâmicos podem ser definidos como todos os sólidos inorgânicos, com exceção dos metais puros, formados por elementos metálicos e não metálicos ligados entre si por ligações iônicas e/ou covalentes. A família das cerâmicas com estrutura do tipo *perovskita* inclui muitos titanatos e zirconatos, os quais possuem diversas aplicações científicas e tecnológicas [1].

O mineral conhecido como “*perovskita*” foi descoberto e assim denominado por *Gustav Rose* em 1839, em amostras retiradas dos Montes Urais na Rússia. Esta classe de

minerais recebeu esta designação em homenagem a um mineralogista russo “*Conta Lev-von de Aleksevich Perovski*”, que foi secretário da Rússia em 1842. O termo “*perovskita*” originalmente fora reservado exclusivamente ao mineral titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), o qual é relativamente raro na crosta terrestre. Somente em 1926 “*Goldschmidt*” obteve as primeiras “*perovskitas*” sintéticas na Universidade de Oslo.

As estruturas *perovskita* são caracterizadas por apresentarem a forma geral de  $\text{ABO}_3$ , onde A e B são chamados de sítios, na qual o sítio A é o modificador de rede e ocupa as posições do vértice do cubo e é caracterizado por possuir um caráter predominantemente iônico. Os íons formadores de rede (sítio B) ocupam as posições octaédrais no centro da célula unitária e possuem caráter predominantemente covalente. Todos os oxigênios estão localizados no centro de cada face do cubo. Com isso, a estrutura resultante é formada por uma rede de octaedros ligados pelos vértices.

Os compostos com estrutura cristalina do tipo *perovskita* estão sendo largamente investigados desde a sua descoberta devido ao seu grande potencial em aplicações tecnológicas tais como: memórias não voláteis (RAM), sensores de pressão, varistores e materiais fotoluminescentes (FL). Esse último, a fotoluminescência é obtida a temperatura ambiente com diferentes graus de ordenamento estrutural ocasionados pelo tratamento térmico [2-6].

Neste trabalho, descrevemos a síntese do Titanato de Cálcio e Cobre ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) pelo método dos precursores poliméricos, baseado no método Pechini, que se baseia na formação de um polímero no qual estão incorporados os cátions metálicos distribuídos homogeneamente. Este método consiste na formação de um quelato entre um ácido carboxílico (comumente o ácido cítrico) e o cátion metálico, com a adição de um poliálcool (etilenoglicol) para formação de um poliéster resultante da reação de esterificação entre um ácido carboxílico e o poliálcool. Este método de síntese garante além da homogeneidade descrita, a redução do tamanho de partícula em escala nanométrica, o que favorece o surgimento de efeito quânticos.

Estudamos ainda os efeitos causados pelas diferentes temperaturas de calcinação utilizando forno convencional.

## 1.2–Objetivo

O presente estudo objetivou a síntese e caracterização de pós nanométricos de CCTO puro e dopado com nióbio/alumínio pelo método dos precursores poliméricos (pechini) para aplicação em dispositivos fotoluminescentes.

## 1.3–Objetivos Específicos

- a) Obtenção de pós nanométricos de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  puros e dopados com Nb (Nióbio) e Al (Alumínio) na concentração molar de 2,5%, 5,0%, 7,5% e 10% pelo método dos precursores poliméricos, calcinados em forno tubular convencional em diferentes temperaturas;
- b) Avaliar a os comportamentos da TGA/DTA afim de verificar a formação do composto termoestável.
- c) Avaliar a cristalização dos pós por difração de Raio X (DRX) em função da temperatura de calcinação.
- d) Por espectroscopia Raman, na região do infravermelho (TF-IR) e ultravioleta visível (UV-Vis) verificar a presença dos clusters  $\text{TiO}_5$ - $\text{TiO}_6$  que conferem a propriedade da fotoluminescência e valor do *band Gap*.
- e) Avaliar por caracterizações térmicas, espectroscópicas e microscópicas a influência da concentração dos dopantes (nióbio/alumínio) e da temperatura de calcinação nas propriedades fotoluminescente, visando aplicação em dispositivos emissores de luz.

## 1.4–Justificativa

Em um mundo moderno onde cada vez mais passa a valer a redução da emissão de gases causadores do efeito estufa, consumo de bens não renováveis e energia como pregado pelo protocolo de Kyoto, vem fomentando novas pesquisas para descoberta de fontes de energia renováveis e de matérias que com a mesma quantidade de energia possa ter uma produtividade maior, além de trazer um retorno econômico. Materiais como o LED vem

sendo amplamente estudado, pois se encaixa nesse perfil de materiais que produzem uma quantidade maior de luz, com a mesma quantidade de energia igual o que é consumido por uma lâmpada incandescente. Além de ser energeticamente mais eficiente, matérias como o LED trazem um grande retorno financeiro. De acordo com dados publicados no Jornal Estado de São Paulo no mês de março de 2016, mostraram que somente o PIB do vale do silício nos Estados Unidos da América, região que se encontra as principais empresas produtoras desse dispositivo, movimentou no ano fiscal de 2015 U\$ 840 bilhões. Neste contexto de novos materiais, o titanato de cálcio e cobre (CCTO) tem-se mostrado um material promissor pois apresenta emissão de luz na região do visível, podendo esta ser intensificada de acordo com a dopagem realizada.

A realização deste trabalho foi voltada para a verificação das atividades fotoluminescentes de CCTO e suas variações relacionadas com o dopante a fim de tornar viável sua aplicação em componentes eletrônicos.

## Capítulo 2 – Revisão da Literatura

### 2.1–Estrutura da *Perovskita*

Em 1839 o mineralogista russo Gustav Rose, em exploração nos montes Urais na Rússia, descobriu um novo mineral, que apresentava excelentes propriedades, podendo ser utilizado em capacitores, varistores e termistores. Em homenagem ao primeiro ministro russo, o também mineralogista *Lev-von de Aleksevich Perovski*, nomeou esse novo mineral de *perovskita*. Análises de fluorescência e difração de raio x mostraram que a *perovskita* tem em sua composição titânio e cálcio na forma de óxidos do tipo  $ABO_3$  como ilustrado na figura 1, combinados em uma estrutura cúbica de corpo e face centrada, onde o sítio “A” representa os átomos presentes nos vértices do cubo e o sítio “B” representa a espécie formadora de rede localizada no centro do cubo coordenada com átomos de oxigênio. No caso da *perovskita*, o cálcio ocupa o sítio A e o titânio o sítio B.

Os óxidos  $ABO_3$  do tipo *perovskita* podem ser divididos em três tipos de acordo com a valência de cada elemento presente nos sítios: 1º)  $A^{1+}B^{5+}O_3$ , 2º)  $A^{2+}B^{4+}O_3$  e 3º)  $A^{3+}B^{3+}O_3$ . Dentre os três tipos de óxidos, o primeiro é o mais estudado por apresentar propriedades como ferroeletricidade e luminosidade como:  $KNbO_3$ ,  $NaNbO_3$  e  $KTaO_3$ . Os segundo tipo dos óxidos  $ABO_3$  ( $A^{2+}B^{4+}O_3$ ) forma o maior número de óxidos do tipo *perovskita*, no qual o

cátion  $A^{2+}$  pode ser um alcalino terroso, cádmio ou chumbo e  $B^{4+}$  inclui Ce, Fe, Ti, Zr, Mo, Nb e outros. Já o terceiro tipo dos óxidos  $ABO_3$  ( $A^{3+}B^{3+}O_3$ ) pode ser encontrado em diversos como  $LaCrO_3$ ,  $EuFeO_3$ ,  $LaCoO_3$  [3].

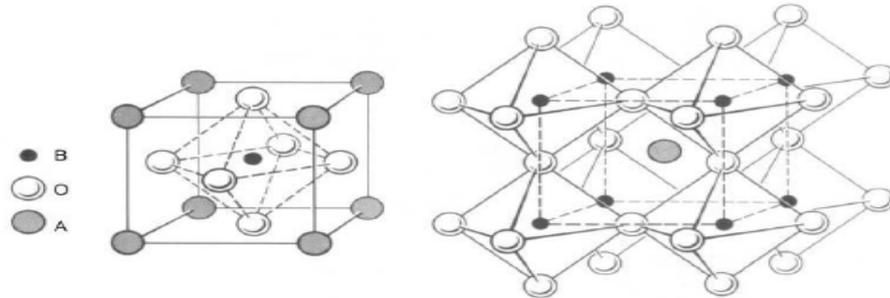


Figura 1: Modelo estrutural da *perovskita* [20][2].

A primeira *perovskita* descoberta, o titanato de cálcio  $CaTiO_3$  ( $ABO_3$ ), despertou interesse da indústria e de cientistas por apresentar uma gama de propriedades físicas como baixa tensão de ruptura e emissão de luz na região do visível. Com o avanço da tecnologia tornou-se necessário à utilização de materiais que acompanhasse a redução da escala de tamanho (nanométricos), aumento da velocidade de processamento de dados, armazenamento e que se comportasse bem a elevadas temperaturas. Para não depender somente da exploração e extração deste mineral, pois era prevista sua escassez em pouco tempo, começaram as pesquisas sobre novos métodos de síntese utilizando diferentes processos como: sol-gel e mistura de óxidos. À medida que novas sínteses eram realizadas, foi notado que a adição de outros átomos em cada um dos sítios mantendo a razão das cargas e neutralidade da molécula, aperfeiçoava algumas propriedades devido a deslocamentos e deformações na estrutura do tipo *perovskita*. E um destes titanatos sintetizados apresentou promissoras propriedades luminescentes, o titanato de cálcio e cobre  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  (CCTO) que faz parte da família de compostos com estrutura do tipo *perovskita* ( $ABO_3$ ) [5][9][10].

A síntese e o estudo das propriedades fotoluminescentes do CCTO mostraram que de acordo com a estrutura formada pode-se obter uma emissão em uma determinada região do espectro, capacitando para aplicação em diodos emissores de luz de alta intensidade com pouco consumo de eletricidade.

## 2.2 - Nanociência e Nanomateriais

O avanço da tecnologia proporcionou a otimização dos espaços disponíveis e redução das dimensões de diversos dispositivos que estão ao nosso redor como, por exemplo:

celulares, rádios e computadores. Com essa redução, novas escalas de tamanho passaram a ser comum no vocabulário utilizado no dia a dia, como nanômetro e micrômetro. A utilização dessas novas escalas (nanômetro) seguiu o novo foco da ciência, que são as estruturas de pequenas dimensões. Nanociências e nanotecnologias é a definição de estudos de objetos e dispositivos que tenham ao menos uma de suas dimensões algumas dezenas de nanômetros. Nano (do grego: “anão”) é um prefixo usado nas ciências para designar uma parte em um bilhão e, assim, um nanômetro (1 nm) corresponde a um bilionésimo de um metro, que equivale a aproximadamente 10 átomos de hidrogênio enfileirados [6].

A redução do tamanho tem gerado vários benefícios para o desenvolvimento de objetos e dispositivos nanométricos, mas estudos mais aprofundados mostraram que quanto menor o tamanho, novas e incomuns propriedades físicas e químicas (não presente para o mesmo material quando de tamanho microscópico ou macroscópico) foram verificados. Exemplo de estudos realizados em materiais metálicos que naturalmente são condutores de eletricidade mostra que este mesmo condutor pode se tornar um isolante quando disposto em dimensões nanométricas, um objeto nanométrico pode ser mais duro do que outro que embora formado do mesmo material, seja de maior tamanho.[11][16]

Materiais ferroelétricos e ferromagnéticos podem perder suas propriedades quando seu tamanho é reduzido à escala nanométrica, um material relativamente inerte do ponto de vista químico, como o ouro, pode se tornar bastante reativo quando transformado em nanopartículas. Enquanto a nanociência busca entender a razão para essa sutil mudança de comportamento dos materiais, a nanotecnologia busca se aproveitar destas novas propriedades que surgem na escala nanométrica para desenvolver produtos e dispositivos para diferentes tipos de aplicações tecnológicas.

O mesmo material, de acordo com suas dimensões, apresenta diferentes propriedades devido à combinação de duas variáveis: quando nanométrico os efeitos quânticos se manifestam de maneira mais evidente, ao contrário das amostras em escala macrométrica, na qual observa-se que quanto maior for o tamanho da amostra, mais importantes se tornam os efeitos de superfície, devido ao aumento da razão entre sua área e seu volume.

De acordo com a mecânica quântica, que propõe a dualidade onda partícula, os elétrons podem se comportar como ondas, o que se manifesta de forma mais clara quando o material tem dimensões nanométricas. Para amostras com um número pequeno de átomos, o comportamento dos elétrons se assemelha ao observado para o movimento harmônico simples presente em uma corda de um violão, que por definição só são bem definidas para alguns

valores de frequências. Esta limitação sobre o movimento dos elétrons conhecido como confinamento quântico tem efeito direto sobre diferentes propriedades físicas das amostras nanoscópicas, como, por exemplo, sua cor e condutividade elétrica.[18]

A síntese dos materiais nanométricos pode se processar de duas formas, primeiro uma denominada “de baixo para cima”, que consiste em tentar construir o material a partir de seus componentes básicos (seus átomos e moléculas) ou pela eliminação do excesso de material existente em uma amostra, forma comumente empregada devido sua facilidade de trabalho. Já a segunda forma consiste em fazer o material de “cima para baixo” pegando e sintetizando de acordo com a estrutura clássica.

Visto a redução de tamanho que os dispositivos eletrônicos vem mostrando com a evolução da tecnologia e que essa redução gera novas e incomuns propriedades, viu-se necessidade da síntese do CCTO em escalas nanométricas afim de seguir essa tendência e verificar os efeitos da escalas nanométricas.

## **2.3 – Luminescência**

A luminescência é a propriedade de converter alguns tipos de energia em emissão de radiação eletromagnética, resultante da excitação dos átomos, moléculas e cristais. A radiação eletromagnética de um material luminescente é emitida usualmente na região do visível, mas também pode ocorrer na região do ultravioleta e do infravermelho. A luminescência é observada em todos os estados físicos da matéria (gás, líquido e sólido), tanto para compostos orgânicos como para inorgânicos [29,31].

Existem vários tipos de luminescência, sendo diferenciadas pela energia utilizada para a excitação. A fotoluminescência é a excitação dos elétrons pela absorção de fótons, utilizando-se uma radiação eletromagnética. A eletroluminescência usa uma descarga elétrica como energia de excitação. A termoluminescência é estimulada por aquecimento. A catodoluminescência é originada por elétrons de alta energia ou raios catódicos. A quimioluminescência que utiliza a energia de uma reação química e a triboluminescência que usa a energia mecânica são alguns exemplos.

Por definição, a fotoluminescência é a emissão de radiação eletromagnética (fótons) de um material, após este ter sido submetido a uma excitação. A excitação pode ser de várias formas como: atrito, reações biológicas, exposição ao calor e excitação com fótons. A

frequência do fóton emitido pela amostra esta relacionado com a estrutura do material. O fóton que chega até a amostra, geralmente tem uma energia maior do que a energia da banda proibida do semiconductor (*Gap*), assim os portadores de carga são excitados a uma energia maior que a da banda proibida, e tendem a entrar em equilíbrio energético com a rede cristalina até o momento em que os elétrons atinjam a energia mínima da banda de condução ocasionando a emissão de fótons. Após a emissão, o tempo de vida de um par elétron presente em um defeito estrutural (vacância) fora das condições de equilíbrio é relativamente pequeno, podendo se recombinar emitindo através de radiação eletromagnética a diferença de energia entre os dois estados ocupados por ele, como ilustrado na figura 2 [4].

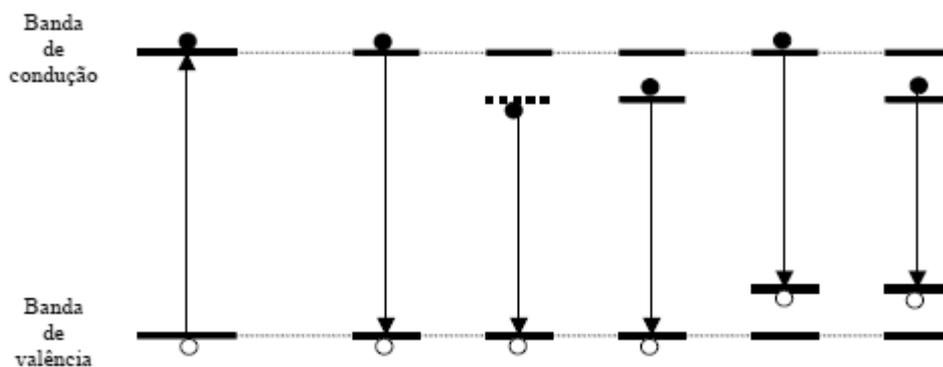


Figura 2: Transição de elétrons observada na banda proibida [4].

A ativação de materiais pela radiação ocasiona a transição de fase para um estado excitado e ao retornar para os estado fundamental por meio de um decaimento radioativo, emite radiação eletromagnética [19]. A Figura 3 ilustra o processo de luminescência com setas contínuas, (a) radiação excitante sendo absorvida por um elétron no estado fundamental (estados E0 e E1) e conduzindo esse elétron ao estado excitado (estados E2, E3, E4 e E5). Após a excitação os elétrons tendem a voltar ao equilíbrio, retornando ao estado fundamental, emitindo radiação eletromagnética, denominado decaimento radioativo, Figura 3 (b). Existe também outro processo, o decaimento não-radioativo, ilustrado na Figura 3 (c) com setas pontilhadas. O decaimento não-radioativo compete com o fenômeno da luminescência, e sempre está presente em maior ou menor grau. O processo de decaimento não-radioativo é favorecido se a diferença entre um nível excitado e o nível menos excitado é pequena. Quando isso ocorre, o material tende a apresentar um decaimento de energia não radioativo, e ao invés de emitir fótons de luz, ocorre emissão de fônons, liberando energia na forma de calor [32,33].

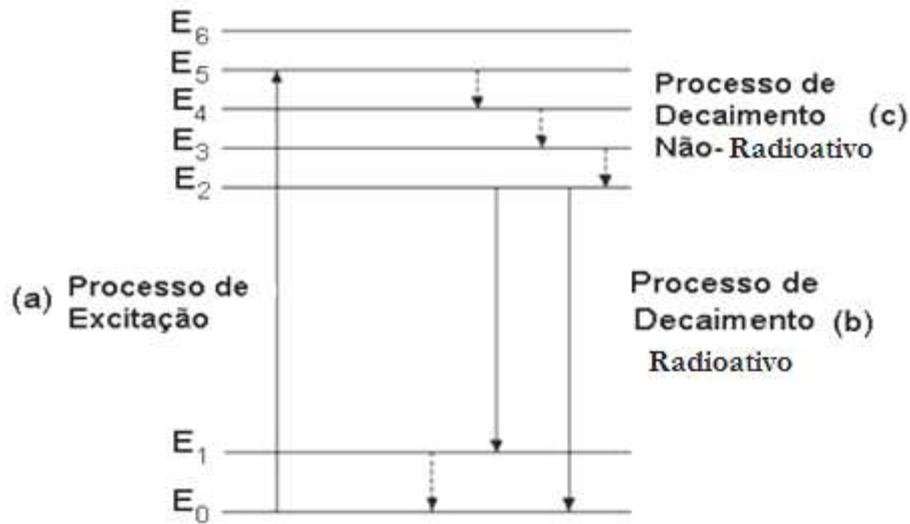


Figura 3: (a) Processo de excitação, (b) Processo de decaimento radiativo e (c) Processo de decaimento não radiativo. Adaptado [32]

Em 1990 Canham [34], relatou emissão fotoluminescente na região do visível em silício poroso, obtida à temperatura e atmosfera ambiente o que favorece as aplicações tecnológicas. A partir deste estudo foram intensificados exponencialmente as pesquisas por materiais que apresentam propriedade fotoluminescente (FL), pois antes desse relato os estudos de emissão de FL eram realizados a baixas temperaturas. Pizani et al. [35] com base em novos estudos, reportou pela primeira vez a luminescência em *perovskita* do tipo  $ABO_3$ . Materiais sólidos apresentam uma estrutura em que os átomos, íons ou moléculas estão arranjados espacialmente seguindo um padrão repetitivo, ou seja, a ordem estrutural persiste por uma distância maior que algumas poucas ligações. Essa periodicidade de repetição caracteriza a ordem estrutural à longa distância. Os materiais que não apresentam periodicidade são ditos materiais estruturalmente desordenados ou amorfos sendo ilustrado na Figura 4:

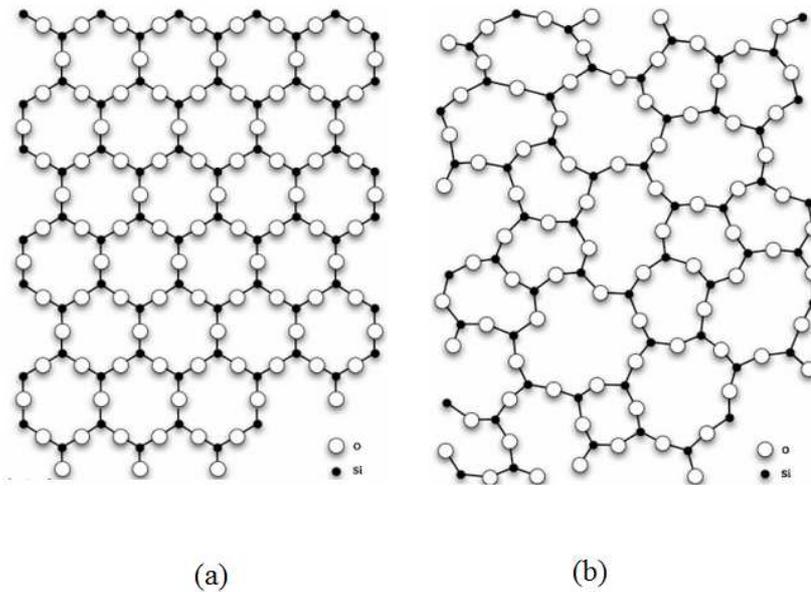


Figura 4: (a) Exemplo de organização e (b) desorganização da estrutura do  $\text{SiO}_2$ . [20]

Uma intensa luminescência foi observada à temperatura ambiente de pós altamente amorfos de  $\text{BaTiO}_3$  (BT),  $\text{PbTiO}_3$  (PT) e  $\text{SrTiO}_3$  (ST) preparados pelo método dos precursores poliméricos [25]. A luminescência destes materiais cristalinos já são bem determinada, entretanto em baixas temperaturas [36-38]. A propriedade fotoluminescente (FL) à temperatura ambiente tem sido reportada para os titanatos [39-42], zirconatos-titanatos [43], tungstatos [44,45] e molibdatos [46-48]. Não só nesses trabalhos, mas outros reportados pela literatura explicam que para materiais apresentarem FL à temperatura ambiente, estes devem possuir uma coexistência entre organização e desorganização estrutural, pois quando totalmente ordenados não apresentam emissão luminescente, e totalmente amorfos não apresentam luminescência. Em trabalhos anteriores, foi determinado que um material totalmente desordenado não apresenta emissão FL. Este deve apresentar alguma ordem estrutural em um sistema desordenado para que o material apresente emissão fotoluminescente [38-39]. Gurgel et al. [41] sintetizaram o  $\text{BaTiO}_3$  ordenado e desordenado dopado com um aceptor de elétrons, o manganês ( $\text{BTO:Mn}$ ) utilizando o método dos precursores poliméricos. Os resultados experimentais e teóricos mostraram que a fotoluminescência está relacionada com o grau de ordem-desordem nos pós de  $\text{BTO:Mn}$ , indicando assim, a presença de clusters  $[\text{TiO}_6]$ - $[\text{TiO}_6]$  para os pós cristalinos e clusters  $[\text{TiO}_6]$ - $[\text{TiO}_5]$  para os pós desordenados de  $\text{BTO:Mn}$ , a partir de então a presença dos clusters  $[\text{TiO}_6]$ -

[TiO<sub>5</sub>] com uma vacância de oxigênio, esta diretamente relacionado com a luminescência provocada pela excitação com fótons [40].

Espectros de fotoluminescência a temperatura ambiente, apresentam uma forma de decaimento radiativo denominado processo de multifóton, ou seja, apresenta vários níveis que resulta na formação de uma banda larga de energia. Embora estes materiais sejam desordenados, é caracterizado o fato que a banda de energia nos sólidos é determinada principalmente pelo potencial dentro da unidade reticular e não pela periodicidade à longa distância da estrutura, que é mais cristalina do que as estruturas a curta distância. A forma dos espectros indica que o efeito de confinamento não pode ser considerado como o mecanismo predominante para este tipo de luminescência [35,53]. A banda larga de emissão consiste no somatório das várias e diferentes emissões, como ilustrado na Figura 5. Tais emissões surgem de uma recombinação radiativa do par elétron-vacância nos estados intermediários que está associada à presença de imperfeições ou defeitos na rede cristalina [54].

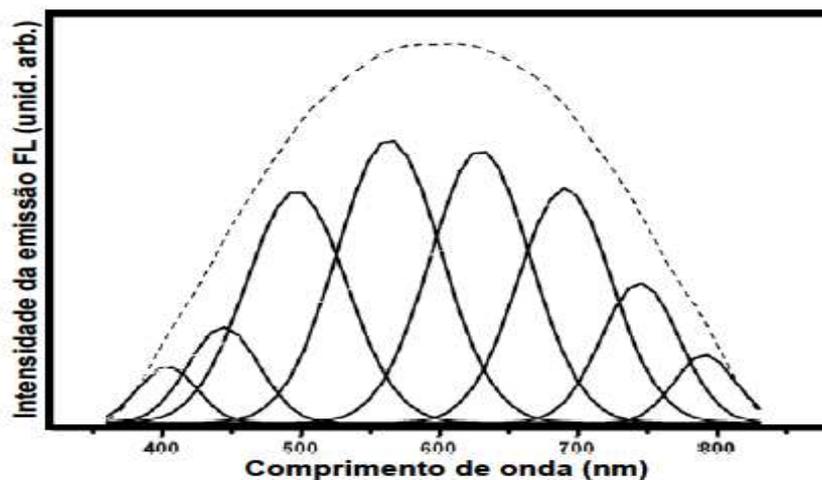


Figura 5: Modelo do espectro de emissão de luminescência de banda larga.

A linha pontilhada ilustrada na Figura 5 indica o espectro de luminescência experimentalmente observado [55]. A existência dos níveis intermediários de banda larga pode ser obtida e confirmada através de medidas de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) [56-58]. Os níveis intermediários são identificados experimentalmente pela formação de uma cauda de absorção óptica que cai exponencialmente na região, em que normalmente é transparente em sólidos cristalinos. Esta região é denominada de borda de Urbach, a qual é atribuída à presença de estados eletrônicos localizados próximos da energia do *Gap* [59]. Os valores do *Gap* mostram qual a quantidade de elétrons volts necessários para

começar a excitar os níveis intermediários presente na banda larga. O preenchimento de orbitais da banda larga é responsável pelo comportamento condutor dos materiais e é limitado pelo tamanho da transição do *Gap*. Em isolantes, esta barreira é alta (4 – 12 eV). Em semicondutores, esta barreira pode variar de 0 a 4 eV. Em metais (< 1 eV) a configuração mais comum é quando a BV e BC se tocam num ponto comum ou se sobrepõem. Nestes casos, o *Gap* é nulo e o material é um condutor intrínseco como ilustrado na Figura 6.

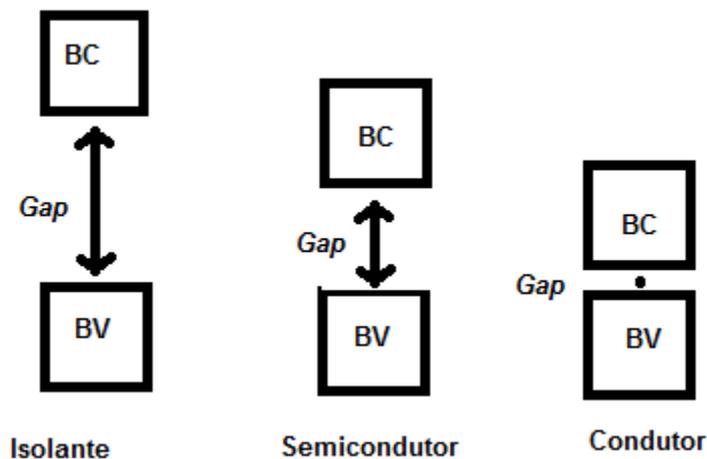


Figura 6: Modelo estrutural das bandas de condução (BC) e valência (BV) de acordo com a proximidade da banda de condução e banda de valência.

Modelos foram utilizados e desenvolvidos para interpretar e explicar a presença dessa propriedade nos mais diversos materiais [60-65]. Em suma, a luminescência está ligada à presença de níveis energéticos entre a banda de valência e a banda de condução e a forma de excitação. Alguns autores atribuem à existência desses níveis energéticos à existência de diferentes modos de coordenação combinados dentro de uma estrutura cristalina. A existência simultânea desses dois modos de coordenação é justificada através de cálculos mecânicos-quânticos que determinaram a existência de dois clusters: i) um cluster desordenado [ $\text{TiO}_6\text{-TiO}_5$ ] e ii) um cluster ordenado [ $\text{TiO}_6\text{-TiO}_6$ ].

A existência simultânea desses diferentes clusters é responsável pela transferência de carga no material, ou seja, pela emissão FL nos titanatos [42,66-68].

Visto essa emissão FL em materiais desordenados e baseado em eventos anteriores ao processo de excitação, foi proposto pelo grupo de pesquisadores do LIEC-UFSCar [69] um modelo para explicar esse mecanismo de excitação e o que está envolvido. Esse modelo é

chamado de “Modelo de Banda Larga” ilustrado na Figura 7 e é fundamentado em resultados experimentais e teóricos [51]. Esse modelo teórico experimental não se diferencia dos modelos já existentes no processo após a excitação. Este modelo propõe que os níveis intermediários que realizam a emissão FL à temperatura ambiente, coexistem no material anteriormente à excitação. Depois da excitação ocasionada pelo fóton, a recombinação radiativa de par elétron-vacância nos estados intermediários segue as hipóteses reportadas pela literatura [8]. Os elétrons saem do orbital 2d do oxigênio e vão para o orbital 4d do titânio no cluster  $[\text{TiO}_6\text{-TiO}_5]$ .

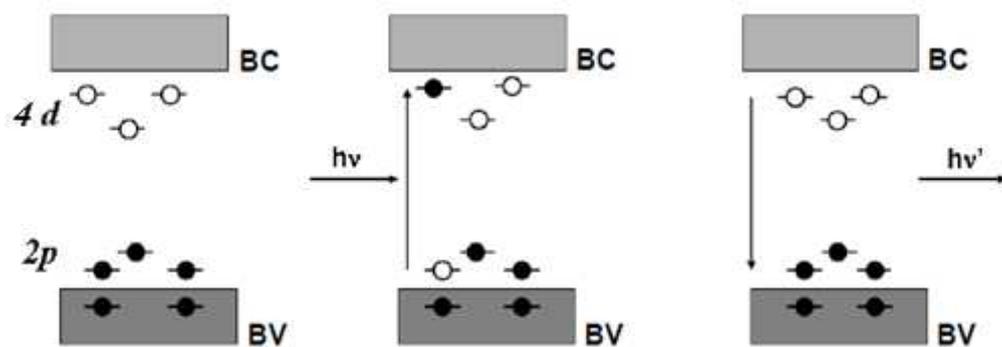


Figura 7: Representação esquemática do modelo de Banda Larga, onde BV é banda de valência e BC é a banda de condução [69].

A esse modelo esquemático de propriedade fotoluminescente do CCTO, foi reportada por F. MOURA et al. em 2009 [19]. CCTO puro foi excitado num comprimento de onda de aproximadamente 350nm a temperatura ambiente, resultando numa emissão fotoluminescente azul de banda larga com um pico máximo em aproximadamente 490nm. Dentro desse contexto, a síntese do CCTO obtido pelo método dos precursores polimérico permite o estudo da propriedade fotoluminescente à temperatura ambiente. Este método permite obter os titanatos estruturalmente desordenados, onde coexistem diferentes tipos de coordenação do titânio, fator este que proporciona a emissão nesses titanatos.

## 2.4 – Diodo Emissor de Luz (LED)

A iluminação de vias públicas que antes era feita pela queima de compostos orgânicos como banha, passou a ser feita a partir de 1880 por lâmpadas incandescentes após o aprimoramento da invenção de Thomas Edison. A lâmpada incandescente gera luz de acordo

com o aquecimento de um filamento de Tungstênio, o que com o passar do tempo gera elevadas taxas de perda de eficiência [94].

Com o passar do tempo e estudo de novos materiais, foi verificada a capacidade de emissão de luz por parte de materiais semicondutores, tornando-se uma alternativa para a substituição das lâmpadas incandescentes. A luz emitida por um material semicondutor se dá através da recombinação de elétrons por passagem de corrente elétrica ou excitação por fóton em vacâncias dentro do material. A luminescência com excitação proveniente por corrente elétrica é a base de funcionamento de todos os LEDs [94][95]. A excitação por exposição a uma corrente elétrica é atribuída a Henry Joseph Round que em 1907 ele verificou a emissão de luz amarelo-esverdeada em um cristal de carbeto de silício (SiC) com tensão elétrica aplicada por um contato metálico [95].

Os LEDs são materiais semicondutores e caracterizam-se por possuírem um pequeno *band Gap* de energia entre a banda de valência e a banda de condução. Os elétrons vão da banda de valência para a banda de condução quando recebem energia suficiente saltando pelo *band Gap*. Como cada elemento possui um nível específico de energia de *band Gap*, conseqüentemente, necessitam de diferentes níveis de energia para que um elétron possa saltar para a banda de condução [96]. Todo semicondutor apresenta uma junção p-n quando dopado. A junção p-n mais comum é composta por Si (Silício) dopado com P (Fósforo) e/ou N (Nitrogênio) como ilustrado na Figura 8, mas qualquer material que apresente uma vacância ocasionada pela dopagem apresenta uma junção p-n respectivamente.

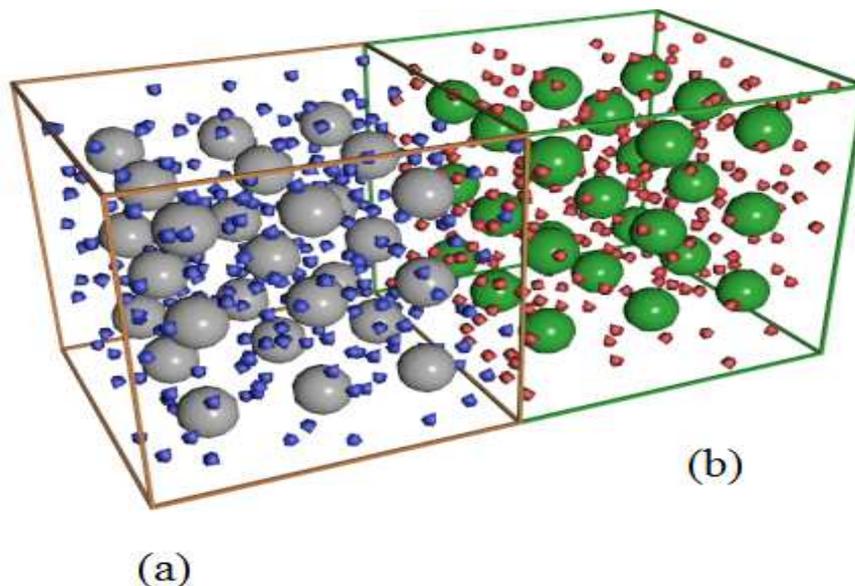


Figura 8: Modelo de junção p-n entre Silício (a) e Nitrogênio (b) [100].

A dopagem gera uma região de fronteira conhecida como região de depleção. Quando uma junção semicondutora é polarizada diretamente, o campo elétrico gerado em seu interior entrega energia suficiente para que ocorra a condução de corrente elétrica que só pode acontecer em uma direção como ilustrado na figura 9 [95][96]:

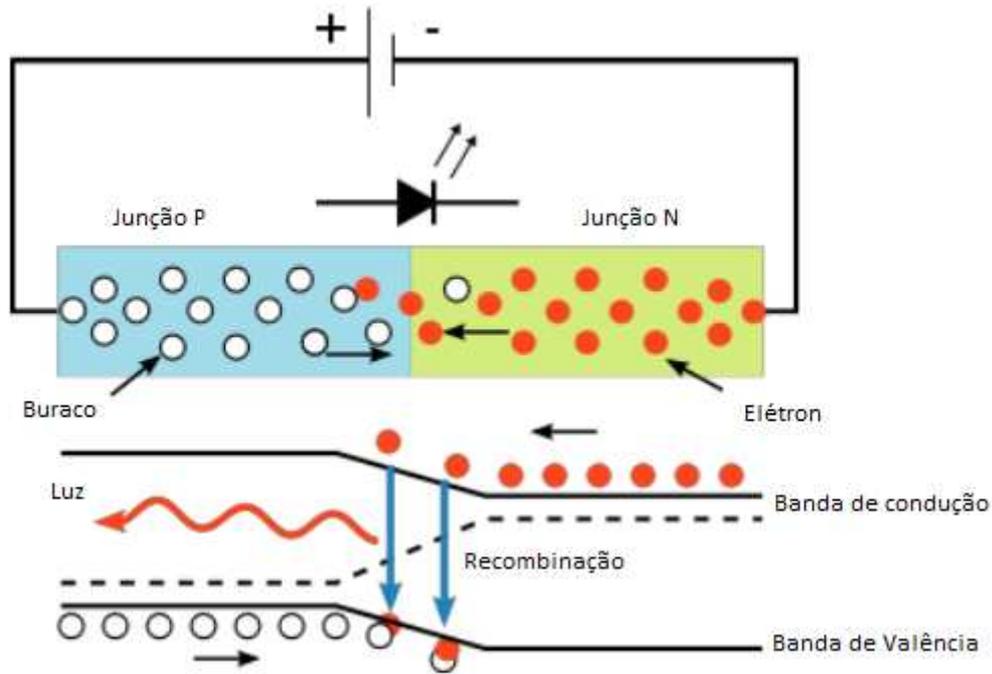


Figura 9: Modelo esquemático de funcionamento de um LED [95].

De acordo com a energia do *Gap* dos elementos da junção p-n o LED ocorre a emissão de um comprimento. Os materiais de *Gap* direto, utilizados na fabricação de LEDs, têm energia associada a diversos comprimentos de onda. A adição de dopantes para alterar as propriedades da rede cristalina, permite a fabricação de diodos emissores de luz das mais variadas cores variando desde o ultravioleta ao infravermelho, cobrindo assim boa parte do espectro. Maiores níveis de energia de band *Gap* implicam em menores comprimentos de onda, devido ao princípio de quantização da energia fundamental e sua relação com o comprimento de onda do fóton, conforme mostrado na equação da energia de Planck.

$$E_g = h \frac{c}{\lambda}$$

**Equação 1**

em que  $E_g$  é a energia do *Gap*,  $h$  é a constante de Plank,  $c$  é a velocidade da luz e  $\lambda$  comprimento de onda da radiação.

A relação entre energia entre comprimentos de onda com as cores e energias dos fótons emitidos, dentro e nos limites do espectro visível está ilustrado na tabela 1.

<b>Cor</b>	<b>Comprimento de onda (<math>\lambda</math>)</b>
<b>Ultravioleta</b>	< 390 nm
<b>Violeta</b>	390-455 nm
<b>Azul</b>	455-490 nm
<b>Ciano</b>	490-515 nm
<b>Verde</b>	515-570 nm
<b>Amarelo</b>	570-600 nm
<b>Laranja</b>	600-625 nm
<b>Vermelho</b>	625-720 nm
<b>Infravermelho</b>	> 720 nm

Tabela 1: Cores e comprimentos de onda [97].

## 2.5 – Titanato de Cálcio e Cobre

O titanato de cálcio e cobre  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) apresenta estrutura semelhante ao mineral *perovskita* (Fórmula geral  $\text{ABO}_3$ ), na qual os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  compartilham o sítio A e o titânio ( $\text{Ti}^{4+}$ ) ocupa o sítio B, coordenado com átomos de oxigênio como mostrado na Figura 10. Este material é cúbico de corpo e face centrado CCTO. Algumas dessas estruturas derivadas ocorrem por sobreposição de um corpo centrado e outros por uma inclinação acentuada do titânio centrado em um octaedro [1, 19]. Até o momento nenhuma transição de fase estrutural foi relatada no intervalo desde  $-238\text{ }^\circ\text{C}$  a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  [3-4]. Apesar de estudos estruturais com o CCTO serem feitos desde os anos 1970, investigações acerca de suas propriedades físicas se iniciaram recentemente.

As propriedades luminescentes começam a aparecer à medida que substituímos o metal do sítio B, causando uma desorganização estrutural do titanato possibilitando novas transições eletrônicas.

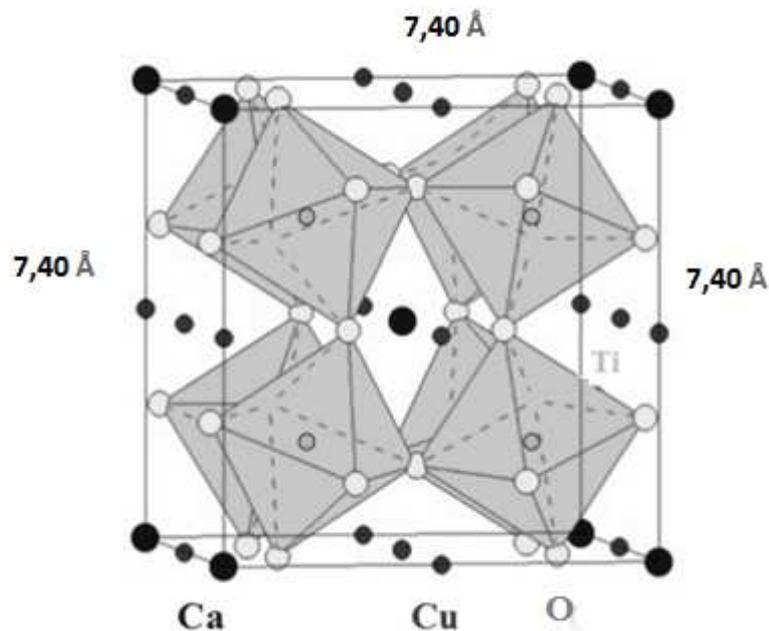


Figura 10: Modelo estrutural do mineral *perovskita* com seus sítios e tamanho médio das arestas do cubo [24].

Em função das propriedades luminescentes, o CCTO tem sido preparado através de processamento cerâmico convencional utilizando o método de síntese no estado sólido, variando o intervalo de temperatura de calcinação (1000 a 1100 °C) e o tempo entre as calcinações (até 48 h) [9]. Este método demanda um trabalho custoso, tempos de reação relativamente longos, altas temperaturas de calcinação e de outros tratamentos térmicos intermediários, além de vários casos reportados na literatura da formação de subprodutos e fases secundárias, mesmo sendo utilizadas moagens mais intensas e tratamentos térmicos em menores intervalos de temperatura [7,10, 22]. Além disso, a microestrutura e as propriedades do CCTO são fortemente dependentes das condições de processamento. Dessa forma, outros métodos de síntese vêm sendo procurados e testados nos últimos anos. Dentre eles podemos citar a rota do oxalato precursor, o método do complexo polimerizado, a rota de sol-gel convencional, a coprecipitação de oxalato e a síntese de citrato assistida por gel. P. Jha et. al. [17] foram os únicos a sintetizarem o CCTO através da rota dos precursores poliméricos, entretanto utilizaram longos tempos de calcinação (até 40 h) com moagens intermediárias e sintetizaram as cerâmicas a 1000 °C por 20 h [ 11-14; 16, 17] . Estudos recentes têm reportado a obtenção de corpos cerâmicos densos, por meio da técnica de sinterização a laser [18]. Neste método, um laser de CO<sub>2</sub> é utilizado como fonte de aquecimento e de acordo com os autores, suas principais vantagens são: a rapidez no processamento; a possibilidade de

utilização de elevadas taxas de aquecimento e resfriamento; a não utilização de cadinhos, diminuindo assim as chances de contaminação; e a possibilidade de sinterização de materiais com alto ponto de fusão.

Portanto, neste trabalho, descrevemos a síntese do CCTO pelo método dos precursores poliméricos (Pechini [25]) dopado com doador de elétrons ( $\text{Nb}^{5+}$ ) e um acceptor de elétrons ( $\text{Al}^{3+}$ ), na qual haverá a formação de um polímero no qual estão incorporados os cátions metálicos distribuídos homogeneamente. Este método consiste na formação de um quelato entre um ácido carboxílico (comumente o ácido cítrico) e o cátion metálico, com a adição de um poliálcool (etilenoglicol) para formação de um poliéster resultante da reação de esterificação entre um ácido carboxílico e o poliálcool [5].

## 2.6 – Dopagem de materiais com doadores e aceptores de elétrons

Em química de materiais quando falamos que dopamos o material com um doador de elétrons, subentende que estamos trocando o metal formador de rede por outro com o número de oxidação (nox) maior, e de forma inversa, menor nox para os aceptores de elétrons tendo este mesmo conceito para os aceptores de elétrons. Neste trabalho foi trocado o Titânio, que apresenta o nox  $\text{Ti}^{4+}$  pelo Nióbio  $\text{Nb}^{5+}$  e pelo Alumínio que apresenta nox  $\text{Al}^{3+}$ [23].

Uma notação diferente empregada química dos materiais é o fato de uma espécie ser doadora de elétrons e outra acceptora. Normalmente associamos doação de elétrons, a eletropositividade presente em metais, e acepção de elétrons a eletronegatividade, presente principalmente nos halogênio. Em química das materiais uma espécie doadora é aquela que o número de oxidação é superior a espécie que será substituída, como o Nióbio  $\text{Nb}^{5+}$  que tem o número de oxidação superior ao titânio  $\text{Ti}^{4+}$ , já a espécie acceptora é aquela que apresenta número de oxidação inferior a espécie que será substituída, como o Alumínio  $\text{Al}^{3+}$  que tem o número de oxidação inferior ao titânio  $\text{Ti}^{4+}$ .

Um sólido apresenta uma rede cristalina que quando dopado com alguma impureza, como metais de transição, acabam por induzir distorções na rede e a estrutura dos níveis eletrônicos do cristal é alterada afetando as características ópticas tanto da matriz, quanto do íon inserido na rede cristalina [21] [22]. Propriedades luminescentes de um íon livre são caracterizadas por fortes linhas de absorção e emissão espectral, com comprimentos de onda determinados por níveis de energia eletrônicos discretos. Quando este íon é utilizado para dopar um sólido cristalino, suas propriedades ópticas sofrem a influência do campo cristalino daquela rede. Se a influência não for suficientemente forte, a absorção e a emissão

permanecem com características discretas, mas sofrem leves deslocamentos em suas frequências de transmissão. Entretanto, se há interações fortes, as frequências de transmissão são bastante diferentes daquelas de íons isolados e os espectros de emissão sofrem alargamentos [22].

A literatura reporta a dopagem de diferentes materiais com intuito de aperfeiçoar ou descobrir novas propriedades como a dopagem em filmes finos de  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  com  $\text{SrTiO}_3$  afim de verificar o comportamento ferroelétrico deste material para aplicação em dispositivos eletrônicos, dopagem de  $\text{BaTiO}_3$  com vapor de  $\text{B}_2\text{O}_3$  feito para verificar os efeitos dessa dopagem sobre a estrutura cristalina e propriedades dielétricas para aplicação em super capacitores [98, 99]. Apesar de bem difundida e aplicada a técnica de dopagem em diferentes materiais como niobatos e titanatos como reportado anteriormente, não existe relatos da dopagem do CCTO com doadores e aceptores de elétrons.

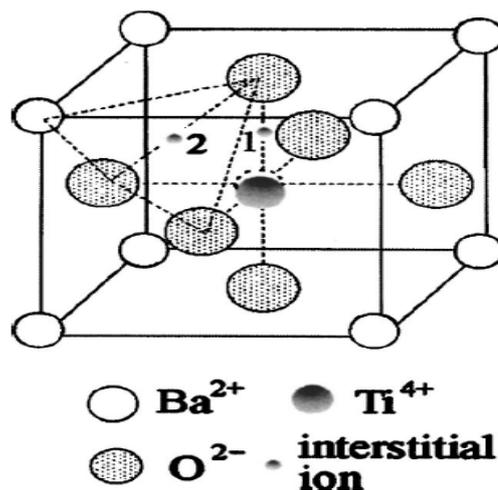


Figura 11: Estrutura cristalina do  $\text{BaTiO}_3$  mostrando possíveis locais de boro intersticial nas posições 1 e 2 [99].

## 2.7 – Nióbio

Em 1801 o químico Charles Hatchett descreveu em análise de um minério, pela primeira vez, a existência desse metal até então chamado de Colúmbio em homenagem a Cristóvão Colombo. Com o passar do tempo recebeu um novo nome que também foi adotado pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (“*International Union on Pure and Applied Chemistry – IUPAC*”) em 1950 e que predomina na maior parte do mundo até hoje, Nióbio. Apesar de Colúmbio ser utilizado em alguns países [89]. O Nióbio até 1950 era

considerado um subproduto do tântalo, mas na década de 50 geólogos em mapeamentos de solos, descobriram reservas de Nióbio na forma de óxido, chamado também de Pirocloro [90].

Em 1892 o geólogo Eugenio Hussak enquanto viajava pelo Goiás, na região de Catalão, descobriu a primeira reserva de Nióbio no Brasil, porém só em 1953 em Araxá, Minas Gerais, que o geólogo Djalma Guimarães descobriu jazidas de Nióbio em grandes concentrações que começaram a ser exploradas por volta de 1960. Por ser uma área restrita, a exploração de Nióbio é processada somente por poucas empresas: a Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM) em Araxá, Minas Gerais, e a Mineração Catalão de Goiás Ltda., em Goiás [89]. Apesar de ocorrer à presença de Nióbio em poucas áreas no Brasil, o mesmo é o maior produtor mundial, seguido pelo Canadá e Austrália, e respondendo por 98% da demanda mundial.

### 2.7.1 – Aplicações e Propriedades do Nióbio

O Nióbio apresenta propriedades semelhantes ao tântalo, e geralmente são encontrados juntos na maioria das rochas e minerais presentes na natureza. O Nióbio é muito utilizado na fabricação de aços, indústria aeroespacial, bocais de foguetes, produção de diamantes sintéticos, plataformas marítimas, indústria farmacêutica dentre uma série de utilidades na qual é preciso resistência e pureza do material. As propriedades físico química são ilustradas na Tabela 2:

<b>Número atômico</b>	41
<b>Peso atômico (g/mol)</b>	92,91
<b>Volume atômico (cm<sup>3</sup>/g.átomo)</b>	1,47
<b>Densidade a 20°C (g/cm<sup>3</sup>)</b>	8,55
<b>Estrutura Cristalina</b>	CCC
<b>Parâmetro de rede a 20°C (Å)</b>	3,294
<b>Ponto de fusão (°C, F)</b>	2468
<b>Ponto de Ebulição (°C)</b>	5127
<b>Calor específico a 15°C (J.g<sup>-1</sup>.°C<sup>-1</sup>)</b>	0,268
<b>Condutividade térmica a 0°C (J.com<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>°C)</b>	0,523

Tabela 2: Propriedades físico química mais relevantes requeridas na aplicação do Nióbio [89].

Visto suas propriedades físicas e química o Nióbio vem sendo amplamente utilizado como um dopante em diferentes tipos de matérias, como o Joel Stryhalski em 2015 na sua tese de doutorado obteve filmes de óxido de titânio dopados com Nióbio obtidos através de pulverização catódica, utilizando o sistema *Triodo Magnetron Sputtering* variando as proporções de [Nb/Ti] e depositados sob diferentes polarizações do substrato. Observou uma redução do *Gap* óptico, alcançando valores próximo de 2eV além de verificar que os filmes de Nb:Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiveram um aumento de até 60% de transmitância quando aplicado em condutores de eletricidade. Efeitos ocasionados pela dopagem com o doador de elétrons Nióbio [102].

## 2.8 – Alumínio

O Alumínio juntamente com a Sílica está presente em grandes quantidades por todas as partes do globo terrestre e em todas as fases da evolução humana. Não se tem relatos precisos com datas, mas estipulam que antes de Cristo já era utilizado o óxido de Alumínio na fabricação de potes e recipientes.

O Alumínio é encontrado na natureza combinado em um complexo com outros metais e recebe o nome de Bauxita, que é processado para se obter diferentes formas de Alumínio em um processo nomeado de Bayer, em homenagem a Karl Joseph Bayer.

### 2.8.1 – Aplicações e Propriedades do Alumínio

A principal aplicação do Alumínio se da na manufatura de produtos químicos, particularmente de zeólitas e de sulfato de Alumínio na qual não se deseja à presença de ferro. Outros usos importantes são as produções de fluoreto de Alumínio, nitrato de Alumínio, poli (cloreto de Alumínio), poli (sulfatossilicato de Alumínio), aluminato de sódio, catalisadores e pigmentos a base de titânio.

<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,70
<b>Temperatura de fusão (°C)</b>	660
<b>Módulo de elasticidade (MPa)</b>	70000
<b>Coefficiente de dilatação térmica (L/°C);</b>	23.10-6

<b>Condutibilidade térmica a 25°C (Cal/cm/°C)</b>	0,53
<b>Condutibilidade elétrica (%IACS)</b>	61

Tabela 3: Propriedades físico química mais relevantes requeridas na aplicação do Alumínio [88].

As aplicações do Alumínio como dopante foi descrita por Neilo Marcos trindade em 2015 na sua tese de Doutorado apresentando um estudo das propriedades ópticas de filmes finos de ZnO puro e de ZnO dopado com Al, sintetizados pelo métodos dos precursores poliméricos e depositados de acordo com a técnica *Triodo Magnetron Sputtering*. Verificou a melhora da cristalinidade do material com a dopagem de Al, valores de transmitância óptica acima de 70% na faixa do visível do espectro (400 a 700 nm) e correlacionados com o espectro de refletância, possibilitou obter o *Gap* óptico na ordem de 3,5 - 3,6 eV, que estão acima dos valores esperados para o ZnO intrínseco de 3,3 eV. Efeitos explicados pelo fato do Alumínio ser um acceptor de elétrons [103].

## 2.9 – Termogravimetria (TGA) e Análise térmica diferencial (DTA)

As variações de propriedades físicas e/ou químicas de uma substância ou de seus produtos de reação, em função da temperatura ou tempo, pode ser mensurado como a análise térmica enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

A análise térmica diferencial (DTA do inglês *Differential Thermal Analysis*), monitora a diferença de temperatura entre a amostra a ser analisada e um material de referência termicamente inerte (no intervalo de temperatura estudado), por meio de aquecimento ou resfriamento linear. A diferença de temperatura entre a amostra e a referência (que ocorrerá sempre que a amostra passar por um processo exotérmico ou endotérmico) é a grandeza analisada e fornecerá informações sobre as reações envolvidas.

Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando com uma temperatura maior que a referência, correspondendo a um pico na curva de DTA. Entretanto, se a reação for endotérmica, a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência, o que corresponde a um vale na curva de DTA. Geralmente, transições de fase, desidratações, reações de redução e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos,

enquanto que cristalização, oxidação e outras reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos [27].

Por outro lado, em um ensaio de termogravimetria (TGA) a massa da amostra é monitorada continuamente em função do aumento linear da temperatura. Uma curva de massa ou porcentagem em massa em função da temperatura é chamada de Curva de decomposição térmica. O ensaio termogravimétrico é importante para avaliarmos a estabilidade térmica e os processos de decomposição térmica de materiais, em condições variadas, para examinarmos a cinética de processos físico-químicos que ocorrem na amostra [58].

Os ensaios foram realizados na UNIFEI/Itabira na resina precursora do CCTO puro e dopados com doador de elétrons Nióbio e acceptor de elétrons Alumínio, após secagem a 100°C por 24h por meio de medidas simultâneas de TGA/DTA em um sistema SDT 2960 da TA Instruments, da temperatura ambiente até 1200°C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min., em atmosfera de ar sintético ( $O_2/N_2 = 1/4$ ), e utilizando a platina como material de referência.

## 2.10 – Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios X em pó é um método refinado de ensaio não destrutivo para a determinação de características físicas e químicas dos materiais. Uma técnica bem difundida e amplamente utilizada em todos os campos da ciência e tecnologia, e suas aplicações varia desde simples análises de fases formadas até a quantificação das mesmas. Com esta técnica obtemos informações sobre a célula unitária, textura cristalográfica e análises mais complexa como o tamanho dos cristalitos.

O termo “pó” como é usado na difração em pó, não estritamente corresponde ao sentido usual do significado da palavra na linguagem comum. Na difração em pó a amostra pode ser uma “substancia solida dividida em partículas muito pequenas”, mas também pode ser um bloco sólido, por exemplo, um metal, algum tipo de cerâmica, polímeros, cristais, vidros ou ate mesmo filmes [28]. A razão para isto é que as definições de parâmetros mais importantes para definir o conceito de um pó para uma experiência de difração são os números e os tamanhos dos cristalitos individuais que formam. Se o número é suficientemente grande, há sempre cristalitos suficientes em qualquer orientação para obterem-se padrões de difração reproduzíveis. Para se obter uma boa medição e com alta precisão no que diz respeito a intensidade dos raios difratados, o tamanho do grão deve ser uniforme e pequeno isto e, aproximadamente 10 µm ou menos, alem disso, vai depender também das características

físicas, assim como absorção, rugosidade, características geométricas da difração, entre outros.

A Difração dos raios X incididos sobre a amostra surge como resultado da interação entre os raios X e os elétrons dos átomos, dependendo do arranjo atômico. Como resultado dessa interação, existirão interferências construtivas ou destrutivas. As construtivas quando a diferença de caminho entre dois raios difratados diferem por um número inteiro de comprimentos de onda. Esta condição é seletiva e descrita pela equação de Bragg comumente chamada lei de Bragg.

$$\text{Lei de Bragg: } 2d_H \text{ Sen}\theta_H = n\lambda$$

**Equação 2**

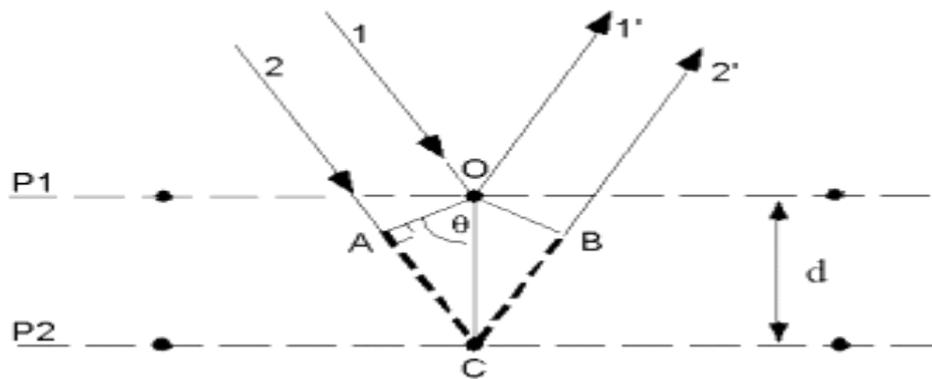


Figura 12: Modelo esquemático dos planos para aplicação da equação da lei de Bragg [87].

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d_H$  o espaçamento entre átomos,  $\theta$  o ângulo de Bragg, que é a metade do ângulo incidente e o refletido. O sub índice  $H$  descreve os índices de Miller para cada família de planos. Existem três fontes de radiação importantes para a difração: Os raios X, Síncrotron e de Nêutrons. As leis de difração, ou seja, as interferências dos feixes difratados servem igualmente para todos os tipos de radiações. A difração de elétrons também é um bom candidato para resolver aspectos estruturais, mais ela é limitada ao espalhamento coerente e elástico, porém os raios X são mais fáceis de serem obtidos e utilizados em laboratório. Por outro lado a radiação síncrotron precisa de um feixe grande de partículas carregadas, fortemente aceleradas num campo elétrico e desviado em campo magnético, emitindo além de outros tipos de radiações eletromagnéticas um espectro contínuo de raios X o qual são 10<sup>13</sup> vezes mais intenso e brilhante que a de tubos tradicionais de raios X [28]. Vale salientar, que o uso da radiação Síncrotron está mais direcionada ao estudo da cinética de reações ou quando as amostras são expostas a condições extremas.

Os ensaios nos pós calcinados na faixa de 300°C a 900°C foram realizados no laboratório LIEC que se encontra na UFSCar, em um difratômetro Rigaku, modelo DMax2500PC. O equipamento operou sob as condições de 40 kV e 15 mA e a radiação utilizada para as medidas é a de cobre-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). A taxa de varredura empregada para as rotinas rápidas é 0,02° no intervalo de  $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ .

## **2.11 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)**

De acordo com Nakamoto (1986) [74] a espectroscopia no infravermelho é uma técnica utilizada para a análise e caracterização das unidades estruturais dos compostos e se baseia nas frequências vibracionais de cada grupo presente no composto. As bandas formadas no espectro ocorrem devido à absorção da radiação infravermelha, sendo que cada grupo absorve uma frequência selecionada desta radiação. A radiação absorvida corresponde às frequências vibracionais abrangidas pelo estiramento e deformação do ângulo de ligação pela maioria dos íons poliatômicos.

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier será utilizada para identificar as unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas e para verificar a presença de matéria orgânica nos sistemas, assim como as espécies químicas presentes. O espectro vibracional de um sólido é determinado principalmente pelas forças das ligações cátion oxigênio e pelas interações vibracionais entre grupos coordenados, que determinam as propriedades simétricas das bandas vibracionais ou atribuem às frequências observadas para vibrações de átomos definidos ou grupos de átomos. As amostras de CCTO foram preparadas misturando 1 mg de cada amostra na forma de pó com 100 mg de brometo de potássio (KBr, substância opticamente transparente à comprimentos de onda situados na região do infravermelho), homogeneizadas com ajuda de um pistilo e almofariz e posteriormente prensadas em um molde na forma de pastilhas.

Os ensaios nos pós calcinados na faixa de 300°C a 900°C foram realizados na UNIFEI/Itabira em um espectrômetro modelo WQF-510A (Rayleigh) obtendo a transmitância. Os espectros foram medidos na região de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$  com 64 varreduras usando uma resolução de  $1 \text{ cm}^{-1}$ , sendo todas em temperatura ambiente nas pastilhas de KBr contendo as amostras de CCTO.

## 2.12 – Espectroscopia RAMAN

Trata-se de uma técnica de caracterização na qual uma fonte monocromática de luz a qual, ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente. No primeiro caso, o espalhamento é chamado de elástico e não é de interesse, mas no segundo (espalhamento inelástico) é possível obter muitas informações importantes sobre a composição química do objeto a partir dessa diferença de energia. Na prática, um feixe de radiação laser (monocromática, portanto) de baixa potência é usado para iluminar pequenas áreas do objeto de interesse e ao incidir sobre a área definida, é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, isto é, com frequência (ou comprimento de onda) diferente da incidente ( $E=h\nu$  ou  $E = h.c.\lambda^{-1}$ ). Esse fenômeno foi observado experimentalmente em 1928 por Chandrasekhara Venkata Raman, na Índia e, por esse motivo, foi chamado de efeito Raman [75].

Os ensaios nos pós calcinados na faixa de 500°C a 900°C foram realizados no LIEC/UFSCar em um espectrômetro iHR550 (Horiba Jobin-Yvon, Japão) acoplado a um detector de CCD e um laser de íons de argônio (Melles Griot, USA) com comprimento de onda de 514,5 nm e com potência máxima de 200 mW compreendendo a região de 100 a 800  $\text{cm}^{-1}$ .

## 2.13 – Espectroscopias de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Visível)

Segundo Tauc e Wod (1979) [80], os semicondutores são caracterizados por apresentarem um *Gap* de energia ( $E_g$ ) entre suas bandas de valência (BV) e de condução (BC) [8]. A espectroscopia de absorção na região do UV-Visível pode ser utilizada para a determinação do valor deste *Gap*, sendo que o espectro de absorção de sólidos amorfos difere do espectro dos sólidos cristalinos pela ocorrência de uma calda, próxima a valores de menor energia. Os materiais cristalinos podem também apresentar esta calda se houver subníveis de energia dentro do valor do *band Gap* do material. Materiais com esta característica óptica podem apresentar propriedades especiais, pois com menor valor de energia de transição BV/BC pode ocorrer fotoluminescência, eletroluminescência e fotocondutividade.

Os ensaios nos pós calcinados na faixa de 300°C a 900°C foram realizados no LIEC/UFSCar no equipamento Varian, modelo Cary 5G, com um comprimento de onda na

faixa de 200 a 800 nm e programado para o modo de reflectância difusa. Um porta-amostra específico foi empregado para as medidas dos pós. O óxido de magnésio (MgO) foi adotado como o material de referência.

### 2.13.1 – Cálculo da energia de band Gap ( $E_{gap}$ )

O valor da energia de *band Gap* é obtido pela extrapolação da região linear da curva de acordo com o método de Kubelka e Tauc [80, 81]. Na região de alta energia da curva de absorção, a energia do *Gap* ótico é relacionada à absorbância de acordo com a Equação 2.

$$h\nu\alpha \propto 2 (h\nu - E_g^{opt})^{1/2}$$

**Equação 3**

onde:

$\alpha$  é a absorbância,

$h$  a constante de Planck,

$\nu$  a frequência,

$E_g^{opt}$  o *Gap* ótico da banda (“*Gap*” de Tauc).

## 2.14 - Microscopia Eletrônica de Transmissão com difração de elétrons (TEM)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão permite avaliar o grau de cristalinidade dos pós obtidos assim como planos cristalográficos. O tamanho de grão, a porosidade residual e a presença de fases indesejáveis também são possíveis de identificar pela análise da superfície do filme. Utilizando a técnica de difração de elétrons de área selecionada pode-se determinar o grau de cristalinidade e a formação de possíveis fases precipitadas ou segregadas nas interfaces e/ou nos pontos triplos. Pela análise da seção transversal pode-se observar a possível formação de fases indesejadas que se difundem para a interface filme-substrato e impedem que as cargas tenham mobilidade suficiente para reversão. Outra importante ferramenta é a difração de elétrons a qual pode ser realizada em áreas selecionadas para determinar a cristalinidade das fases detectadas e a microdifração para o estudo de precipitados com tamanhos inferiores a 0,1  $\mu\text{m}$ . [79]

Os ensaios nos pós calcinados a 500°C foram realizadas no LIEC/UFSCar em um microscópio eletrônico de transmissão (TEM) foi feita em um microscópio FEI - TECNAI 200 kV G2F20 - (STEM, EELS, EDX, HAADF, BF-DF).

## **2.15 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Análises morfológica e estrutural de superfícies foram feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Técnica análoga à microscopia óptica, apesar de apresentar fontes diferentes de radiação, mas que ambas são utilizadas para produzir a “iluminação” requerida. Microscópios ópticos são diferentes por utilizar um feixe de luz visível, ao passo que os microscópios eletrônicos utilizam um feixe acelerado de elétrons, seguindo o princípio de emissão termoiônica. Os elétrons na forma de um feixe passam por um sistema de lentes magnéticas (condensadoras e objetivas), cuja finalidade é colimar o feixe numa determinada região da amostra a ser analisada. Ao atingir a superfície da amostra, os elétrons do feixe sofrerão interação produzindo uma série de radiações (elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, etc.), que quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição química, informações cristalográficas, etc.). No MEV, os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários (elétrons ejetados de átomos da amostra, devido a’ interações inelásticas dos elétrons energéticos do feixe primário com elétrons pouco energéticos da banda de condução nos metais ou de valência nos semicondutores e isolantes) e os retroespalhados (elétrons que resultam de uma sequência de colisões elásticas e inelásticas, nas quais a mudança de direção é suficiente para ejetá-los da amostra) [101].

Os ensaios nos pós calcinados a 600°C e 800°C foram realizados LIEC/UFSCar em um Microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FE-SEM), modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha), dispersando as amostras em uma lamínula de sílica em um meio de etanol.

## **2.16 - Espectroscopias de Fotoluminescência (FL)**

A fotoluminescência é a emissão de radiação eletromagnética (fótons) de um material, após este ter sido submetido a uma excitação luminosa. A frequência do fóton emitido pela amostra esta intimamente relacionada com o material que a compõe, pois é resultante de uma transição eletrônica.

A excitação do sistema é um pré-requisito para a emissão de luminescência. Assim, um material excitado apresenta elétrons ocupando um nível de energia elevado, acima das condições de equilíbrio. Como os elétrons excitados estão em uma posição instável, eles podem fazer uma transição para um nível de energia mais baixa a fim de alcançarem o equilíbrio. Desta forma, toda ou parte da diferença de energia entre os níveis pode ser emitidas na forma de radiação eletromagnética [76].

Os ensaios nos pós calcinados na faixa de 300°C a 900°C foram realizados em um equipamento com laser de Kr<sup>+</sup> Innova 200 da Coherent na linha de 350,7 nm com potência de saída de aproximadamente 500mW, sendo que a potência que atinge a amostra fica em torno de 14 mW após passagem do feixe por diversos componentes ópticos (1 prisma, 4 espelhos, 2 lentes, chopper 138Hz e uma iris. A aquisição de dados foi feita utilizando um PC com interface para comandar o motor de passo do monocromador e receber sinal do Lock-in SR530 da Stanford Research Systems. O monocromador é da Thermo Jarrell Ash de 27 cm com torre de 3 grades de difração e o detector para a região visível é uma fotomultiplicadora (PMT) modelo R955 da Hamamatsu operando 500V filtro passa alta L37, em participação com o Prof. Dr. Maximo Siu Li do Instituto de Física da Universidade de São Paulo em São Carlos (IFSC).

## **Capítulo 3 – Procedimentos experimentais**

### **3.1 – O método de Pechini**

A síntese do titanato de cálcio e cobre (CCTO) foi realizada pelo método dos percussores poliméricos, patenteado por Mggio Pechini em 1967 como ilustrado na figura 12. Em sua patente, Pechini demonstra a preparação de materiais a partir de uma resina polimérica, na qual os cátions metálicos estão incorporados e distribuídos homogeneamente.

Número da publicação	US3330697 A
Tipo de publicação	Concessão
Data de publicação	11 jul. 1967
Data de depósito	26 ago. 1963
Data da prioridade ?	26 ago. 1963
Também publicado como	DE1217836B
Inventores	Pechini Maggio P
Cessionário original	Sprague Electric Co
Exportar citação	BiBTeX, EndNote, RefMan
Citações de patente (3), Citada por (137), Classificações (34)	
Links externos: USPTO, Cessão do USPTO, Espacenet	

Figura 13: Ficha catalográfica da patente do método de Pechini.[25]

O método dos precursores poliméricos consiste na reação inicial entre um centro catiônico metálico e ácido cítrico, proporcionando a formação de um quelato entre um ácido carboxílico (comumente o ácido cítrico) e o cátion metálico. Após a etapa de quelatação, que tem seu melhor rendimento quando o meio reacional se encontra em temperaturas próximas 80°C e sob agitação constante, vem a etapa de polimerização que ocorre mediante a adição de um agente polimerizante, um poliálcool (etilenoglicol), permitindo a formação de um éster como ilustrado na figura 14.[26]

Neste método os metais que acabam formando a espécie cerâmica são adicionados solubilizados em soluções, a medida que o processo de polimerização ocorre, o metais ficam adsorvidos na estrutura do polímero, garantindo uma homogeneidade e estequiometria como ilustrado na figura 13.

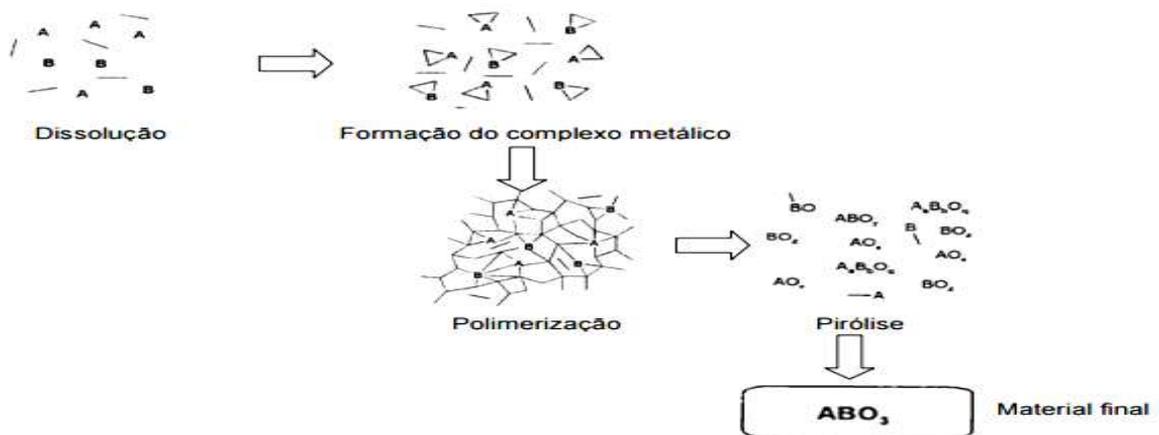


Figura 14: Modelo de como os cátions metálicos ficam adsorvidos na resina polimérica.

A escolha desse método deve-se ao fato dele ter sido utilizado com sucesso na obtenção de pós de diversos óxidos policatiônicos. Além de proporcionar um bom controle da estequiometria, obtenção de pós nanométricos, obtenção de materiais em temperaturas inferiores aos métodos convencionais, como por exemplo, método da reação de estado sólido e ao seu baixo custo de implantação, não necessitando de condições especiais [26].

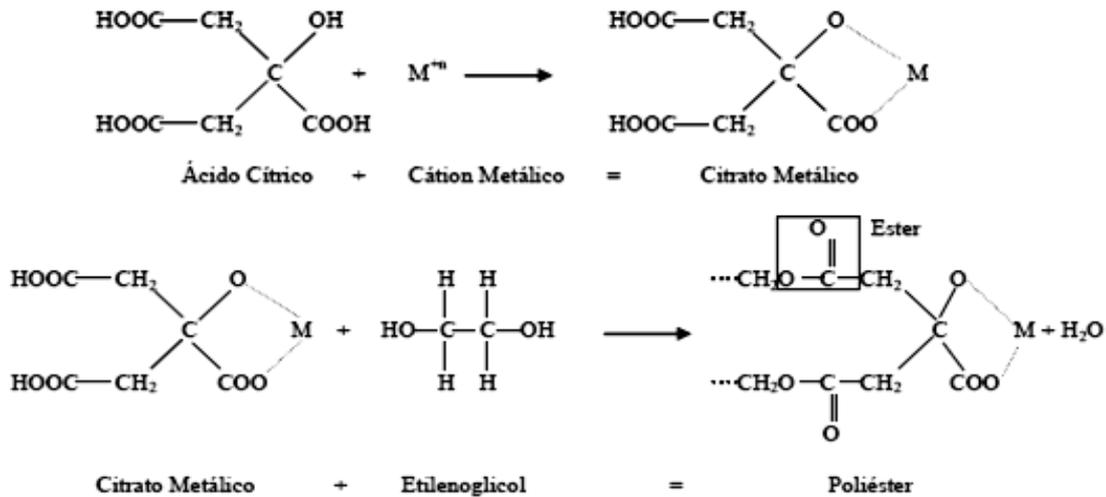


Figura 15: Modelo das reações químicas básicas do método de pechini [26].

Neste trabalho a síntese de CCTO pelo método de Pechini se deu inicialmente com a preparação das soluções precursoras. Partindo de reagentes adquirido pelo laboratório onde os experimentos foram realizados (LIMAv), fez inicialmente a quantificação por técnicas espectroscópicas de cada reagente afim de confirmar o certificado de análise fornecido pela empresa da qual foi adquirido. Após caracterização espectroscópica, todos os reagentes precursores como Isopropóxido de titânio, carbonato de cálcio, nitrato de alumínio, nitrato de nióbio e nitrato de cobre foram misturados com ácido cítrico e posteriormente etileno glicol seguindo a razão de molar de 1 mol de metal, 4 mols ácido cítrico e 16 mols de etilenoglicol. A razão molar de 1:4:16 já foi estabelecida como sendo a de melhor rendimento no processo de quelatação e polimerização quando os cátions metálicos são adicionados ao ácido cítrico e etilenoglicol respectivamente.

Na Tabela 6 estão indicados os reagentes químicos utilizados nesta pesquisa, com suas respectivas características.

Reagentes	Fórmula Química
Isopropóxido de titânio	Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>
Nitrato de cobre Nonahidratado	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·9H <sub>2</sub> O
Etilenoglicol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
Carbonato de Cálcio	CaCO <sub>3</sub>
Ácido Cítrico	H <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>
Nitrato de Alumínio	Al(OH) <sub>3</sub>
Citrato de Nióbio	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>7</sub> Nb
Citrato de Alumínio	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>7</sub> Al

Tabela 4: Nome, fórmula química e pureza dos reagentes utilizados.

### 3.2 - Preparação da solução estoque de titânio

A solução estoque de titânio foi preparada por intermédio do método de precursores poliméricos.

O isopropóxido de titânio foi adicionado, sob agitação, ao etilenoglicol pré-aquecido. Foi obtida uma solução homogênea cuja temperatura foi elevada. Em seguida, o ácido cítrico foi adicionado aos poucos. Foi verificada a formação de precipitado branco de citrato de titânio. A agitação e o aquecimento foram mantidos até a completa dissolução do precipitado.

### 3.3 - Preparação da solução estoque de cobre.

O nitrato de cobre nonahidratado foi adicionado, sob agitação, ao etilenoglicol pré-aquecido. Foi obtida uma solução homogênea, cuja temperatura foi elevada. e em seguida, acrescentou-se ácido cítrico aos poucos. Ocorreu a precipitação do citrato de cobre que foi dissolvido ao ser mantido sob agitação e aquecimento. A solução resultante apresentou-se límpida e estável e foi estocada.

### **3.4 -Preparação da solução estoque de Nióbio.**

O complexo niobio-ácido cítrico obedece à estequiometria de 1:4:16 (molar), portanto partimos do óxido de nióbio. Este foi disperso em ácido fluorídrico diluído formando uma solução leitosa, passando por decantação, seguida de sucessivas lavagens com água destilada para eliminar o fluoreto. A solução resultante foi então basificada formando um precipitado de hidróxido de nióbio, dissolvido na presença de ácido cítrico e etilenoglicol sob agitação constante, até total dissolução e obtenção final da solução estoque.

### **3.5 - Preparação da solução estoque de Alumínio.**

A relação molar usada para metal: ácido cítrico: etileno glicol foi de 1:4:16. Considerando que o sal de alumínio utilizado foi o citrato, cuja estequiometria é de 1:1, foi pesado 1 mol de citrato de alumínio, 4 moles de ácido cítrico e 16 moles de etileno glicol. O ácido cítrico foi adicionado ao etileno glicol já aquecido, sob agitação. Após completa dissolução, foi adicionado o citrato de alumínio e mantidas as condições por 2 horas. A solução resultante com aspecto límpido e transparente, foi então estocada em frasco plástico, protegido de luz.

### **3.6 - Padronização das soluções estoques**

Depois de preparadas, as soluções estoques de titânio, cobre e nióbio e alumínio foram padronizadas com o objetivo de obter a concentração exata de cada uma delas e garantir a estequiometria desejada das soluções precursoras de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$  e  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$  com  $x=0,025; 0,050; 0,075; 0,100$ .

Para a padronização partiu-se de uma massa conhecida de solução estoque que foi colocada em um cadinho de platina pré-tarado. As soluções de titânio, cobre nióbio e alumínio foram calcinadas a  $800^\circ\text{C}$  por 2 h para obtenção do  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os

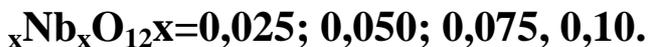
resíduos do óxido foram pesados a fim de calcularmos a concentração de metal por grama de solução. As padronizações foram realizadas em triplicata.

### **3.7 - Preparação das soluções precursoras de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ .**

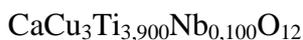
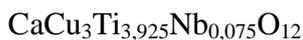
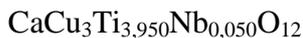
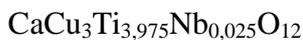
A solução precursora de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  foi preparada a partir da solução estoque de Ti e Cu padronizada. A quantidades pré-determinada do carbonato de cálcio foi primeiramente dissolvidas por meio da adição de ácido cítrico e adicionada à solução de titânio e cobre, de modo a obedecer as estequiometrias citadas a seguir:



### **3.8 - Preparação das soluções precursoras de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4$ .**



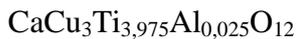
Foram preparadas soluções precursoras de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  a partir da solução estoque de Ti, Cu e Nb padronizada. Quantidades pré-determinadas dos carbonatos de cálcio foi primeiramente dissolvidas por meio da adição de ácido cítrico e adicionada à solução de titânio e cobre, de modo a obedecer as estequiometrias citadas a seguir:



### 3.9 - Preparação das soluções precursoras de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4$ .

$\text{Al}_x\text{O}_{12}$   $x=0,025; 0,050; 0,075, 0,10$ .

Foram preparadas soluções precursoras de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  a partir da solução estoque de Ti, Cu e Al padronizada. Quantidades pré-determinadas dos carbonatos de cálcio foi primeiramente dissolvidas por meio da adição de ácido cítrico e adicionada à solução de titânio e cobre, de modo a obedecer as estequiometrias citadas a seguir:



### 3.10 - Preparação dos pós de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$   $x=0,025; 0,050; 0,075, 0,10$ . Pelo método dos Precursores Poliméricos.

As soluções precursores com a estequiometria  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$   $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$  ( $0,00 \leq x \leq 0,40$ ) foram mantidas sob aquecimento para volatilização parcial dos solventes. Assim, foram obtidas resinas poliméricas de alta viscosidade que, em seguida, foram submetidas à pré-aquecimento em forno mufla a  $300^\circ\text{C}$  por 2h.

A decomposição de grande parte da matéria orgânica foi feita em forno tipo mufla pela calcinação na temperatura de  $300^\circ\text{C}$  durante 2h. O produto formado foi um sólido poroso, facilmente desagregado em um almofariz que, posteriormente, foi recolocado em cadinho de alumina e calcinado entre  $300$  a  $800^\circ\text{C}$  por 2 h.

Após todas as soluções estarem prontas na razão molar estabelecida, foi realizado uma gravimetria afim de verificar a concentração de massa do metal em função do volume de solução. Tal procedimento foi realizado em cadinho de platina e em forno tubular convencional e em triplicata. Com os resultados obtidos, foi realizado uma média aritmética simples para obtenção da quantidade de metal por litro de solução.

Com os reagentes preparados e devidamente quantificado, os cálculos estequiométricos foram realizado seguindo as equações  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$  e  $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{O}_{12}$ . O valor de X nas equações foram de 2,5%, 5,0%, 7,5% e 10%. Com todas as soluções e cálculos prontos, iniciou-se a mistura das soluções seguindo uma ordem de caráter covalente dos metais. Com um rigoroso controle de temperatura, pH e agitação constante, na qual iniciou-se com a solução de cálcio, posteriormente titânio, em seguida cobre e por último os dopantes.

Após adição de todos os reagentes em um único meio reacional (Becker) sob constante agitação, controle de temperatura e pH, deixou-se a solução perder massa pela evaporação de água até obtenção de um polímero bem viscoso. A partir desse momento onde a agitação não se processava pelo agitador magnético iniciou-se o processo de pirólise, que começou na chapa aquecedora onde a reação de polimerização se processava, passando para um forno tubular convencional, sob atmosfera ambiente, por 2 horas com uma temperatura de 200°C deixou-se o polímero. Esse polímero viscoso deu lugar a uma espécie aerada denominada *puff*. Esse *puff* foi desaglomerado em almofariz de ágata, peneirado em peneira de alta gramatura (270 mesh) e em seguida calcinado em um forno tubular convencional por 2 horas em cadinhos de alumina em diferentes patamares de temperaturas como ilustrado nas tabelas 5 e 6.

X	% Molar do Dopante (X)			
Temperatura °C	2,5% Nb	5% Nb	7,5% Nb	10% Nb
	300°C	300°C	300°C	300°C
	350°C	350°C	350°C	350°C
	400°C	400°C	400°C	400°C
	450°C	450°C	450°C	450°C

	500°C	500°C	500°C	500°C
	550°C	550°C	550°C	550°C
	600°C	600°C	600°C	600°C
	650°C	650°C	650°C	650°C
	700°C	700°C	700°C	700°C
	750°C	750°C	750°C	750°C
	800°C	800°C	800°C	800°C
	850°C	850°C	850°C	850°C
	900°C	900°C	900°C	900°C

Tabela 5: Relação entre a dopagem com Nióbio e a temperatura de calcinação.

<b>X</b>	<b>% Molar do Dopante (X)</b>			
	2,5% Al	5,0% Al	7,5% Al	10,0% Al
<b>Temperatura °C</b>	300°C	300°C	300°C	300°C
	350°C	350°C	350°C	350°C
	400°C	400°C	400°C	400°C
	450°C	450°C	450°C	450°C
	500°C	500°C	500°C	500°C
	550°C	550°C	550°C	550°C
	600°C	600°C	600°C	600°C
	650°C	650°C	650°C	650°C
	700°C	700°C	700°C	700°C
	750°C	750°C	750°C	750°C
	800°C	800°C	800°C	800°C
	850°C	850°C	850°C	850°C
		900°C	900°C	900°C

Tabela 6: Relação entre a dopagem com Alumínio e a temperatura de calcinação.

## Capítulo 4 – Resultados e Discussões

### 4.1 – Síntese do CCTO

Seguindo o padrão de síntese do método Pechini, foi sintetizado o  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  puro e  $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$  e  $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{O}_{12}$  dopados com reagentes de pureza analítica.

Foram preparadas soluções de titânio e cobre de acordo com Pechini [25]. Para o cálcio solubilizou-se em ácido cítrico obtendo o citrato de cálcio. A adição dos reagentes seguiu uma ordem de covalência. Após adição de todos os reagentes mantendo agitação constante e deixada nessas condições até obtermos uma solução viscosa. O mesmo procedimento foi realizado para as amostras dopadas com Nióbio e Alumínio.

A solução foi mantida em aquecimento sob agitação constante até iniciar a carbonização. O material carbonizado foi levado a um forno comum e ficou por 2 horas em uma temperatura de 200°C até forma o *puff*, matéria carbonizada aerada. Esse *puff* foi desaglomerado em um almofariz de ágata e peneirado em uma peneira de 270 *mesh* (270 furos por  $\text{cm}^2$ ). Esse pó foi calcinado em uma cadinho de alumina em 13 patamares de temperaturas partindo de 300°C até 900°C variando de 50°C.

### 4.2 – Caracterização CCTO Puro e dopado

Após a pirólise do material polimérico em diferentes temperaturas e concentrações de dopantes, foram realizadas as caracterizações térmicas, espectroscópicas e microscópicas afim de relacionar os efeitos da dopagem e do tratamento térmico na propriedade fotoluminescente,

#### 4.2.1 - Termogravimetria (TGA) e Análise térmica diferencial (DTA)

Como mostrado no modelo da banda larga proposto pelos pesquisadores Elson Longo, José Arana Varela e colabores, a fotoluminescência esta relacionada com uma organização e desorganização estrutural. Para o CCTO sintetizado pelo método dos precursores polimerico, a organização estrutural, que inicia com a formação da estrutura cristalina, se da após a perda completa de toda a matéria orgânica proveniente dos precursores poliméricos. Na TGA/DTA é possível verificar em qual temperatura se inicia a formação de compostos termoestável e reações endotérmica e exotérmica.

As Figuras 16, 17, 18 e 19 ilustram a variação do comportamento na decomposição térmica do precursor de resina polimérica de pós CCTO analisados. A figuras 16 e 17 ilustram a curva de TGA das amotras dopadas com Nióbio e Alumínio respectivamente seguindo um

mesmo padrão de comportamento para os diferentes dopantes. Três regiões na figuras foram observadas: a primeira compreendida no intervalo entre 60°C – 250°C esta relacionada com evaporação de água. A segunda região, que compreende o intervalo entre 250°C e 520°C esta associada com a pirólise de componentes orgânicos proveniente do polímero, podendo-se inferir grande perda de massa. A terceira região compreende de 520°C até 900°C e mostra que não ocorreu nenhuma perda significativa de massa, indicando a possível formação de uma estrutura termoestável. As Figura 18 e 19 ilustram curva de DTA para as amostras dopadas com Nióbio e Alumínio respectivamente, onde pode ser visto procesos endotérmicos e exotérmico seguindo um mesmo padrão de comportamento para os diferentes dopantes.

As Figuras de DTA são divididas em 3 regiões: A primeira que engloba as temperaturas entre 100°C até 300°C, mostra um leve aumento de picos exotérmicos, provenientes do início da degradação da resina polimérica e formação de óxido de cobre (CuO). A segunda região compreendida entre 300°C e 520°C pode ser verificado um pico exotérmico atribuído principalmente a decomposição dos compostos orgânicos da resina polimérica e degradação de carbonatos. A terceira região que vai de 520 °C até proximo de 900°C apresenta picos endotérmicos atribuídos ao processo de fusão entre os cristais de CCTO, dando início a formação de fase líquida sem presença de matéria orgânica.

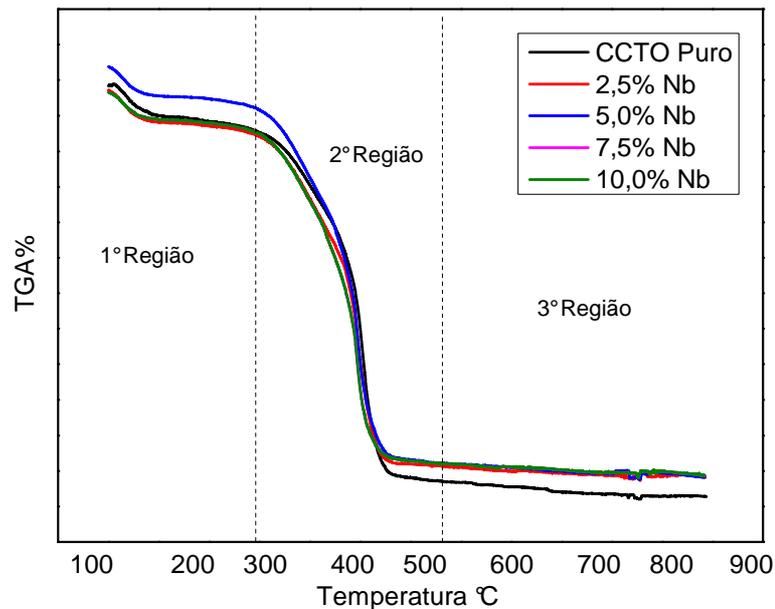


Figura 16: Curvas de TGA do precursor de resina polimérica de CCTO puro e com diferentes dopagens de Nióbio.

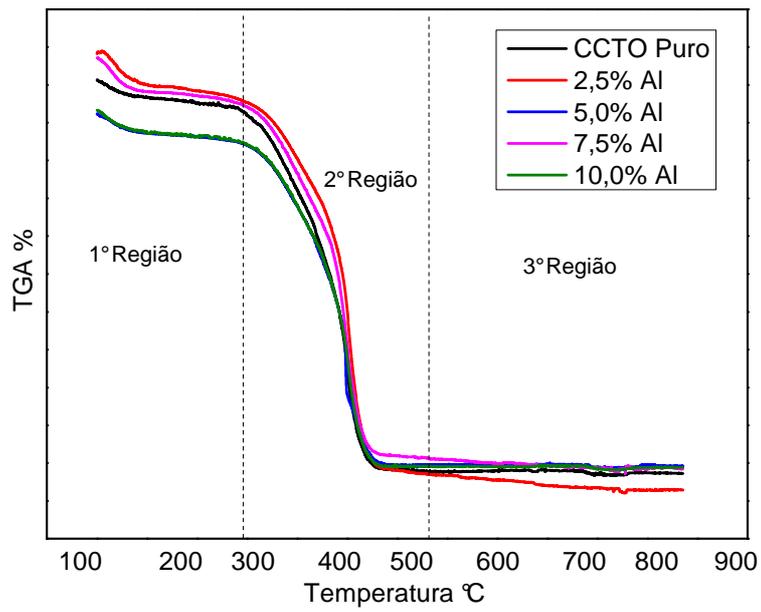


Figura 17: Curvas de TGA do precursor de resina polimérica de CCTO puro e com diferentes dopagens de Alumínio.

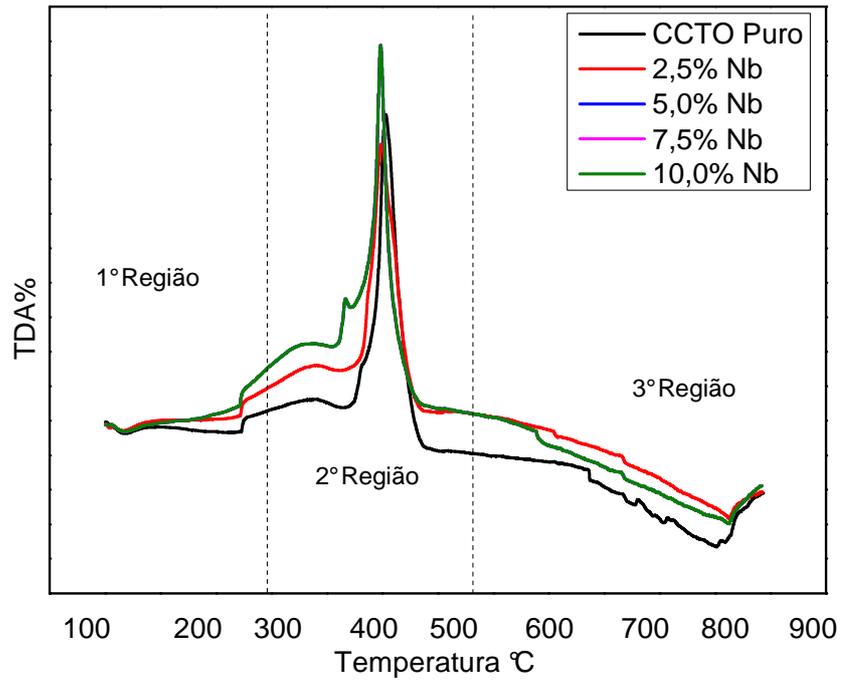


Figura 18: Curvas de DTA do precursor de resina polimérica de CCTO puro e com diferentes dopagens de Nióbio.

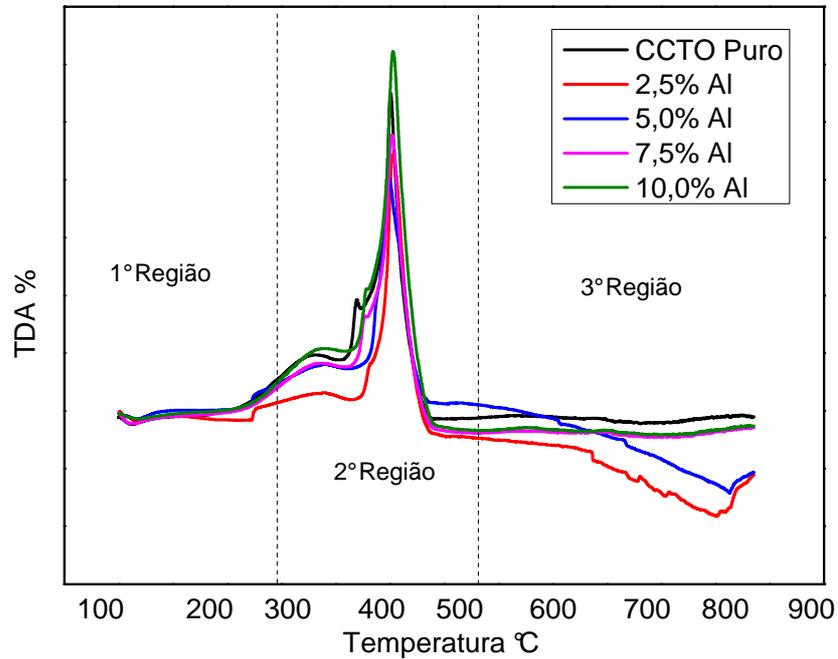
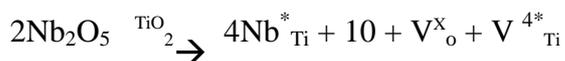


Figura 19: Curvas de DTA do precursor de resina polimérica de CCTO puro e com diferentes dopagens de Alumínio.

#### 4.2.2 - Difração de raio x (DRX)

Indícios da formação da fase cristalina, que se inicia após a perda de água e componentes orgânicos como ilustrado nas análises de TGA/DTA (figura 16, 17, 18 e 19), fica bem evidente na difração de raio x (DRX) que mostrar a formação e evolução dessas fases. As Figuras 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27 e 28 ilustram a evolução dos padrões de DRX de pós CCTO puros e dopados com Nióbio e Alumínio, calcinados de 300 a 900 °C no patamar de 2 horas, sob atmosfera ambiente. A Figura 20 ilustra a difração de raio x do CCTO puro, onde são observados picos característicos entre 30°, 40°, 50° e 60° relacionados a estrutura do CCTO juntamente com seus precursores. Na temperatura de calcinação, por volta de 900°C observa-se a presença de uma organização a longo alcance, coexistindo a segunda fase como CuO, TiO<sub>2</sub>, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e outras fases complexas não identificadas. As Figuras 21, 22, 23 e 24 ilustram a difração de raio x das amostras de CCTO dopado com Nióbio. Pode ser verificado que a medida que aumentamos a dopagem os picos de difração são deslocados para a direita, que está associado incorporação do Nióbio na matriz de CCTO (Equação 4) se comparado os picos do CCTO puro (Figura 20). Esse deslocamento fica mais evidente para o CCTO dopado com 10% de Nióbio (Figura 24). O mesmo comportamento de deslocamento dos picos é verificado para as amostras dopadas com Alumínio como ilustrado nas Figuras 25, 26, 27 e 28, indicando a entrada de dopante na rede cristalina (Equação 5). Após a análise de diferentes DRX atrelados ao CCTO, provenientes de diferentes métodos de síntese (Pechini, Sol-Gel, Mistura de Óxidos), pode ser afirmar que amostras tratadas termicamente a partir de 800°C apresentam o mesmo padrão de difração [71][72]. De forma geral para todas as amostras, a 800°C o CCTO é estruturalmente mais ordenado do que a baixas temperaturas, como 300 °C de acordo com valores de parâmetros obtido a partir da ficha cristalográfica JCPDS N°.75-2188.



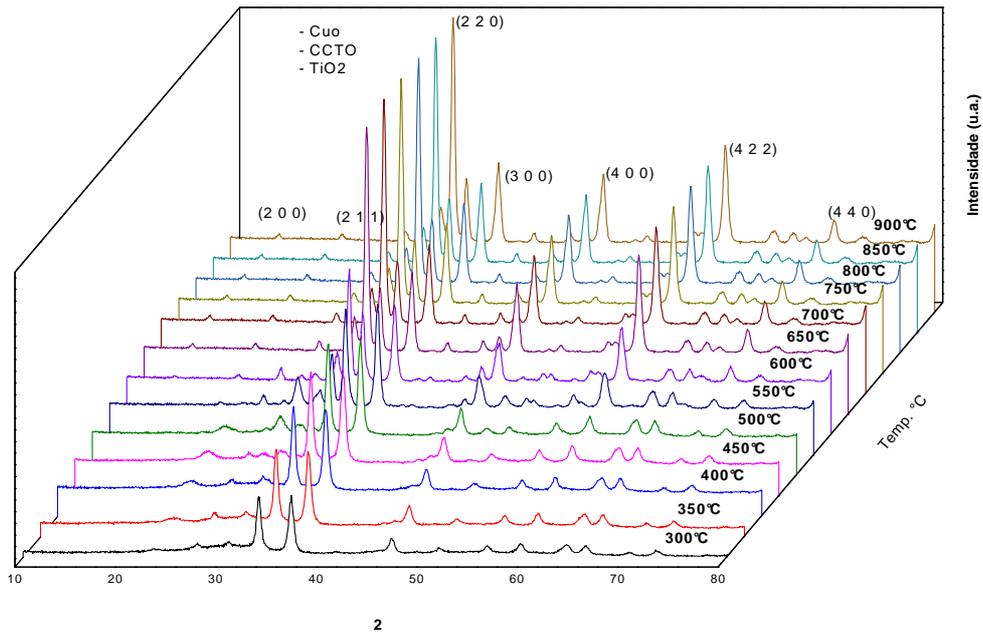


Figura 21: Padrões de difração de raio x das amostras de CCTO dopadas com 2,5% de Nióbio.

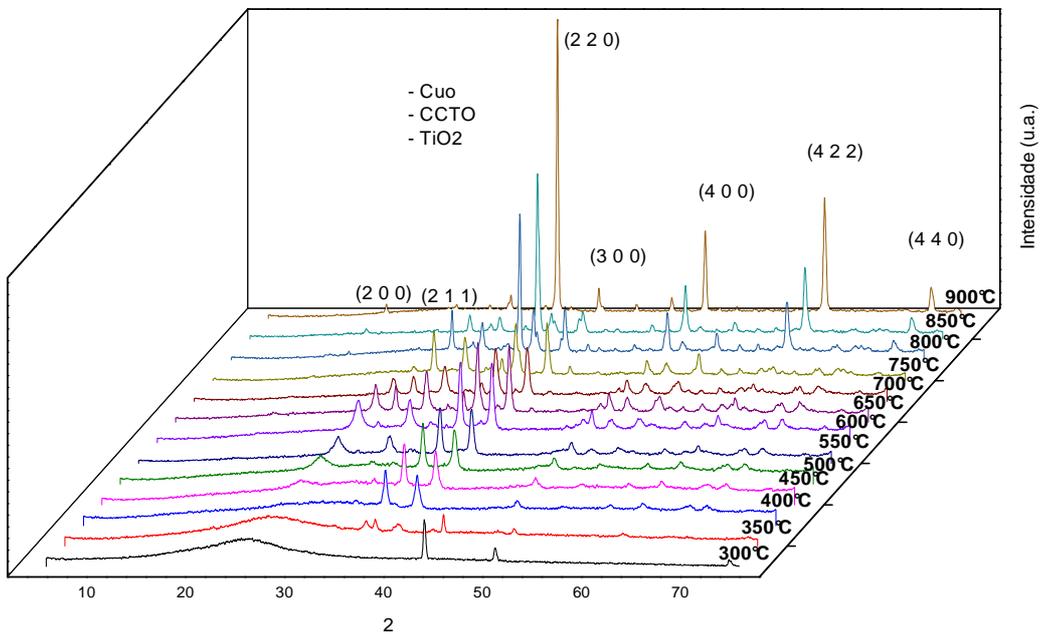


Figura 22: Padrões de difração de raio x das amostras de CCTO dopadas com 5,0% de Nióbio.

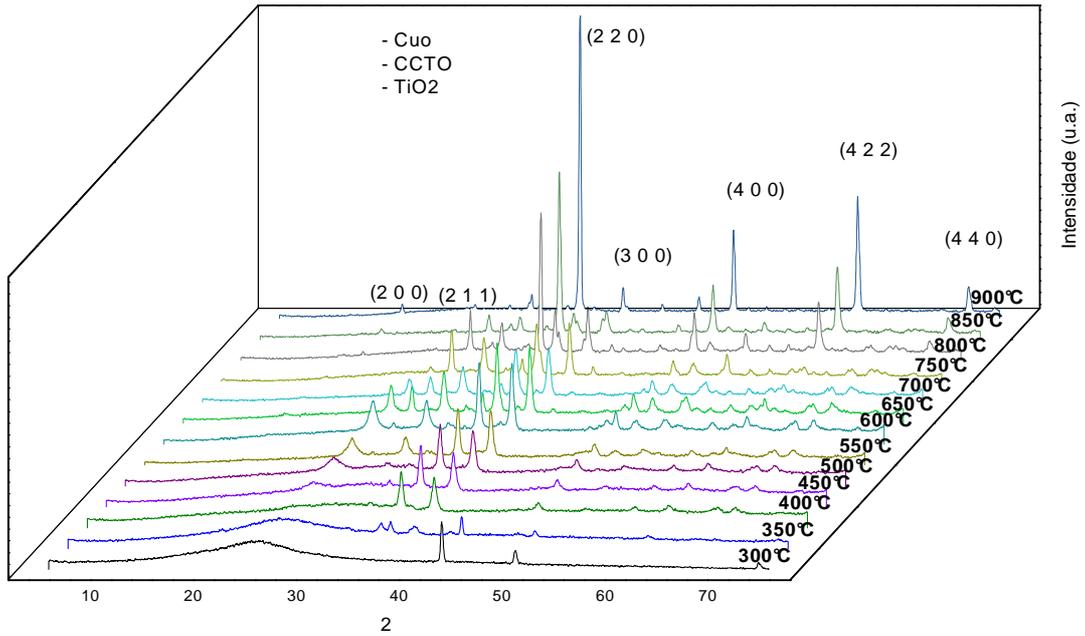


Figura 23: Padrões de difração de raio x das amostras de CCTO dopadas com 7,5% de Nióbio.

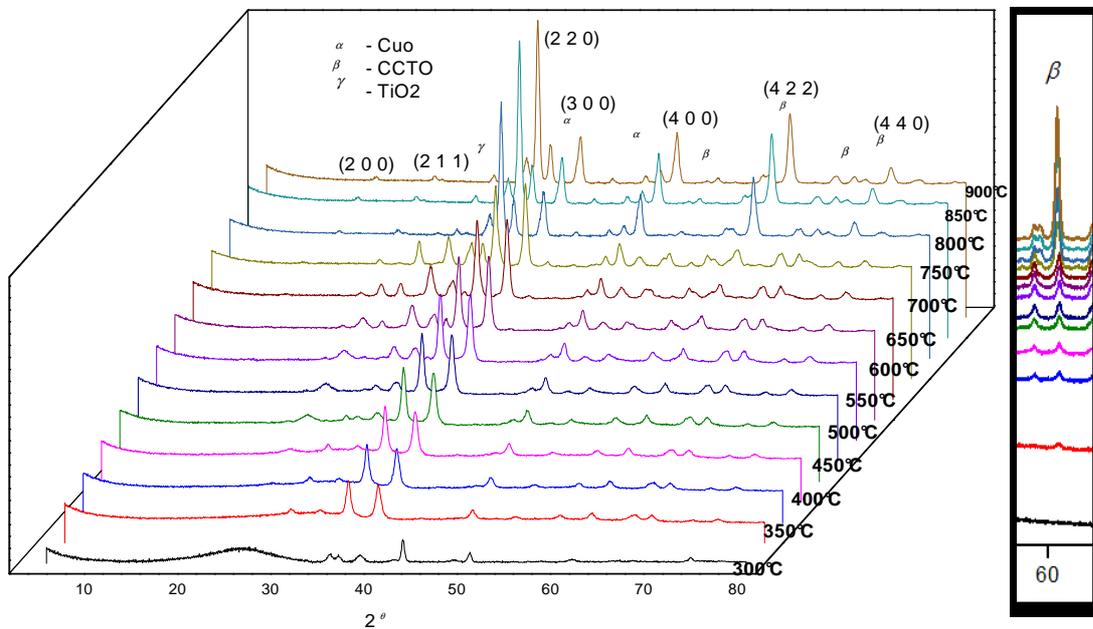


Figura 24: Padrões de difração de raio x das amostras de CCTO dopadas com 10,0% de Nióbio.

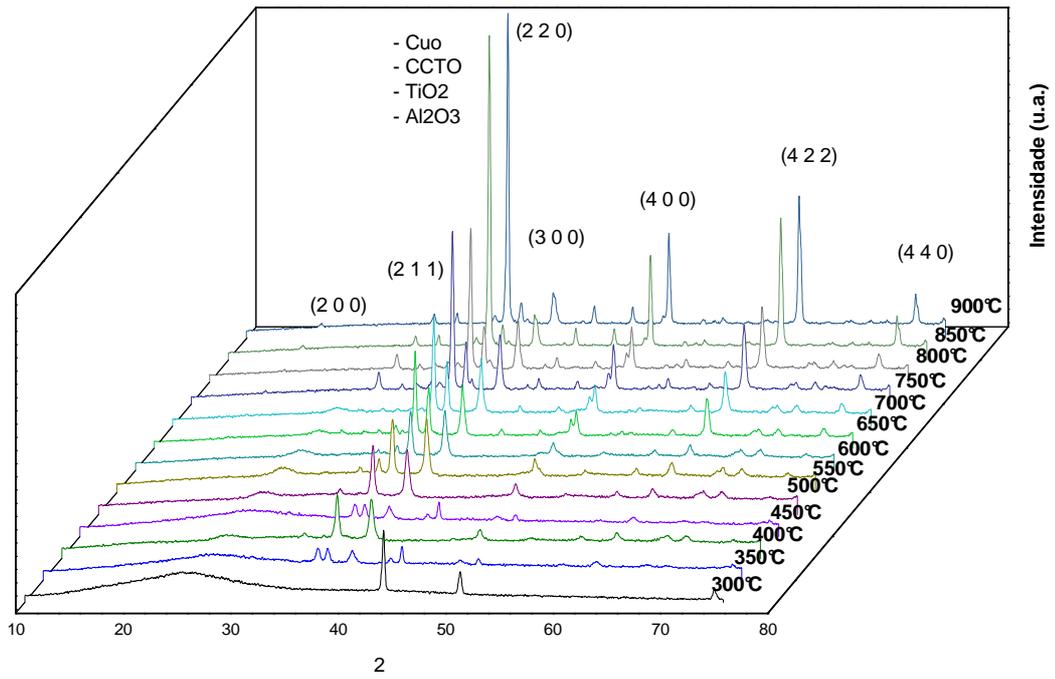


Figura 25: Padrões de difração de raio x das amostras de CCTO dopadas com 2,5% de Alumínio.

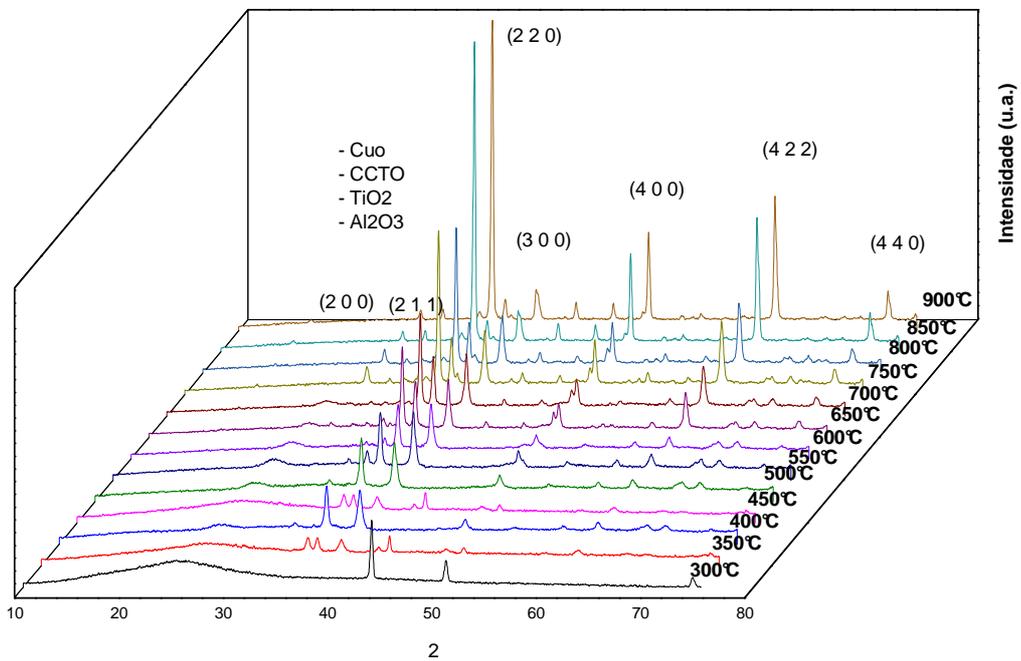


Figura 26: Padrões de difração de raio x das amostras de CCTO dopadas com 5,0% de Alumínio.

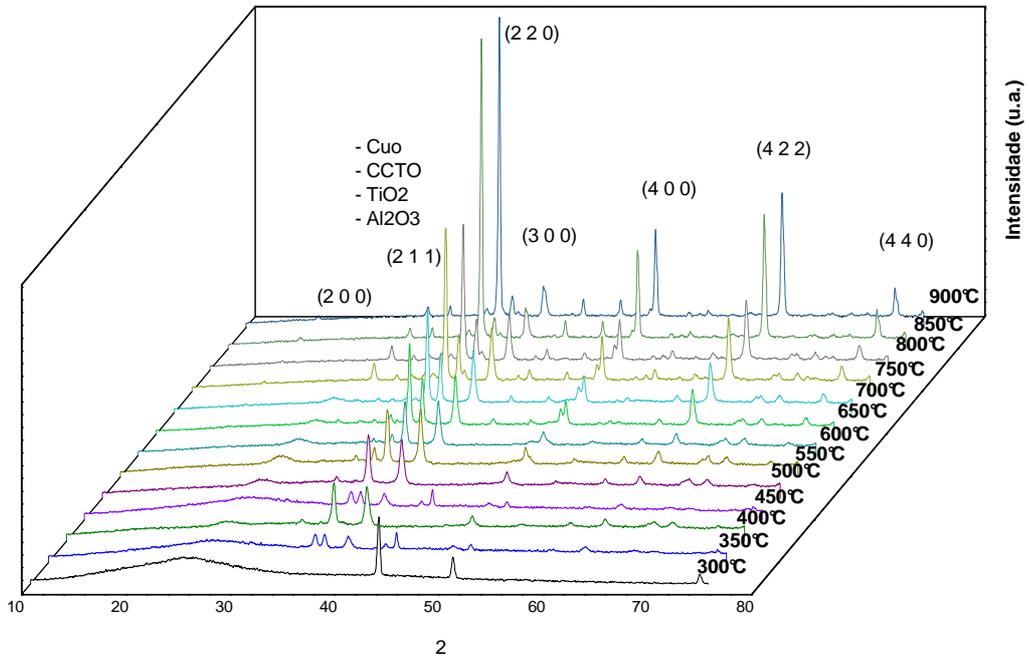


Figura 27: Padrões de difração de raio x das amostras de CCTO dopadas com 7,5% de Alumínio.

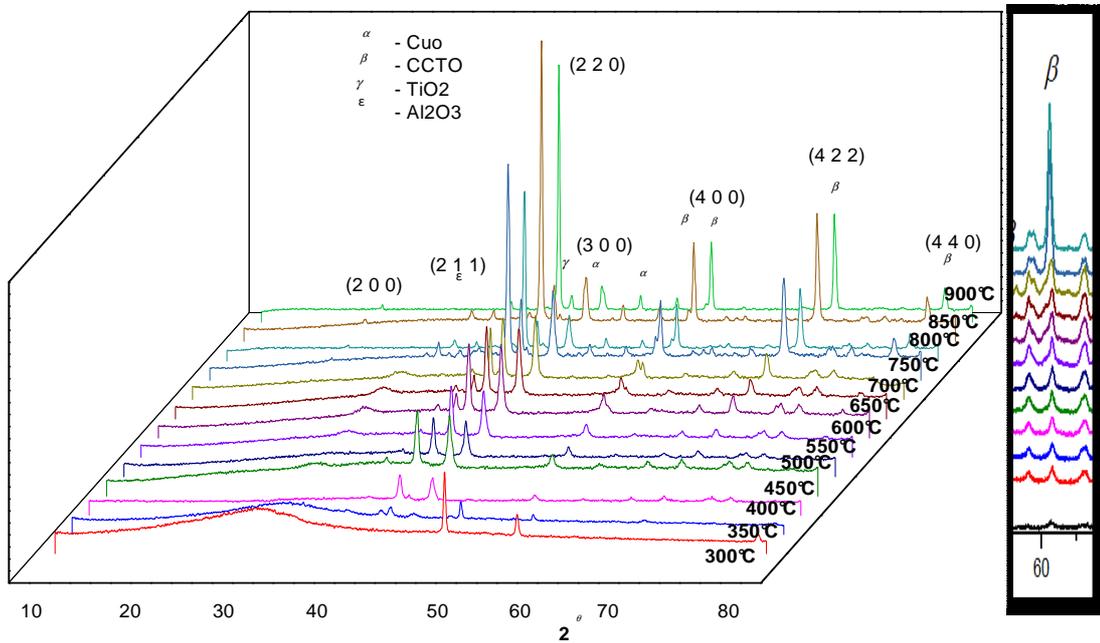


Figura 28: Padrões de difração de raio x das amostras de CCTO dopadas com 10,0% de Alumínio.



interações entre M-O. Em  $780\text{ cm}^{-1}$  observamos a banda que é atribuída a interação Ti-O visível em maior intensidade em amostras puras. A banda a  $2300\text{ cm}^{-1}$  atribuída  $\text{CO}_2$  e a banda  $3400\text{ cm}^{-1}$  que está atribuída a água absorvida pelo KBr (Brometo de potássio), que é a substância opticamente inativa a comprimentos de onda na região do infravermelho e estão presente em todas as amostras.

Interações entre M-O e informações sobre a geometria pode ser verificado pelas bandas na região próximo de  $635\text{ cm}^{-1}$  onde fornece informações da geometria piramidal  $\text{MO}_5$  e octaédrica  $\text{MO}_6$  possivelmente juntas em um cluster. Pós de CCTO puro e dopado calcinados a  $500^\circ\text{C}$  apresentam 2 bandas na região de  $756\text{ cm}^{-1}$  e  $790\text{ cm}^{-1}$  que convoluem para uma única banda em amostras calcinadas a temperaturas mais elevadas ( $900^\circ\text{C}$ ) na região de  $780\text{ cm}^{-1}$  podendo ser atribuído a uma organização da rede cristalina, indicando a formação da fase *perovskita*. Nas amostras dopadas com Nióbio e Alumínio, pode ser verificado nas Figuras 31, 32, 33 e 34 respectivamente que uma banda próximo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  fica mais intensa quando as concentração do dopante aumenta, indicando a entrada do dopante na matriz de CCTO.[19]

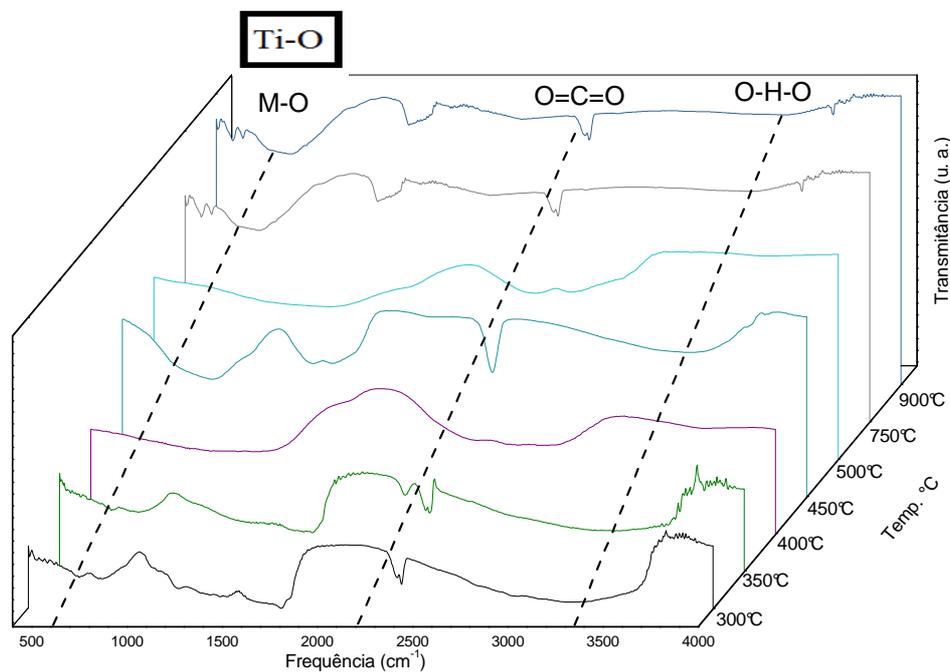


Figura 30: Padrões de FT-IR de pós de CCTO puro calcinados de  $300^\circ\text{C}$  a  $800^\circ\text{C}$  durante 2 horas, sob atmosfera ambiente.

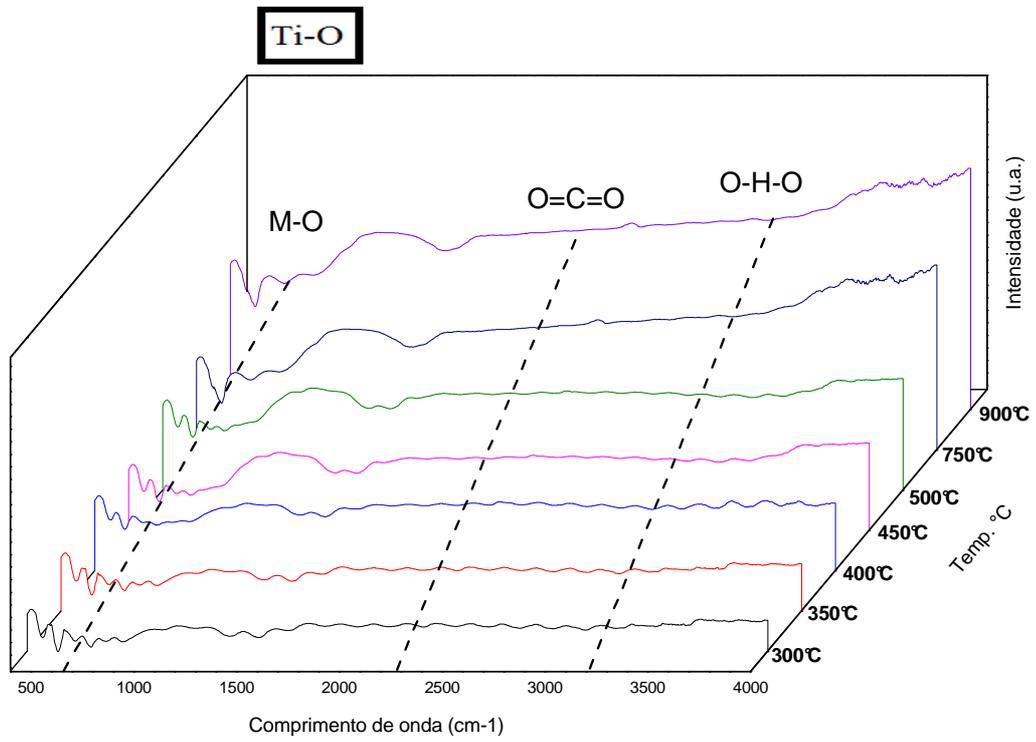


Figura 31: Padrões de FT-IR de pós de CCTO dopados com 2,5% de Nióbio calcinados de 300°C a 900°C durante 2 horas, sob atmosfera ambiente.

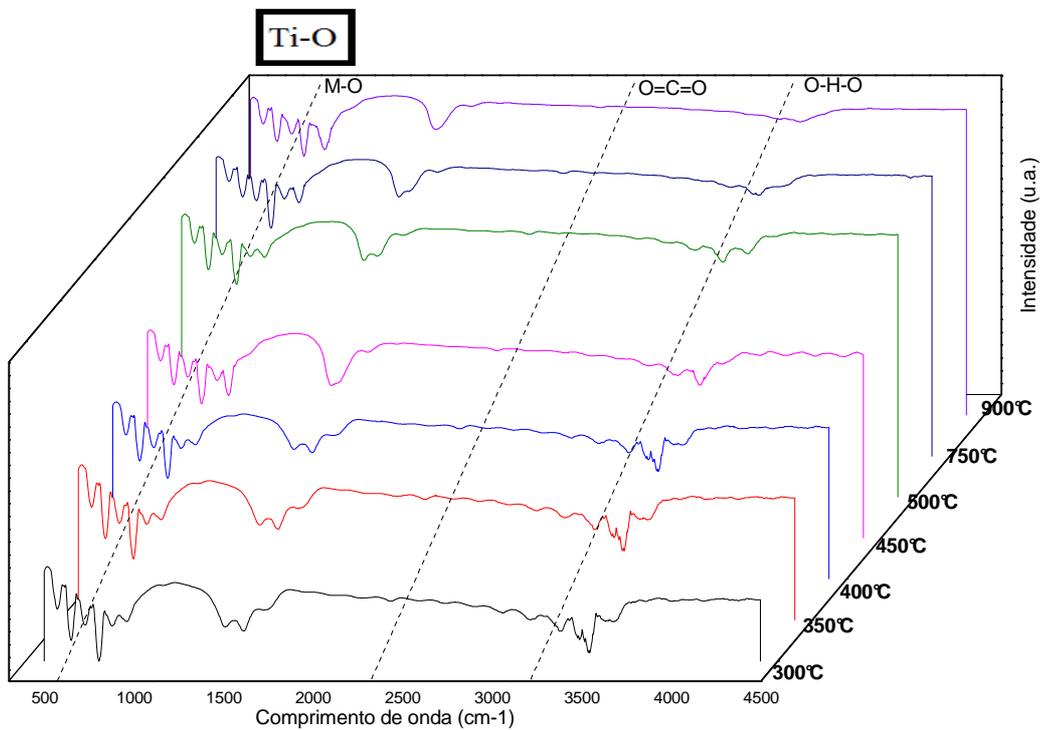


Figura 32: Padrões de FT-IR de pós de CCTO dopados com 10% de Nióbio calcinados de 300°C a 900°C durante 2 horas, sob atmosfera ambiente.

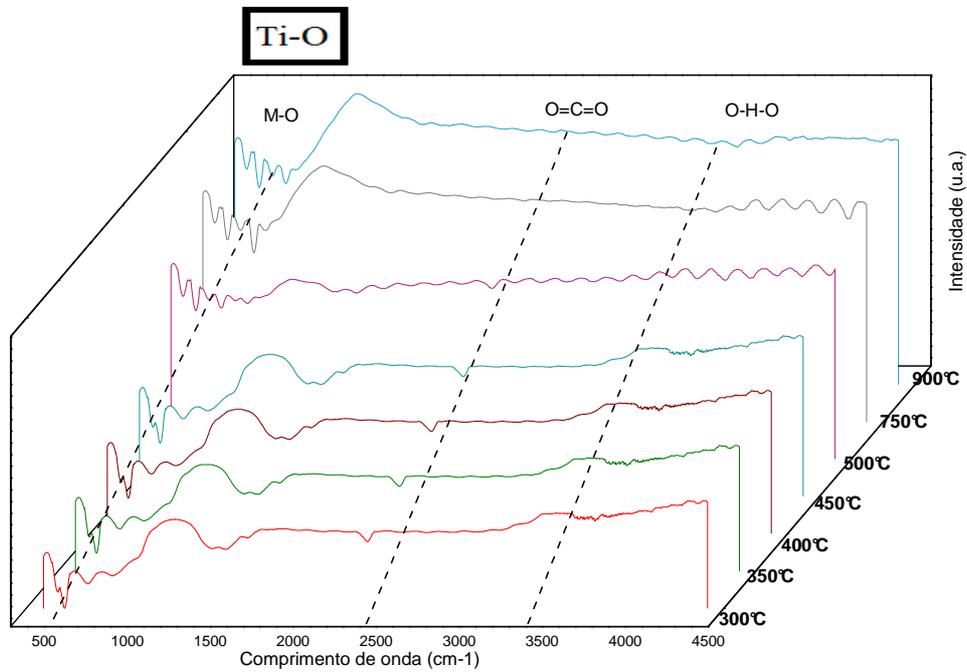


Figura 33: Padrões de FT-IR de pós de CCTO dopados com 2,5% de Alumínio calcinados de 300°C a 900°C durante 2 horas, sob atmosfera ambiente.

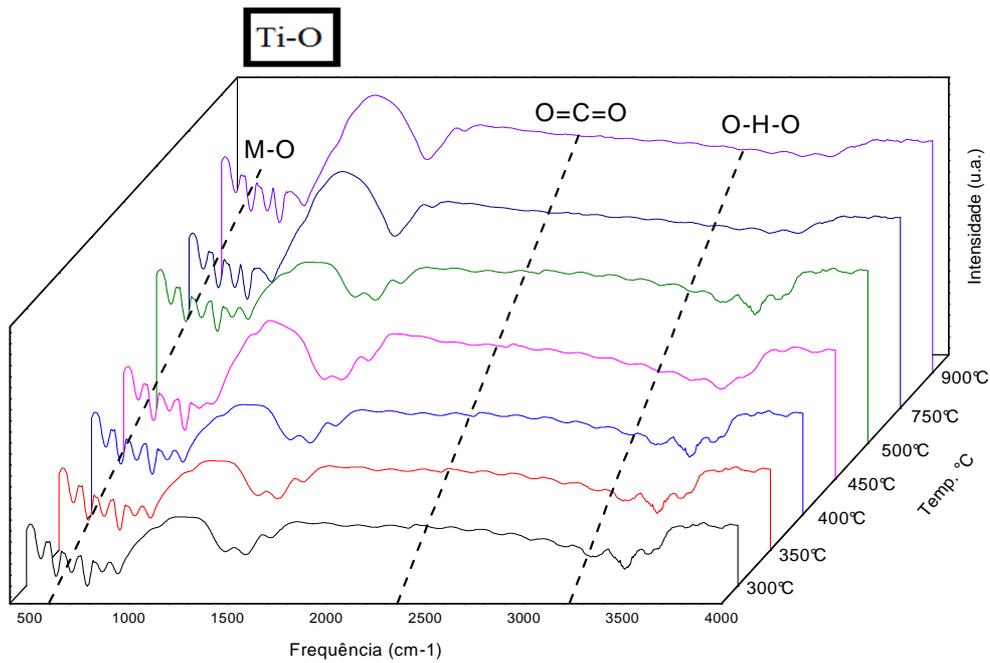


Figura 34: Padrões de FT-IR de pós de CCTO dopados com 10% de Alumínio calcinados de 300°C a 900°C durante 2 horas, sob atmosfera ambiente.

#### 4.2.4 - Espectroscopia RAMAN

A presença da interação Metal-Oxigênio (M-O) pronunciados pelos espectros de infravermelho, fica mais evidente no espectro Raman, que além das interações citadas anteriormente, nos fornece informações sobre a coordenação dos metais formadores de rede. As Figuras 35, 36, 37, 38 e 39 ilustram o espectro Raman das amostras de CCTO puro e dopados com Nióbio e Alumínio. De acordo com a teoria de grupo, o CCTO puro apresenta 23 modos vibracionais, na qual apenas 5 ou menos podem ser determinados, onde os valores teóricos  $A_g(1)$   $428\text{ cm}^{-1}$ ,  $A_g(2)$   $512\text{ cm}^{-1}$ ,  $E_g(2)$   $548\text{ cm}^{-1}$ ,  $F_g(1)$   $280\text{ cm}^{-1}$  e  $F_g(3)$   $574\text{ cm}^{-1}$  são ilustrado na Figura 35. As Figuras 36, 37, 38 e 39 ilustram os espectros de Raman dos pós CCTO dopados com Nióbio e Alumínio calcinados de 500 a 900°C no patamar de 2 h sob atmosfera ambiente. As amostras apresentaram bandas semelhantes de formação de fase CCTO puro em 296, 343, 447, 501, 605  $\text{cm}^{-1}$  e 345, 450, 508, 612  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente [76]. O CCTO apresenta uma banda em 447  $\text{cm}^{-1}$ , visível a 550 °C. Bandas em 450  $\text{cm}^{-1}$  e 511  $\text{cm}^{-1}$  estão associados com a simetria de rotação do octaédro  $\text{TiO}_6$ . Pode-se verificar bandas de  $\text{TiO}_2$  na fase anatase por volta de 140  $\text{cm}^{-1}$  e a fase rutilo do  $\text{TiO}_2$  em 610  $\text{cm}^{-1}$ . Não foi verificado nada significativo ligada ao CuO que apresenta uma banda em 250  $\text{cm}^{-1}$  [77]. Estudos apresentados pelo Kolev [78] e Valim [79] mostram que as bandas próximo de 290, 450 e 510  $\text{cm}^{-1}$  estão associados a modos de rotação semelhante ao  $\text{TiO}_5$ , enquanto as bandas a 574  $\text{cm}^{-1}$  e cerca de 780  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a modos vibracionais do Ti-O-Ti e do octaedro  $\text{TiO}_6$ , respectivamente. Pode ser verificado que a medida que aumentou-se a concentração dos dopantes nióbio e alumínio na estrutura cristalina do CCTO, as amostras ficaram mais cristalinas.

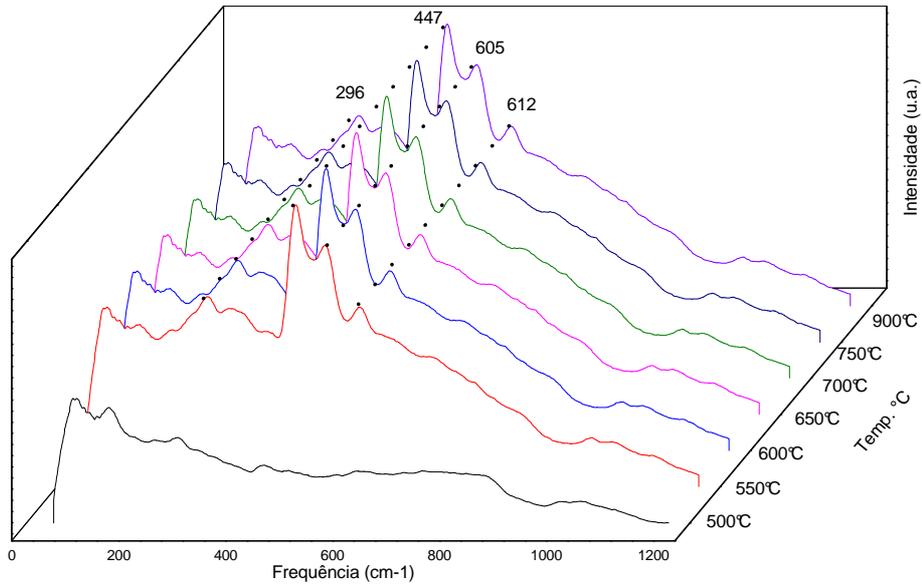


Figura 35: Espectros Raman de pós de CCTO puro calcinados de 500°C a 900°C durante 2 horas, sob atmosfera ambiente.

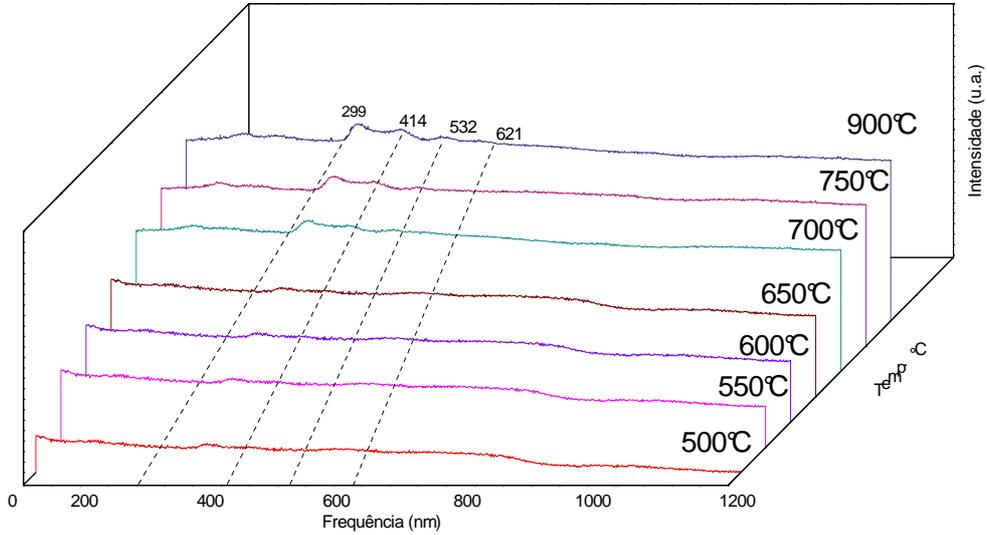


Figura 36: Espectros Raman de pós CCTO dopados com 2,5% de Nióbio calcinados de 500°C a 900 °C durante 2 horas, sob atmosfera ambiente.

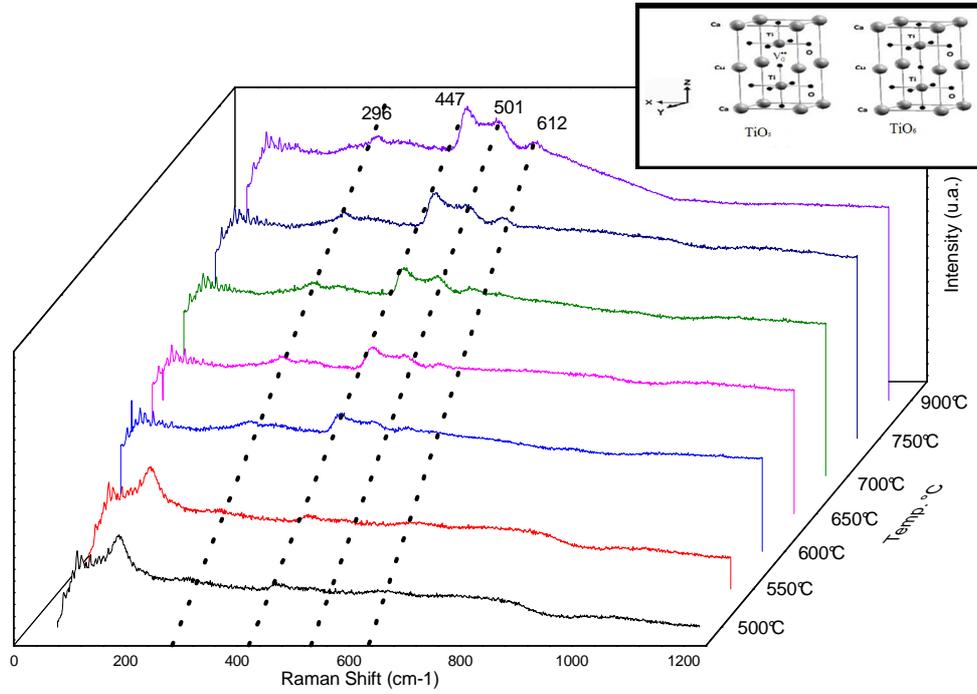


Figura 37: Espectros Raman de pós de CCTO dopados com 10% de Nióbio calcinados de 500 a 900°C durante 2 horas, sob atmosfera ambiente.

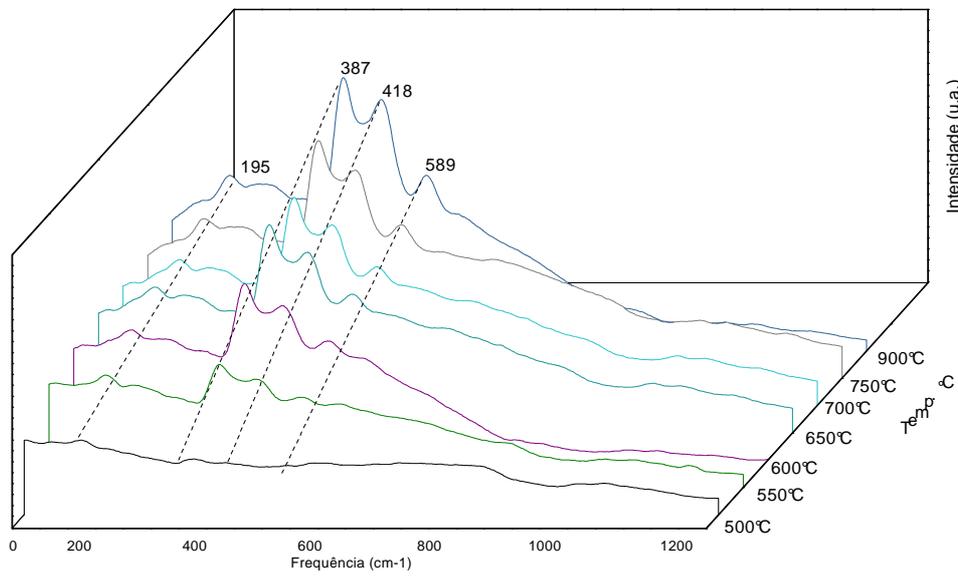


Figura 38: Espectros Raman de pós de CCTO dopados com 2,5% de Alumínio calcinados de 500°C a 900°C durante 2 horas, sob atmosfera ambiente.

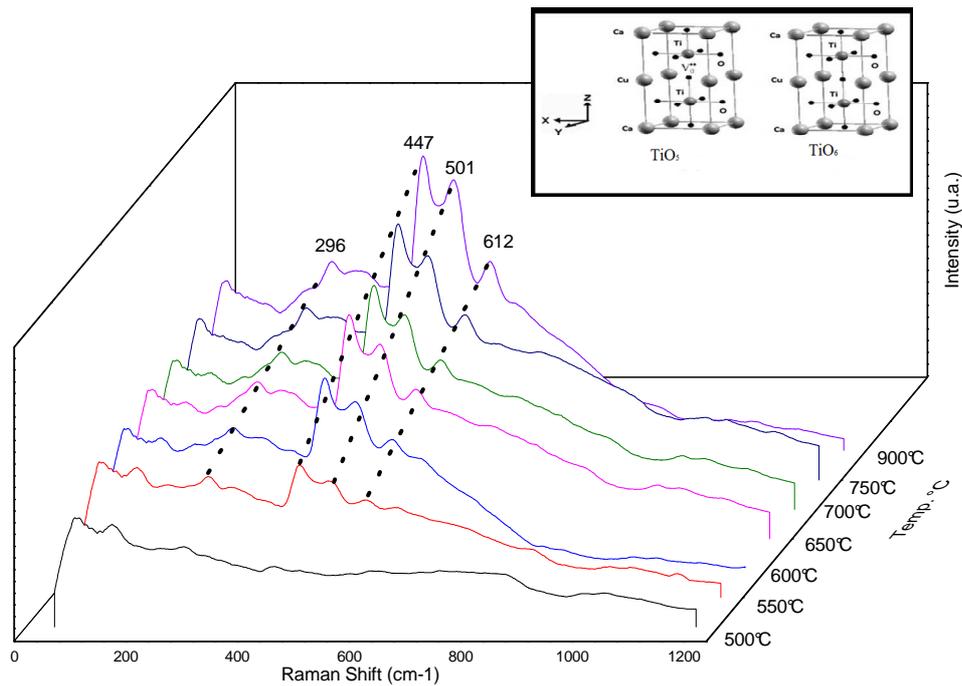


Figura 39: Espectros Raman de pós de CCTO dopados com 10% de Alumínio calcinados de 500°C a 900°C durante 2 horas, sob atmosfera ambiente.

#### 4.2.5 - Espectroscopia UV - Visível

A adição de diferentes concentrações de Nióbio e Alumínio na matriz do CCTO, promoveu um aumento do grau de cristalinidades quando comparado com o CCTO puro, conforme resultados apresentados nos estudos de FT-IR e Raman. As Figuras 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47 e 48 ilustram o *Gap* de todas as amostras puras e dopadas com Nióbio e Alumínio de acordo com extrapolação das bandas do UV- Vis. Os valores de cada banda foi determinada a partir do modelo de Kubelka e Tauc [80, 81]. A banda de energia óptica está relacionada com a absorção e para a energia dos fotons pelo seguinte:

$$h\nu\alpha \propto 2 (h\nu - E_g^{opt})^{1/2}$$

**Equação 3**

onde  $\alpha$  é a absorção,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência e  $E_g^{opt}$  é o *Gap* óptico [81].

O *Gap* de pós de CCTO puro mostra que a ordem e desordem estrutural provocada pela adição do doadores e aceptores de elétrons, alteram os valores do *Gap*. Estes resultados são confirmados pelos espectros de UV-vis, mostram a cauda de Urbach. O valor obtido de 1,74 eV, é bastante diferentes para os valores relatados por Kant (cerca de 200 eV) [81]. Defeitos

estruturais ligados a adição dos dopantes Nióbio e Alumínio causam uma distorção no cluster formado entre  $[\text{TiO}_6 - \text{TiO}_5]$  /  $[\text{TiO}_6 - \text{NbO}_5]$  /  $[\text{TiO}_6 - \text{AlO}_6]$  respectivamente.

As amostras de CCTO dopadas com nióbio, um doador de elétrons apresentaram uma decremento do valor do *band Gap* em função do aumento da concentração de Nióbio quando comparado com o CCTO puro, restrito até a concentração de 7,5%. No CCTO puro o *band Gap* esta relacinado com o cluster  $[\text{TiO}_6 - \text{TiO}_6]$  e  $[\text{TiO}_6 - \text{TiO}_5]$ , sendo este o responsável pela condução como mostrado no modelo de banda larga proposto por Elson Longo [69]. A inserção do Nióbio na matriz do CCTO em substituição do Titânio, altera o cluster  $[\text{TiO}_6 - \text{TiO}_6]$  que coexiste com o cluster  $[\text{TiO}_6 - \text{TiO}_5]$ , formando o cluster  $[\text{TiO}_6 - \text{NbO}_5]$  que apresenta uma vacância de oxigênio possibilitando a transferência de elétrons sob uma excitação. O mesmo comportamento é verificado quando aumentamos a dopagem com o Nióbio, ocorrendo a formação do cluster  $[\text{NbO}_5 - \text{NbO}_5]$ , na qual a forma como ficam organizado na estrutura cristalina, não são eficientes na transferência de elétrons pois temos uma vacância de um oxigênio (Equação 4), levando a um incremento no valor do *band Gap* para valores de dopagem superiores a 7,5% de Nióbio como ilustrado na Tabela 7.

Nas amostras dopada com o acceptor de elétrons Alumínio, por difração de raio x (Figuras 25, 26, 27 e 28), espectros de Infravermelho (Figuras 33 e 34) e Raman (Figuras 38 e 39), foi confirmado a presença de  $\alpha$ -alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) coordenada com 6 átomos de oxigênios. O cluster  $[\text{TiO}_6 - \text{TiO}_5]$  responsável pelas transições eletrônicas como proposto pelo modelo do Elson Longo [69], tem o  $[\text{TiO}_5]$  substituído pelo  $[\text{AlO}_6]$  reduzindo uma vacância de oxigênios de acordo com a equação 5, na qual as interações dos clusterrs  $\text{TiO}_6$  e  $\text{AlO}_6$  promovem uma maior resistividade da cerâmica CCTO observado pelos valores da tabela 8, onde os estes apresentam um crescimento linear com o aumento da concentração de Alumínio de na matriz do CCTO (Tabela 8).

Concentração da Dopagem Nb (%)	Gap (eV)
CCTO Puro	1,72
2,5	1,56
5,0	1,63
7,5	1,74
10,0	1,88

Tabela 7: Relação da energia de *band Gap* com o dopante doador de elétrons Nióbio.

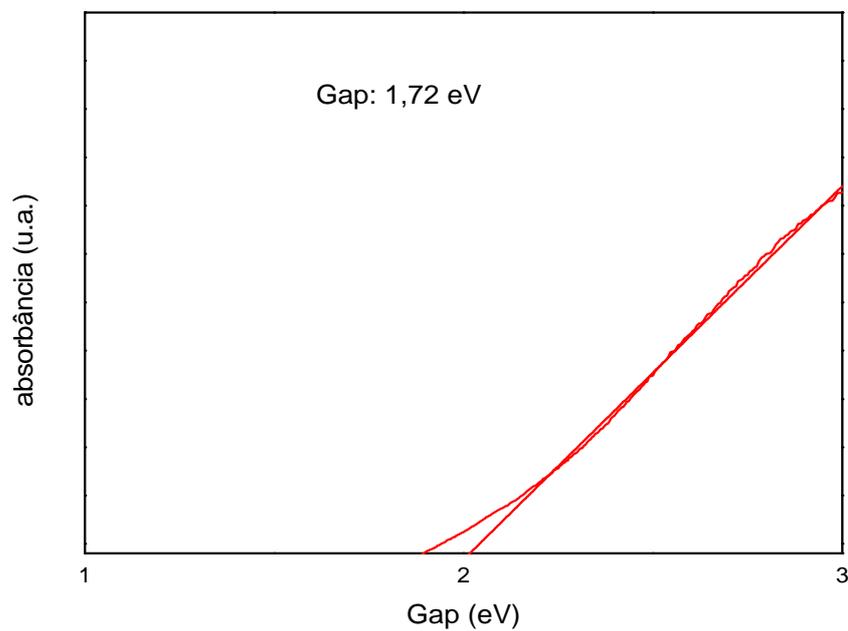


Figura 40: Energia de *band Gap* das amostras de CCTO puro.

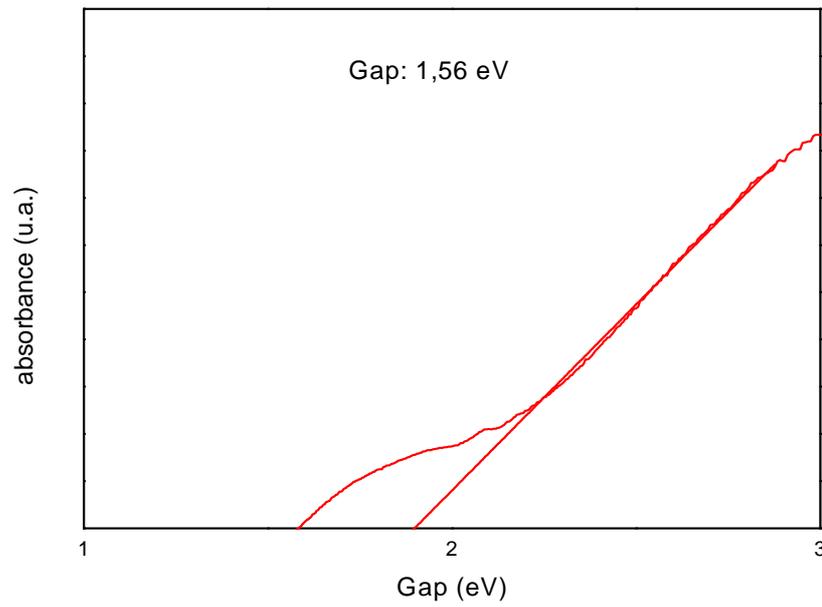


Figura 41: Energia de *band Gap* das amostras de CCTO dopado com 2,5% de Nióbio.

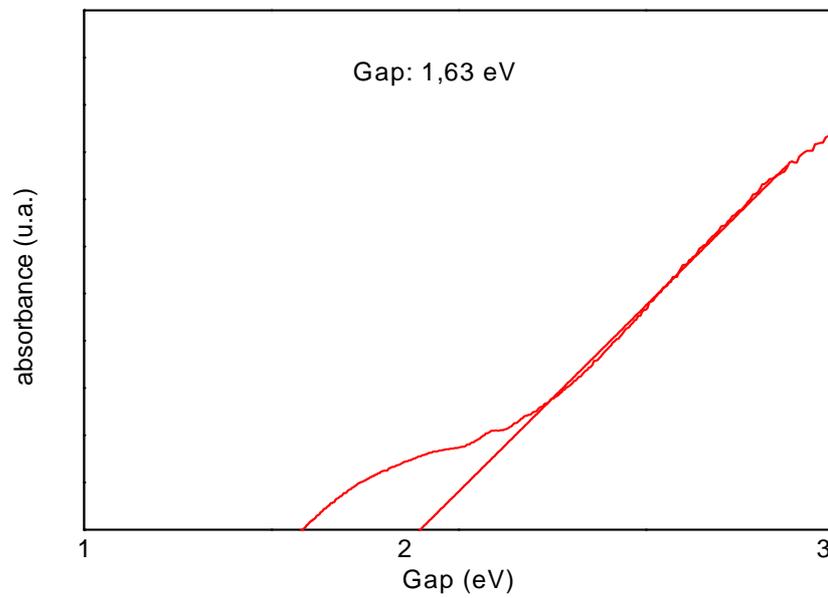


Figura 42: Energia de *band Gap* das amostras de CCTO dopado com 5,0% de Nióbio.

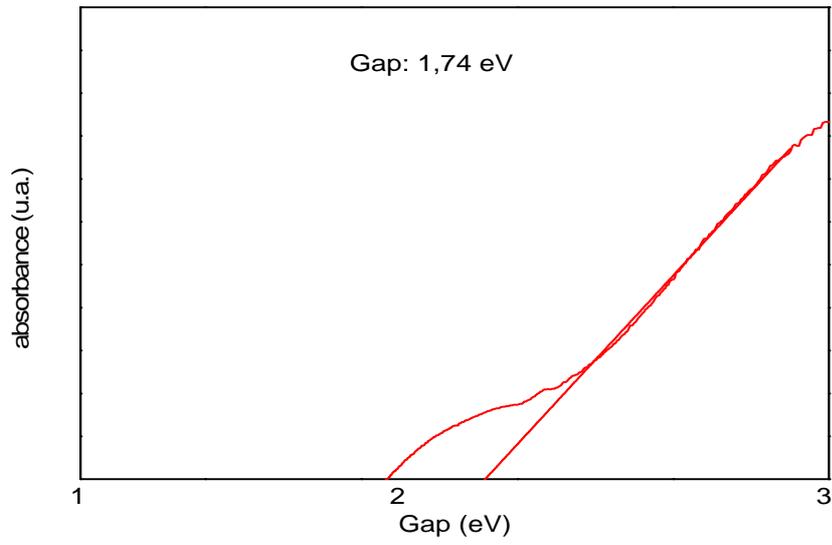


Figura 43: Energia de *band Gap* das amostras de CCTO dopado com 7,5% de Nióbio.

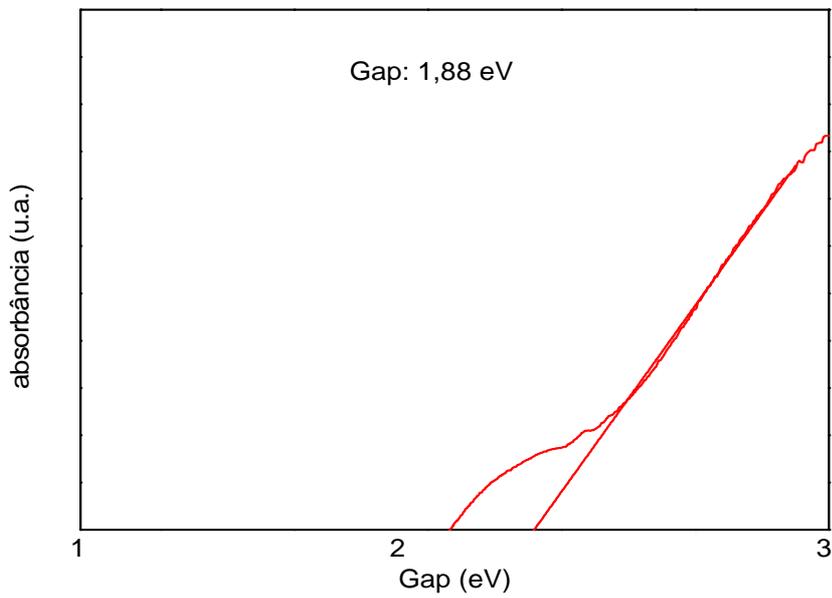


Figura 44: Energia de *band Gap* das amostras de CCTO dopado com 10% de Nióbio.

Concentração da Dopagem Al (%)	Gap (eV)
CCTO Puro	1,72
2,5	2,46
5,0	2,51
7,5	2,62
10,0	2,77

Tabela 8: Relação da energia de *band Gap* com o dopante acceptor de elétrons Alumínio.

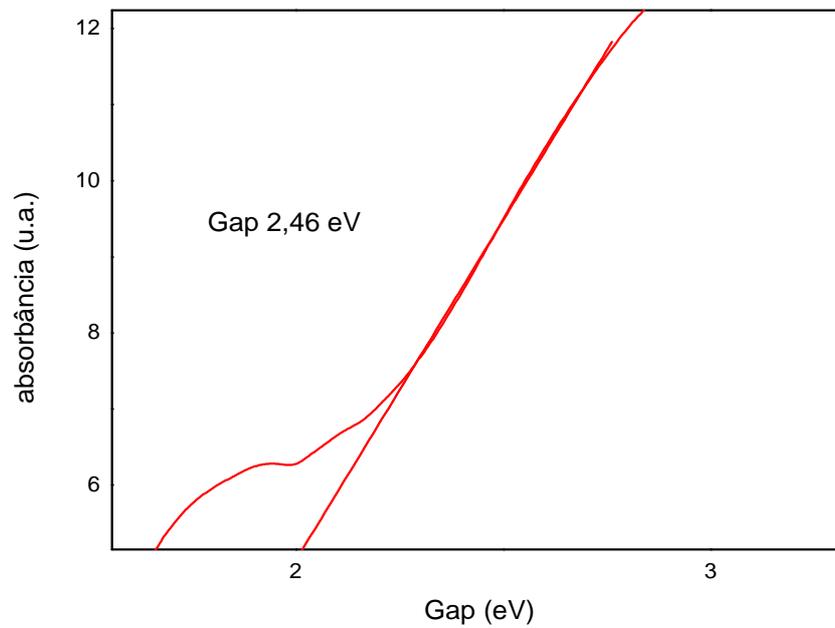


Figura 45: Energia de *band Gap* das amostras de CCTO dopado com 2,5% de Alumínio.

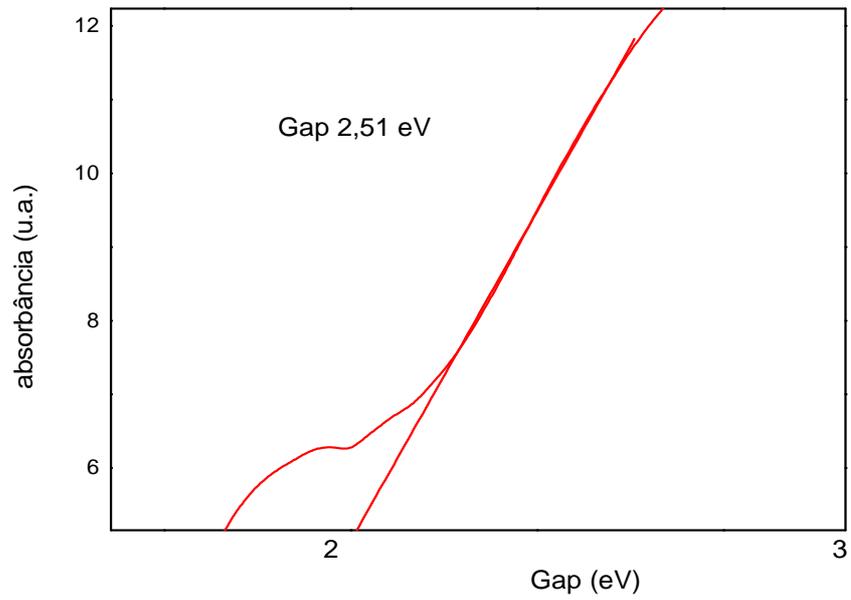


Figura 46: Energia de *band Gap* das amostras de CCTO dopado com 5% de Alumínio.

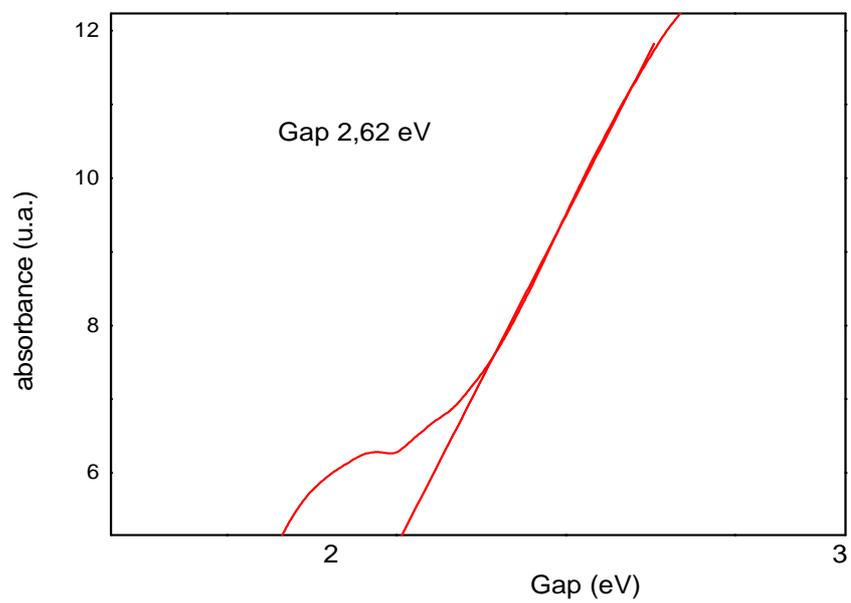


Figura 47: Energia de *band Gap* das amostras de CCTO dopado com 7,5% de Alumínio.

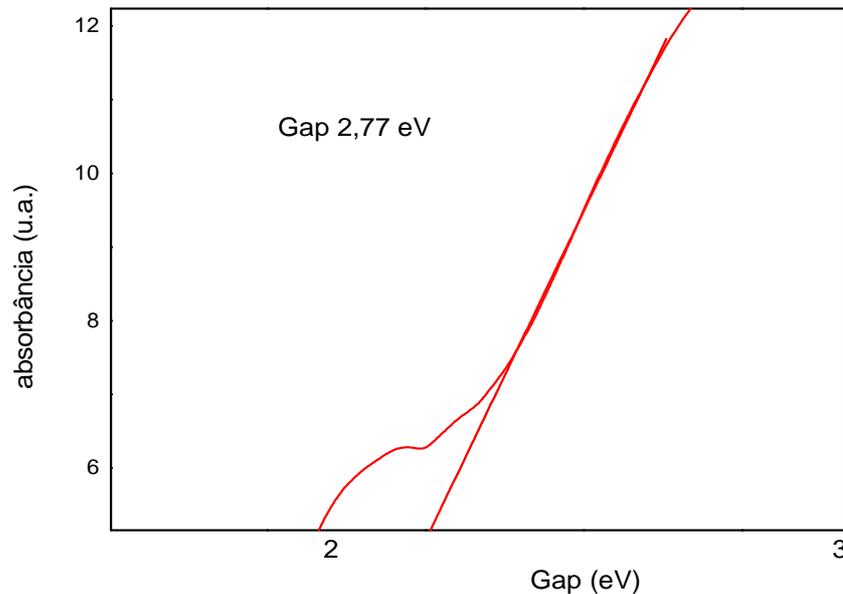


Figura 48: Energia de *band Gap* das amostras de CCTO dopado com 10% de Alumínio.

#### 4.2.6 - Microscopia Eletrônica de Transmissão com difração de elétrons (TEM)

Após as técnicas de caracterização termica TGA foi possível verificar que a partir de 500°C temos a formação do composto termoestável, ou seja a estrutura começa a ficar mais organizada a curto e médio alcance, indicando o início da formação cristais de CCTO ao passo que em temperaturas mais elevadas pela DTA foi possível verificar picos endotérmicos indicando o início da sinterização. Pelas técnicas espectroscópicas foi possível verificar que as amostras dopadas com alumínio apresentam uma cristalinidade maior, como ilustrado nas FT-IR e Raman, onde bandas e picos ficaram mais intensas indicando uma cristalinidade maior. Na microscopia eletrônica de transmissão é possível verificar por imagens algumas dessas afirmações que as outras técnicas revelaram.

A imagem 1 ilustra a espectroscopia eletrônica de transmissão de amostras de CCTO dopadas com 2,5% nióbio calcinadas a 500°C. Pode-se observar a formação de planos cristalográficos bem definidos que são orientados aleatoriamente, onde esses planos estão circundados por outras regiões amorfas.

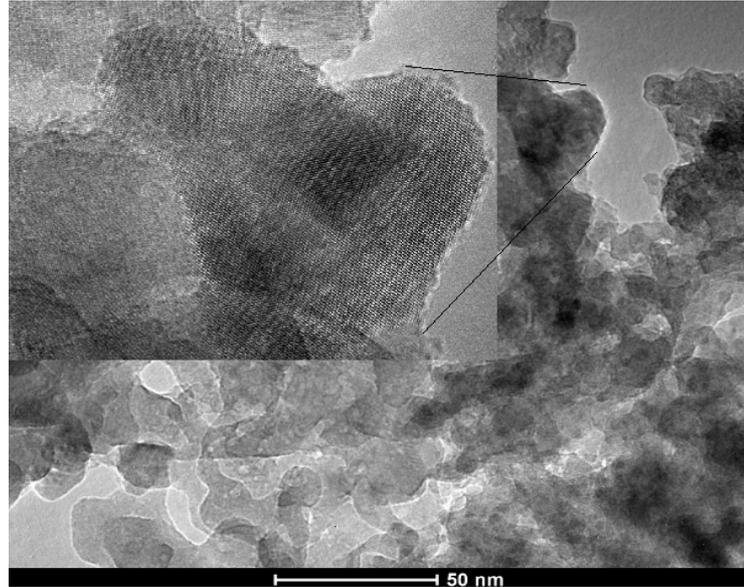


Imagem 1: Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra de CCTO dopada com 2,5% de Nióbio calcinadas a 500°C.

Mantendo o padrão observado pelo FT-IR e Raman, pode ser visto que as amostras dopadas com alumínio são mais cristalinas. A Imagem 2 ilustra a espectroscopia eletrônica de transmissão de amostras de CCTO dopada com 2,5% de Alumínio tratados termicamente a 500°C na qual pode-se observar uma maior quantidade de planos cristalográficos bem definidos quando comparado com as amostras dopada com nióbio.

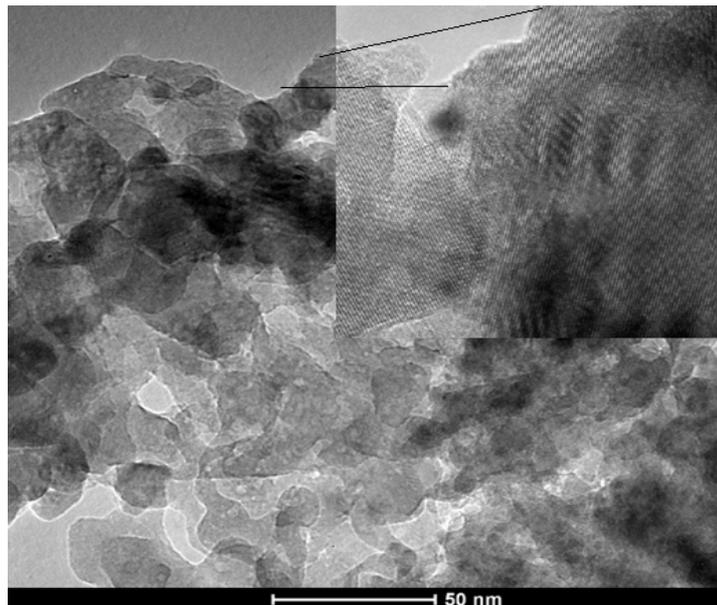


Imagem 2: Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra de CCTO dopada com 5% de Alumínio calcinada a 500°C.

Dentro da microscopia eletrônica de transmissão, foi realizado a difração de elétrons afim de verificar um padrão de difração. Os dados da difração foram tratados pelo próprio software de análise do equipamento na qual pode ser verificado um padrão de difração como ilustrado na imagem 4, mostrando uma estrutura retangular que em termos cristalográficas indica uma estrutura ortorrômbica.

Na imagem 3 é feito uma ilustração do padrão de difração de elétrons, mostrando uma possível estrutura ortorrômbica de acordo como marcada na imagem.

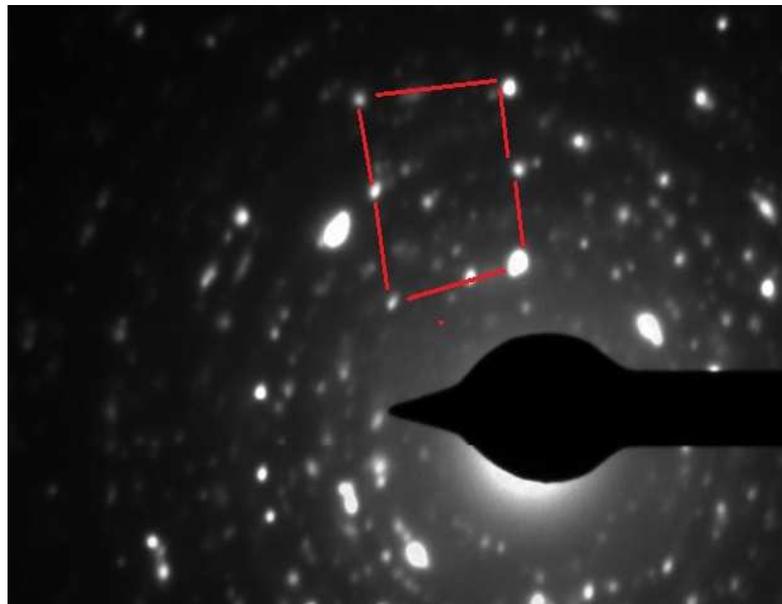


Imagem 3: Padrão de difração de elétrons mostrando uma estrutura possivelmente ortorrômbica de CCTO dopado com 2,5% de Nióbio.

#### 4.2.7 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas análise térmica diferencial DTA, foi verificado uma região com picos endotérmicos, que de acordo com Moura. et. al. indica o início da sinterização do CCTO. A medida que a temperatura de calcinação sofre um acréscimo pode ser visto também uma organização maior da estrutura. Na a imagem 4 a microscopia eletrônica de varredura elucidada a estrutura do CCTO em diferentes temperaturas, 600°C e 700°C representada pelas letras (a) e (b) respectivamente, na qual pode ser visto que o aumento do tratamento térmico resultou na evolução da formação de aglomerados. [19]

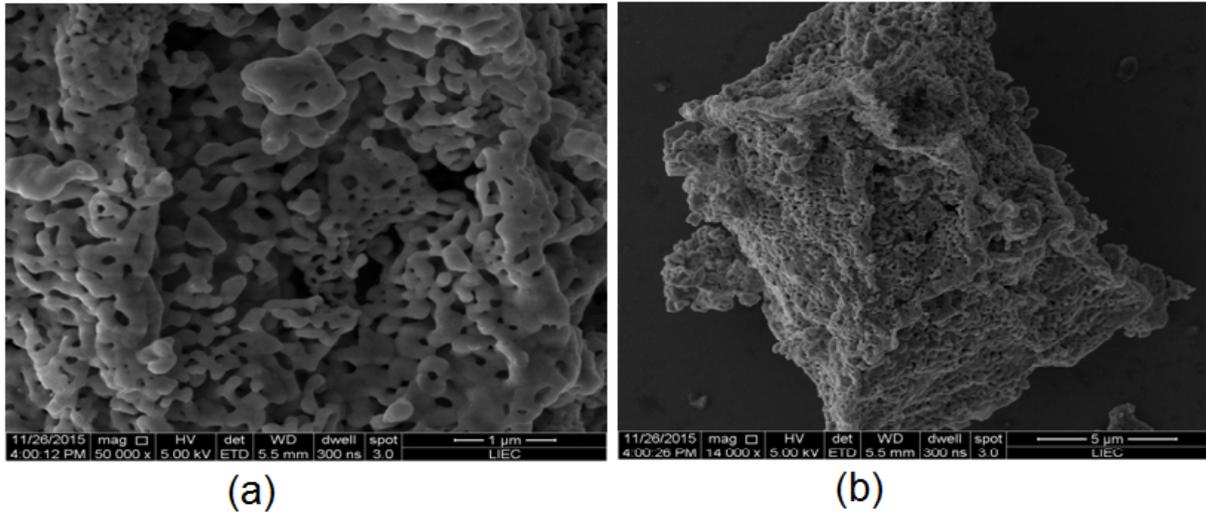


Imagem 4: Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra de CCTO dopado com 2,5% de Nióbio tratada termicamente a 600°C.

O CCTO, tratado termicamente em temperaturas acima de 700°C começa a ter uma estrutura cristalina mais organizada, como mostrado pela difração de raio x. De acordo com a literatura o CCTO tem estrutura cúbica de corpo e face centrada de grupo espacial Im3. Essa estrutura pode ser verificada nas altas temperaturas de calcinação, porem a estrutura começa a ficar mais cristalina a partir de próximo de 500°C como observado na TGA, e esse início de organização pode ser verificado pela imagem 5, que ilustra a estrutura do CCTO dopado com nióbio tratado termicamente a 800°C.[24][32][54]

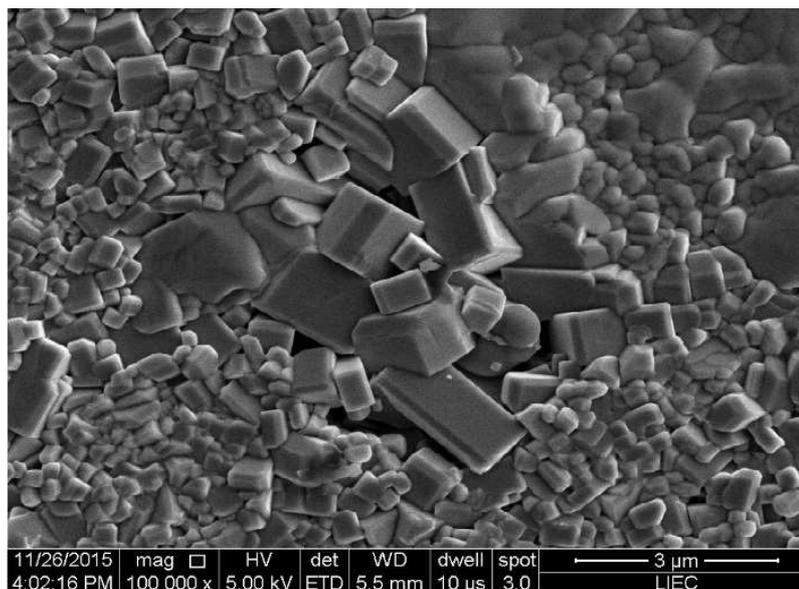


Imagem 5: Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras tratadas termicamente a 800°C.

#### 4.2.8 - Fotoluminescência (FL)

As resinas poliméricas de CCTO puro ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ), dopado com doador de elétrons Nióbio ( $\text{Cu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ ) e dopada com acceptor de elétrons Alumínio ( $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{O}_{12}$ ) com a concentração da dopagem variando no intervalo de 2,5% e 10% em massas molares, foram tratadas termicamente de 300°C a 900°C, na qual pode ser observado diferentes comportamentos estruturais (Figuras: 20 a 39). Esses diferentes comportamento conferem propriedades de emissão de luz quando excitados por comprimento de onda específico.

As amostras de CCTO puro e dopado com nióbio e alumínio seguiram alguns padrões durante a realização das análises. Foi pesado uma massa de 0,5 gramas, todas as amostras ficaram exposta ao feixe de luz por 4 minutos, o porta amostras foi mantido na mesma posição e as amostras foram excitados com uma fonte de luz proveniente de íons  $\text{Kr}^+$  (350,7 nm) a fim de verificar seu comportamento com relação as propriedades fotoluminescentes.

Nas amostras calcinadas a 300°C observa-se uma banda com baixa emissão próximo de 600 nm na região do visível (amarelo) provocada pela grande quantidade de carbono proveniente do precursor polimérico, proveniente da eliminação de matéria orgânica como ilustrado no TGA/DTA (Figura 16 a 19). O aumento da emissão de FL ocorre em todas as amostras calcinadas a 500°C, momento onde temos uma coexistência de organização desorganização estrutural que favorece a emissão [69][84].

As amostras de CCTO dopado com doador de elétrons Nióbio e acceptor de elétrons Alumínio, apresentaram um aumento da emissão até a dopagem com concentração de 2,5%, sendo que valores superiores a essa concentração observou-se uma redução da emissão de luz quando comparado com o CCTO puro (Figura 49 e 50). Quando relacionamos a emissão de luz com os valores de *band Gap* (Tabela 7 e 8) podemos inferir que concentrações superiores a 2,5% do dopante doador de elétrons Nióbio e acceptor de elétrons Alumínio reduz a emissão de luz na região do visível.

A propriedade fotoluminescente, como reportado por Elson Longo et. al. esta relacionada diretamente com a ordem e desordem estrutural como ilustrado pela difração de raio X (Figuras 20 a 28), que por sua vez tem relação com os cluster  $[\text{TiO}_6 - \text{TiO}_5]$  reportados pela espectroscopia Raman (Figura 35 a 39) que de acordo com as equações de estado sólido (Equação 4 e 5) pode ser observado que a substituição do titânio pelo Nióbio na matriz do CCTO eleva a concentração de clusters  $[\text{TiO}_6 - \text{TiO}_5]$  promovendo vacância do titânio, que

após um certo valor do dopante, passamos a ter o cluster  $[\text{TiO}_5 - \text{TiO}_5]$ , que por sua vez aumenta o *band Gap* (Tabela 7). Esse mesmo comportamento de redução da emissão de luz com o aumento da concentração do dopante também é observado para o Alumínio. Esses clusters como averiguado por espectroscopia Raman (Figura 35 a 39) estão provavelmente associado a espécie de emissão de luz, que quando excedem o limite de 2,5% de concentração de dopante, não colaboram efetivamente para a emissão. Durante a realização da fotoluminescência, as amostras foram submetidas as mesmas condições de análises, na qual pode ser verificado que algumas apresentaram um comportamento diferente, se destacando dentre as demais. Amostras calcinadas a  $500^\circ\text{C}$ , (Figuras 49 e 50) apresentam uma intensidade de emissão de luz na região do visível maior quando comparado com o restante das demais submetidas a diferentes gradientes de temperatura.

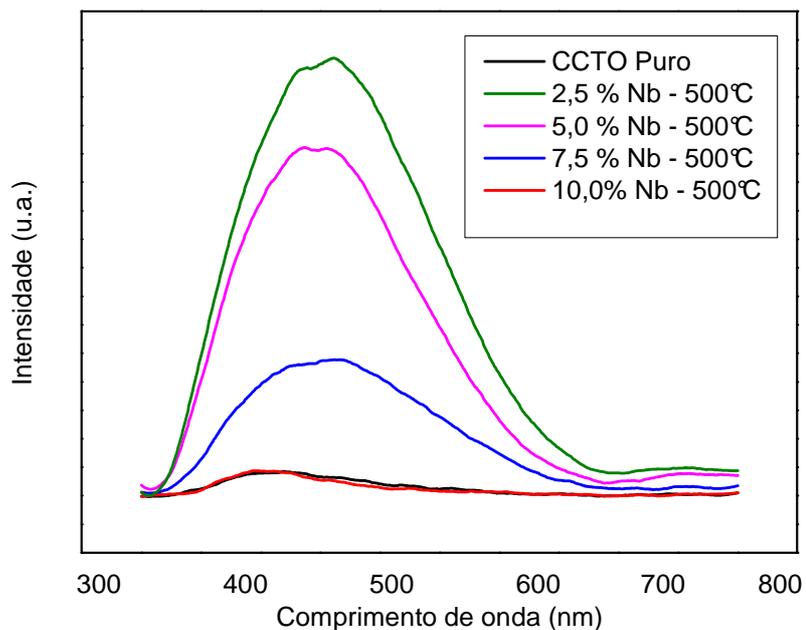


Figura 49: Comparação entre todas as amostras de CCTO dopado com diferentes frações de Nióbio na temperatura de calcinação de  $500^\circ\text{C}$ .

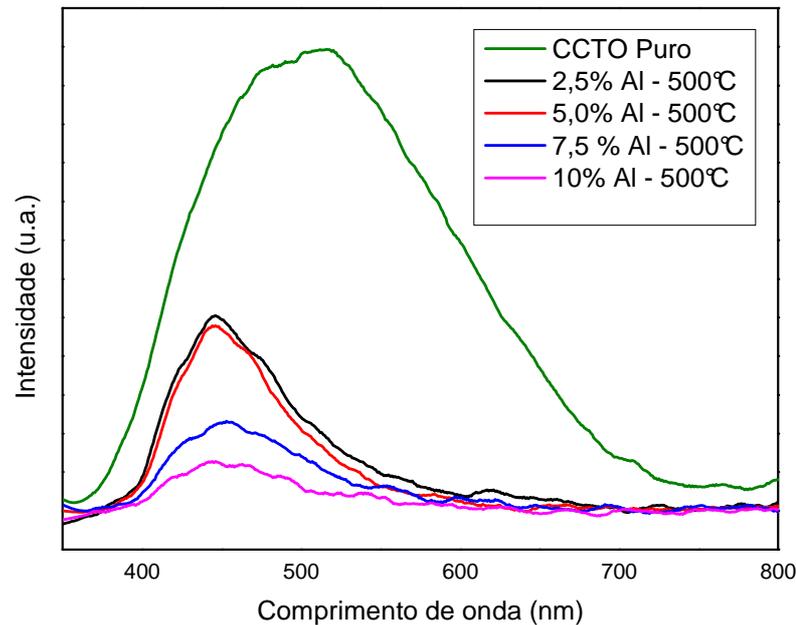


Figura 50: Comparação entre todas as amostras de CCTO dopado com diferentes frações de Alumínio na temperatura de calcinação de 500°C.

Nas Figuras 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58 e 59 pode ser observado que independente do dopante e da concentração, as amostras apresentaram o mesmo padrão de emissão.

As amostras de CCTO puro e dopados com doador de elétrons Nióbio e acceptor de elétrons Alumínio, apresentou uma variação no que diz respeito a posição da banda de maior emissão de luz na região do visível. Para o CCTO puro a maior emissão de luz ocorreu na região de 490 nm. Quando comparado com o doador de eletros Nióbio, que teve sua maior emissão na região 520 nm, houve um deslocamento da banda para a direita, que está provavelmente relacionado a substituição do titânio pelo Nióbio na matriz do CCTO como ilustrado pela difração de raio x (Figura de 21), onde pode ser observado um deslocamento dos picos. As amostras de CCTO dopado com acceptor de elétrons Alumínio apresentou um deslocamento para o lado esquerdo da banda de emissão, associado à substituição do titânio pelo Alumínio na matriz do CCTO como pode ser observado na difração de raio x (Figura 25).

Observa-se também que quando o Nióbio substitui o titânio houve um aumento da ordem de grande de 10 unidade na intensidade de emissão de luz quando comparado ao puro.

De forma análoga observou-se um decréscimo de 10 ordens de grandeza quando utilizado um aceptor de elétrons Alumínio.

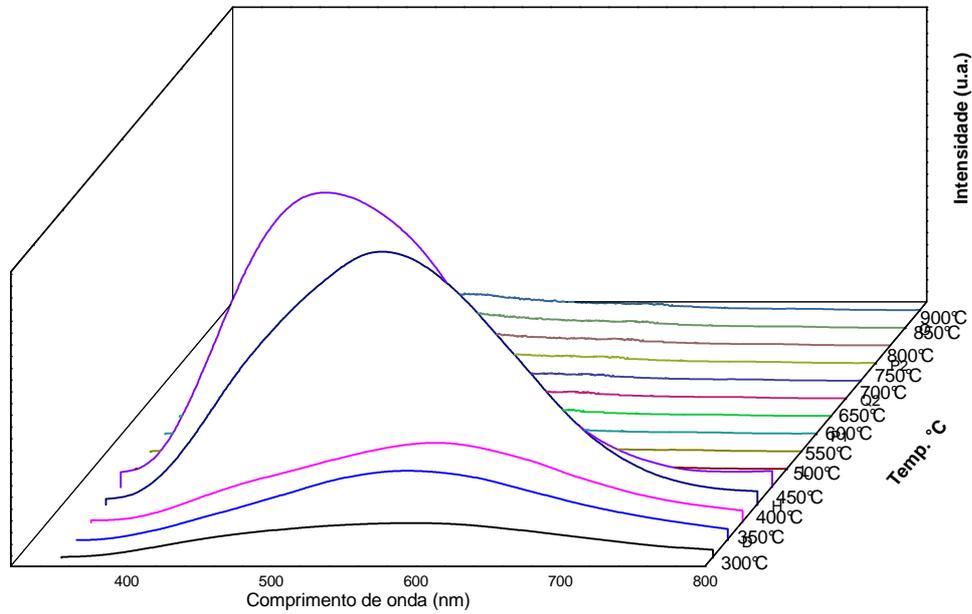


Figura 51: Espectro de emissão do CCTO puro.

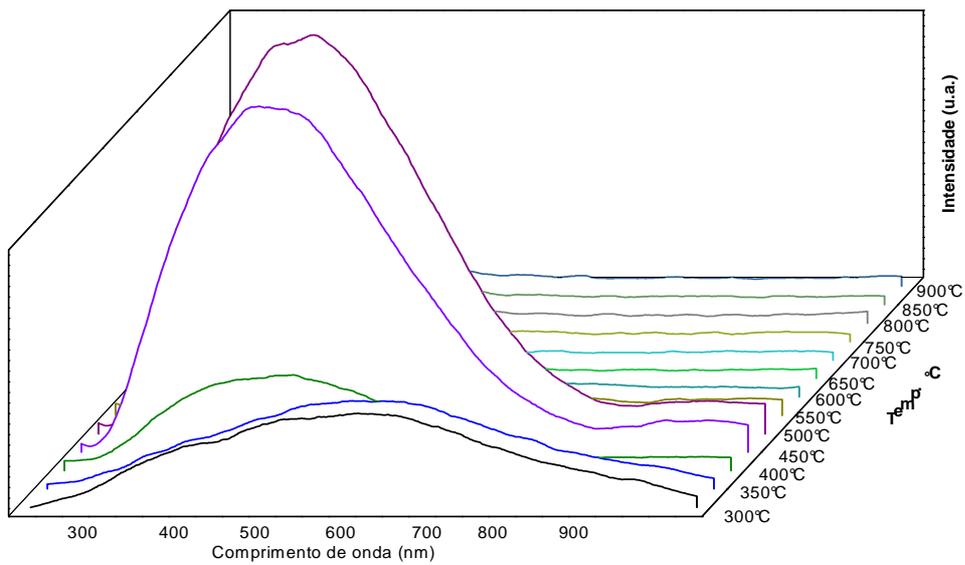


Figura 52: Espectro de emissão do CCTO dopado com 2,5% de Nióbio.

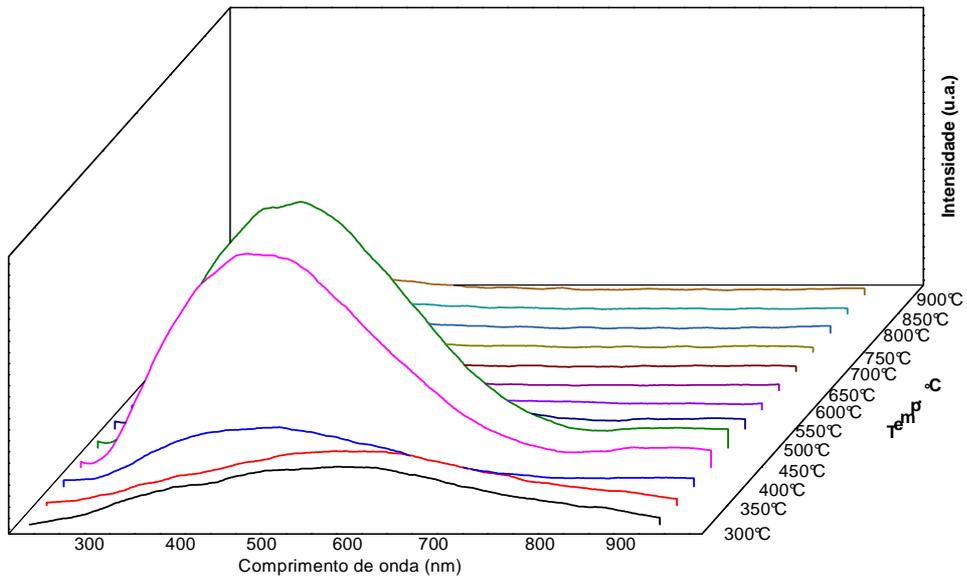


Figura 53: Espectro de emissão do CCTO dopado com 10% de Nióbio.

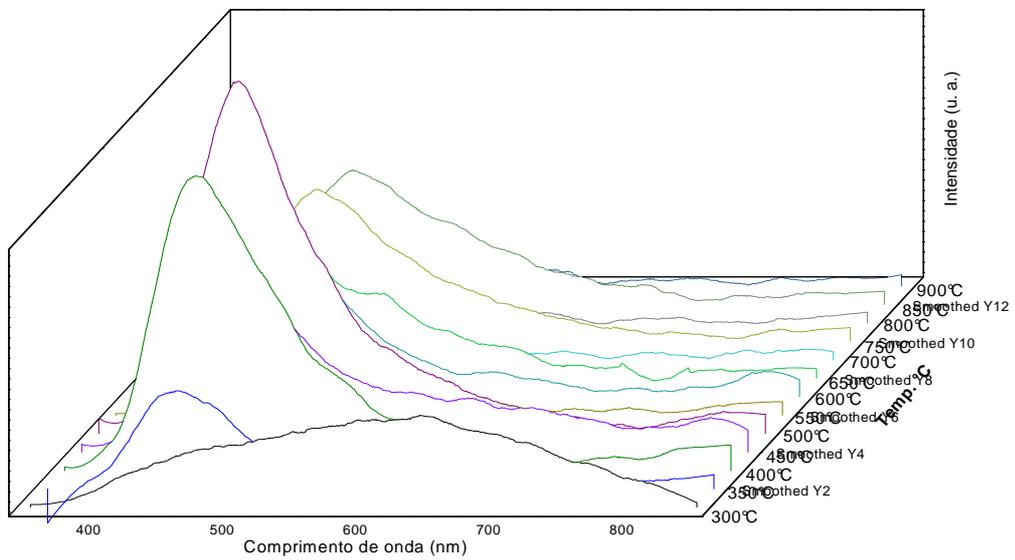


Figura 54: Espectro de emissão do CCTO dopado com 2,5% de Alumínio.

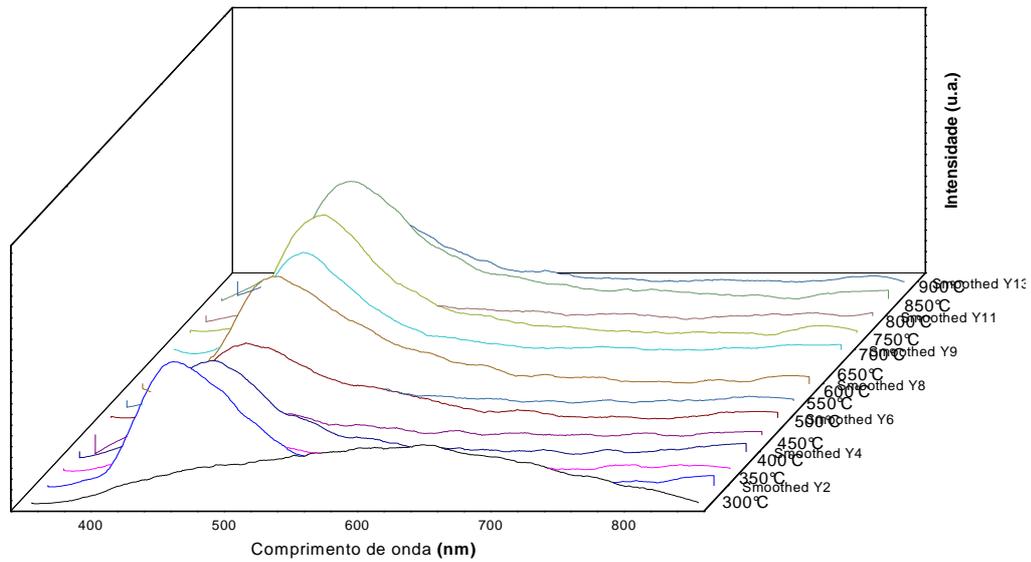


Figura 55: Espectro de emissão do CCTO dopado com 10% de Alumínio.

Em todas as amostras analisadas, a que apresentou maior emissão de luz foi o CCTO dopado com 2,5% de nióbio e calcinado a 500°C. De acordo com a teoria de Elson Longo et. al. a maior emissão ocorreu em uma amostra que foi calcinada a 500°C, temperatura onde coexiste uma organização e desorganização estrutural na face dos clusters  $\text{TiO}_5 - \text{TiO}_6$  detectado pelas espectroscopia na região do infravermelho e Raman. A emissão de luz se deu na região do visível e com grande intensidade quando feita a comparação com as outras dopagens e temperaturas de calcinação. Isso torna viável sua aplicação em dispositivos que emitem luz na região do visível.

## Capítulo 5 - Conclusão

O método dos precursores poliméricos utilizado na obtenção do CCTO possibilitou a obtenção de pós nanométricos (em média 30 nm) com certo grau de defeitos estruturais relacionados com a temperatura de calcinação.

A substituição por doador e aceptor promoveram mudanças estruturais como ilustrado na difração de raio x (DRX) conferindo um deslocamento dos picos, indicando presença do dopante na rede cristalina do CCTO.

A substituição do titânio pelo dopante doador e aceptor de elétrons pode ser verificado pelas análises de UV-Vis confirmado a mudando nos valores de *band Gap*. Os valores do *Gap* ilustram uma relação linear até a concentração de 2,5%, na qual a partir dessa concentração os valores decrescem linearmente com concentração de dopante.

A melhor emissão de luz se deu na temperatura onde se inicia a organização estrutural, por volta de 500 °C. Nessa temperatura a uma coexistência entre uma estrutura organizada e desorganizada conferindo a propriedade de máxima de fotoluminescência de 520 nm para o Nióbio e 480 para o Alumínio.

Após todas essas caracterizações, pode-se afirmar que o CCTO dopado com um doador de elétrons Nióbio pode ser utilizado em Diodos Emissores de Luz (LED), pois foi obtido uma grande emissão de luz na região do visível, com 10 ordens de grandeza quando comparado ao CCTO puro para amostras tratadas 500°C por 2 horas sob atmosfera ambiente.

## Capítulo 6 – Sugestões para trabalhos futuros

A fim de entender melhor e descrever mais propriedades pertinentes ao CCTO dopado com um aceptor e doador de elétrons, sugere-se:

- Caracterização com medidas elétricas objetivando elucidação de propriedades capacitivas e resistivas;
- Medidas magnéticas com EPR (Espectroscopia Paramagnética de Ressonância);
- Verificação de atividade fotocatalítica;
- Medidas com SAXS para confirmar com maior precisão e exatidão a presença do  $TiO_6$  e  $TiO_5$ ;
- Síntese e caracterização de filmes finos objetivando aplicação em células fotovoltaicas.

## Capítulo 8 - Referências Bibliográficas

- [1] B. Bochu, M.N. Deschizeaux, J.C.Joubert, A. Collomb, J. Chenavas, M. Marezio, “Synthesis and characterization of series of isotype perovskite titanates of  $[\text{CaCu}_3(\text{Mn}^{4+})\text{O}_{12}]$ ”, *J Solid State Chem*, v. 29, p. 291-298, 1979.
- [2] S.M. Moussa, B.J. Kennedy, “Structural studies of the distorted perovskite  $\text{Ca}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{TiO}_3$ ”, *Mater Res Bull*, v. 36, p. 2525-2529, 2001.
- [3] M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner, A. W. Sleight, “High dielectric constant in  $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  phases”, *J Solid State Chem*. v. 151, p. 323–325, 2000.
- [4] P. Motsuke, Apostila sobre fotoluminescência, Laboratório de Pesquisas em Dispositivos, IF/Unicamp (1988).
- [5] R.S. Silva, Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,30$ ) sinterizadas a laser. Tese de Doutorado, IFSC-USP, São Carlos, SP (2006).
- [6] G. Gao, Nanostructures And Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, London, Imperial College Press, (2004).
- [7] K. D. Milanez, Measurement of Photoluminescence. New York, Academic Press, 1982.
- [8] R. Leonelli, J. L. Brebner, "Time-Resolved Spectroscopy of the Visible Emission Band in Strontium-Titanate", *Phys Rev B*, v.33, p.8649, 1986.
- [9] T. Li, R. Xue, J. Hao, Y. Xue, Z. Chen, “The effect of calcining temperatures on the phase purity and electric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics”, *J Alloys Compd*, v. 509, p. 1025-1028, 2011.
- [10] C.M. Wang, S.Y. Lin, K.S. Kao, Y.C. Chen, S.C. Weng, “Microstructural and electrical properties of  $\text{CaTiO}_3$ – $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics”, *J Alloys Compd*, v. 491, p. 423–430, 2010.

- [11] P. Thomas, K. Dwarakanath, K.B.R. Varma, T.R.N. Kutty, “Nanoparticles of the giant dielectric material,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  from a precursor route”, *J Phys Chem Solids*, v. 69, p. 2594 – 2604, 2008.
- [12] C. Masingboon, P. Thongbai, S. Maensiri, T. Yamwong, S. Seraphin, “Synthesis and giant dielectric behavior of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics prepared by polymerized complex method”, *Mater Chem Phys*, v. 109, p. 262–270, 2008.
- [13] L. Liu, H. Fan, P. Fang, X. Chen, “Sol–gel derived  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics: Synthesis, characterization and electrical properties”, *Mater Res Bull*, v. 43, p. 1800–1807, 2008.
- [14] B. Zhu, Z. Wang, Y. Zhang, Z. Yu, J. Shi, R. Xiong, “Low temperature fabrication of the giant dielectric material  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  by oxalate coprecipitation method”, *Mater Chem Phys*, v. 113, p. 746–748, 2009.
- [15] M. S. Silva, Sinterização a laser e caracterização elétrica de cerâmicas de  $\text{BaTiO}_3\text{:La}$ . Dissertação de Mestrado, NPGFI-UFS, São Cristóvão- SE, 2010.
- [16] S. Krohns, J. Lu, P. Lunkenheimer, V. Brizé, C. Autret-lambert, M. Gervais, F. Gervais, F. Bourée, F. Porcher, A. Loidl, "Correlations of structural, magnetic, and dielectric properties of undoped and doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ", *Eur Phys J B*, v. 72, p. 173–182, 2009.
- [17] P. Jha, P. Arora, A.K.Ganguli, “Polymeric citrate precursor route to the synthesis of the high dielectric constant oxide,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”, *Mater Lett*, v. 57, p. 2443-2446, 2003.
- [18] S.K. Jo, Y.H. Han, “Sintering behavior and dielectric properties of polycrystalline  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”, *J Mater Sc: Mater Electron*, v. 20, p. 680–684, 2009.
- [19] F. Moura, A.Z. Sim, R.C.Deus, M.R. Silva, J.A. Varela, E.Longo, “Intense photoluminescence emission at room temperature in calcium copper titanate powders”, *Ceramics International*, v. 39, p. 3499–3506, 2013.

- [20] F. E. A. Vetter. Estudo das propriedades fotoluminescentes de pós e filmes finos de  $\text{MgTiO}_3$  obtidos pelo método dos precursores poliméricos, 2011. 84 f. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2011.
- [21] G. Blasse, B.C. Grabmaier, 1994, “Luminescent Materials”, Spring-Verlag, Berlin
- [22] M.Fox, 2003, “Optical properties of solids”, New York, Oxford University Press, Inc.
- [23] Karen Alves de SouzaQuelhas, Estudo da Corrosão do Nióbio em Meio Metanólico. 2007. 90 f. Tese (Doutorado) - Ufrj, Rio De Janeiro, 2007.
- [24] Daniel Valim dos R. Junior. Propriedades vibracionais da Peroviskita complexa  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  sob altas pressões. Dissertação Mestrado. Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará..Fortaleza, Fevereiro, 2004.
- [25] M. Pechini, Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods to form the capacitor. U.S. Pat. n° 3 330 697, 1967.
- [26] R.S. Silva, Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,30$ ) sinterizadas a laser. Tese de Doutorado, IFSC-USP, São Carlos – SP, 2006.
- [27] C. G. Mothé, A. D. Azevedo, Análise Térmica de Materiais. São Paulo, iEditora, 2002.
- [28] Georg Will. Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two-Stage Method. Springer, 2006.
- [29] V. C. Albarici, Síntese e caracterização de pós de  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$  e  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ . São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química. Dissertação de mestrado, 80 p. UFSCar, 2004.
- [30] C. O. Paiva-Santos, C. O., Aplicações do método de Rietveld-2000. Araraquara, Instituto de Química Araraquara, Tese de livre docência, 2000.

- [31] A. Zenatti, Pigmentos e fotoluminescência de materiais cerâmicos. Tese de doutorado, 145 p. Programa de pós-graduação da Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da EESC, IFSC e IQSC - USP, 2006..
- [32] F. T. Alberthmeiry, Influência da Ordem–Desordem Estrutural na Fotoluminescência do  $\text{CaTiO}_3$ . Tese de doutorado, 95 p. Programa de Pós Química em Química UFSCar, 2007.
- [33] G. Blasse & B. C. Grabmaier, Luminescent Materials. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1994).
- [34] L. T. Canham. "Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers". *Appl. Phys. Lett*, v. 57, p.1046, 1990.
- [35] P. S. Pizani, E. R. Leite, F. M. Pontes, E. C. Paris, J. H. Rangel, E. J. H. Lee, E. Longo, P. Delega, J. A. Varela. "Photoluminescence of disordered  $\text{ABO}_3$  perovskites". *Appl. Phys. Lett*, v.77, p.824, 2000.
- [36] B. Bouma, G. Blasse. "Dependence of luminescence of titanates on their crystal structure". *J. Phys. Chem. Solids*, **56** (2): 261, 1995.
- [37] J. Alarcon, G. Blasse. "On the factors determining the titanate luminescence in solids ". *Phy. Stat. Sol*, v. 78, p. 627, 1993.
- [38] L. G. J. Haart, A. J. Vires, G. De Blasse. "On the photoluminescence of semiconducting titanates applied in photoelétrical cells". *J. Solid State Chem*, v.59p. 291, 1985.
- [39] E. Orhan, F. M. Pontes, C. D. Pinheiro, E. Longo, P. S. Pizani, J. A. Varela, E. R. Leite, T. M. Boschi, A. Beltran, J. Andres. "Theoretical and experimental study of the relation between photoluminescence and structural disorder in barium and strontium titanate thin films". *J Euro. Ceram. Soc*, v. 25, p.2337, 2005.
- [40] A. T. DeFigueiredo, S. De Lazaro, E. Longo, E. C. Paris, J. A. Varela, M. R. Joya, P. S. Pizani. "Correlation among order-disorder, electronic levels, and photoluminescence in amorphous  $\text{CT} : \text{Sm}$ ". *Chem. Mat*, v.18, p.2904, 2006.

- [41] E. Orhan, J. A. Varela, A. Zenatti, M. F. C. Gurgel, F. M. Pontes, E. R. Leite, E. Longo, P. S. Pizani, A. Beltran, J. Andres. "Room temperature photoluminescence of BaTiO<sub>3</sub>: Joint experimental and theoretical study". *Phys. Rev. B*, v. 71, p. 085113, 2005.
- [42] F. M. Pontes, E. Longo, E. R. Leite, E. J. H. Lee, J. A. Varela, P. S. Pizani, C. E. M. Campos, F. Lanciotti, V. Mastelaro, C. D. Pinheiro, "Photoluminescence at room temperature in amorphous SrTiO<sub>3</sub> thin films obtained by chemical solution deposition". *Mater. Chem. Phys.*, v.77, p. 598, 2003.
- [43] L. S. Cavalcante, M. F. C. Gurgel, E. C. Paris, A. Z. Simões, M. R. Joya, J. A. Varela, P. S. Pizani, E. Longo. "Combined experimental and theoretical investigations of the photoluminescent behavior of Ba(Ti,Zr)O<sub>3</sub> thin films". *Acta Materialia*, v. 55, p.6416, 2007.
- [44] R. C. Lima, A. M. Santos, E. Orhan, M. A. M. A. Maurera, A. G. Souza, P. S. Pizani, E. R. Leite, J. A. Varela, E. Longo. "Photoluminescent property of mechanically milled BaWO<sub>4</sub> powder". *Journal of Luminescence*, v. 126, p. 741, 2007.
- [45] F. M. Pontes, M. A. M. Maurera, A. G. Souza, E. Longo, E. R. Leite, R. Magnani, M. A. C. Machado, P. S. Pizani, J. A. Varela. "Preparation, structural and optical characterization of BaWO<sub>4</sub> and PbWO<sub>4</sub> thin films prepared by a chemical route". *J. Euro. Ceram. Soc.*, v.23 p. (16): 3001, 2003.
- [46] A. P. A. Marques, D. M. De Melo, C. A. Paskocimas, P. S. Pizani, E. R. Leite, E. Longo. "Photoluminescence properties of BaMoO<sub>4</sub> amorphous thin films". *J. Solid State Chem.*, v.178, p.(7): 2346, 2005.
- [47] A. P. A. Marques, D. M. De Melo, C. A. Paskocimas, P. S. Pizani, M. R. Joya, E. R. Leite, E. Longo. "Photoluminescent BaMoO<sub>4</sub> nanopowders prepared by complex polymerization method (CPM)". *J. Solid State Chem.*, v.179, p.(3): 671, 2006.
- [48] I. L. V. Rosa, A. P. A. Marques, M. T. S. Tanaka, D. M. A. Melo, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela. "Synthesis, Characterization and Photophysical Properties of Eu<sup>3+</sup> Doped in BaMoO<sub>4</sub>". *J. Fluoresc.*, v.18, p. 239, 2008.

- [49] S. De Lazaro, J. Milanez, A. T. De Figueiredo, V. M. Longo, V. R. Mastelaro, F. S. De Vicente, A. C. Hernandez, J. A. Varela, E. Longo. "Relation between photoluminescence emission and local order/disorder in the CaTiO<sub>3</sub> lattice modifier". *Appl. Phys. Lett*, v.90, p.(11): 111904, 2007.
- [50] A. T. DeFigueiredo, V. M. Longo, S. De Lazaro, V. R. Mastelaro, F. S. De Vicente, A. C. Hernandez, M. L. Siu, J. A. Varela, E. Longo, E. "Blue-green and red photoluminescence in CaTiO<sub>3</sub>:Sm". *J. Lumines*, v.126, p.(2): 403, 2007.
- [51] V. M. Longo, L. S. Cavalcante, A. T. De Figueiredo, L. P. S. Santos, E. Longo, J. A. Varela, J. R. Sambrano, C. A. Paskocimas, F. S. De Vicente, A. C. Hernandez. "Highly intense violet-blue light emission at room temperature in structurally disordered SrZrO<sub>3</sub> powders". *Appl. Phys. Lett*, v.90, p.(9): 091906, 2007.
- [52] M. F. C. Gurgel, J. W. M. Espinosa, A. B. Campos, I. L. V. Rosa, M. R. Joya, A. G. Souza, M. A. Zaghete, P. S. Pizani, E. R. Leite, J. A. Varela, E. Longo. "Photoluminescence of crystalline and disordered BTO : Mn powder: Experimental and theoretical modeling". *J. Lumines*, v.126, p.(2): 771, 2007.
- [53] W. F. Zhang, Z. Yin, M. S. Zhang. "Study of photoluminescence and electronic states in nanophase strontium titanate". *Appl Phys A*, v.70, p.93, 2000.
- [54] F. M. Pontes, C. D. Pinheiro, E. Longo, E. R. Leite, S. R. De Lazaro, R. Magnani, P. S. Pizani, T. M. Boschi, F. Lanciotti. "Theoretical and experimental study on the photoluminescence in BaTiO<sub>3</sub> amorphous thin films prepared by the chemical route". *J Lumin*, v. 104, p.175, 2003.
- [55] R. C. Lima, E. C. Paris, E. R. Leite, J. W. M. Espinosa, A. G. Souza, E. Longo. "Structural Order-Disorder Transformations Monitored by X-ray Diffraction and Photoluminescence". *J. Chem. Educ*, v.84, p.(5): 814, 2007.

- [56] C. D. Pinheiro, E. Longo, E. R. Leite, F. M. Pontes, R. Magnani, J. A. Varela, P. S. Pizani, T. M. Boschi, F. Lanciotti. "The role of defect states in the creation of photoluminescence in SrTiO<sub>3</sub>". *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process*, v.77, p.(1): 81, 2003.
- [57] L. E. B. Soledade, E. Longo, E. R. Leite, F. M. Pontes, F. Lanciotti, C. E. M. Campos, P. S. Pizani, J. A. varela. "Room-temperature photoluminescence in amorphous SrTiO<sub>3</sub> - the influence of acceptor-type dopants". *Appl Phys A-Mater Sci Process*, v.75, p.629, 2002.
- [58] E. R. Leite, E. C. Paris, F. M. Pontes, C. A. Paskocimas, E. Longo, F. Sensato, C. D. Pinheiro, J. A. Varela, P. S. Pizani, C. E. M. Campos, F. Lanciotti. "The origin of photoluminescence in amorphous lead titanate". *J. Mater. Sci*, v.38, p.1175, 2003.
- [59] D. L. Wood, J. Tauc "Weak absorption tails in amorphous semiconductors". *Phys. Rev. B*, v.5, p.(8): 3144, 1972.
- [60] E. Longo, E. Orhan, F. M. Pontes, C. D. Pinheiro, E. R. Leite, J. A. Varela, P. S. Pizani, T. M. Boschi, F. Lanciotti, A. Beltran, J. Andres. "Density functional theory calculation of the electronic structure of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>: Photoluminescent properties and structural disorder". *Phys. Rev. B*, v.69, p.(12): 125115, 2004.
- [61] S. De Lazaro, J. Milanez, A. T. De Figueiredo, V. M. Longo, V. R. Mastelaro, F. S. de Vicente, A. C. Hernandez, J. A. Varela, E. Longo. "Relation between photoluminescence emission and local order-disorder in the CaTiO<sub>3</sub> lattice modifier". *Appl. Phys. Lett*, v.90, p.(11): 111904, 2007.
- [62] E. Orhan, V. C. Aalbarici, M. T. Escote, M. A. C. Machado, P. S. Pizani, E. R. Leite, J. R. Sambrano, J. A. Varela, E. Longo. "A DFT rationalization of the room temperature photoluminescence of Li<sub>2</sub>TiSiO<sub>5</sub>". *Chem. Phys. Lett*, v.398, p.(4-6): 330, 2004.
- [63] M. S. Anicete, L. S. Cavalcante, E. Orhan, E. C. Paris, L. G. P. Simões, M. R. Joya, I. L. V. Rosa, P. R. De Lucena, M. Santos, P. S. Pizani, E. R. Leite, J. A. Varela, E. Longo. "The role of structural order-disorder for visible intense photoluminescence in the BaZr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> thin films". *Chem. Phys*, v.316, p.260, 2005.

- [64] J. Andres, A. Beltran, Química teórica y computacional, Cap. 4.
- [65] F. Kellendonk, G. Blasse "Luminescence and Energy-Transfer in  $\text{EuAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ ". *J. Chem. Phys*, v.75, p.561, 1981.
- [66] E. R. Leite, F. M. Pontes, E. C. Paris, C. A. Paskocimas, E. J. H. Lee, E. Longo, P. S. Pizani, J. A. Varela, V. Mastelaros. "Amorphous lead titanate: a new wide-band gap semiconductor with photoluminescence at room temperature". *Adv. Mat. Opt. Electron*, v.10, p.235, 2000.
- [67] K. Asokan, J. C. Jan, J. W. Chiou, W. F. Pong, M. H. Tsai, Y. K. Chang, Y. Y. Chen.; H. H. Hsieh, H. H. J. Lin, Y. W. Yang, L. J. Lai, I. N. Lin. "The electronic structure of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  probed by X-ray absorption spectroscopy". *J. Solid State Chem*, v.177, p.(8): 2639, 2004.
- [68] F. Farges, G. E. Brown, J. J. Rehr. "Ti K-edge XANES studies of Ti coordination and disorder in oxide compounds: Comparison between theory and experiment". *Phys. Rev. B*, v.56, p.(4): 1809, 1997.
- [69] V. M. Longo, A. T. De Figueiredo, S. De Lásaro, M. F. Gurgel, M. G. S. Costa, C. O. Paiva Santos, J. A. Varela, E. Longo, V. R. Mastelaro, F. S. De Vicente, A. C. Hernandez, R. W. Franco. *J. Appl. Phys*, v.104, p.023515, 2008.
- [70] F. M. Pontes, E. B. Araújo, R. Leite, J. A. Eiras, E. Longo, J. A. Varela, M. A. Pereira da Silva. "Microstructure and dielectric properties of  $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$  thin film produced by the polymeric precursor method". *J. Mater. Res*, v. 15, p. (5): 1176, 2000.
- [71] C. Masingboon, S. Maensiri, T. Yamwong, P. Anderson, S. Eraphin. "Nanocrystalline  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  powders prepared by egg white solution route: synthesis, characterization and giant dielectric properties", *Applied Physics A*, v. 91, p. 87–95, 2008.
- [72] L. Marchin, S. Guillemet-Fritsch, B. Durand, Soft chemistry synthesis of the perovskite  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , *Progress in Solid State Chemistry*, v. 36, p.151–155, 2007.
- [73] D. R. Lide., Handbook of chemistry and physics, 84 ed, 2003, 2475p.
- [74] K. Nakamoto. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4th edition, Wiley, New York, 1986 (pp. 386–388).

- [75] G. Socrates. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Tables and Chartes, Third Edition, John Wiley & Sons, LTD, England, 2001, 374p.
- [76] A. T. Figueiredo, Influência da Ordem–Desordem Estrutural na Fotoluminescência do  $\text{CaTiO}_3$ . Tese de doutorado, 95 p. Programa de Pós Química em Química UFSCar, 2007.
- [77] S. Lazaro, J. F. Milanez, A. T. Longo, V. M. Mastelaro, V. R. De Vicente, F. S. Hernandez, J. A. Varela, E. Longo, "Relation between photoluminescence emission and local orderdisorder in the  $\text{CaTiO}_3$  lattice modifier". *Appl. Phys. Lett*, v. 90, p. (11): 111904, 2007.
- [78] N. Kolev, R.P. Bontchev, A. J. Jacobson, V. N. Popov, "Raman spectroscopy of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ", *Physical Review B*, v. 66, p. (132) 102–132106, 2012.
- [79] L. C. Kretle, A. F. L. Almeida, R. S. Oliveira, J. M. Sasaka, A. S. B. Sombra, "Electrical and optical properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  substrates for microwave devices and antennas", *Microwave and Optical Technology Letters*, v.39, p.145–150, 2003.
- [80] D.L. Wood, J. Tauc, "Weak absorption tails in amorphous semi- conductors", *Physical Review B*, v. 5, p. 3144–3151, 1972.
- [81] P.Kubelka, F. Munk, "Ein beitrage zur optic des farbanstriche, Zeitschrift fur Technische Physik", v. 12, p. 593–601, 1931.
- [82] Callister JR., W. D. Materials science and engineering: an introduction. 4. ed. New York: J. Wiley & Sons, 1997.
- [83] Shriver & Atkins, Química Inorgânica, Bookman, 2008, 4a. Ed. (Tradução da 4a. ed. - Oxford Univ. Press, 2006 - D.F. Shriver, P.W. Atkins , T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller e F.A. Armstrong)
- [84] B. Bouma, G. Blasse, "Dependence of luminescence of titanates on their crystal structure". *J. Phys. Chem. Solids*, v. 56, p. (2): 261, 1995.
- [85] A.P.A.Marques, D. M. A. Melo, C. A. Paskocimas, P. S. Pizani, M. R. Joya, E. R. Leite, E. Longo, "Photoluminescent  $\text{BaMoO}_4$  nano powders prepared by complex polymerization method (CPM)", *Journal of Solid State Chemistry*, v. 179, p. 671–678, 2006.
- [86] G. L. Yuan, L. W. Martin, et al, *Appl. Phys. Lett*, v. 95, p. 012904, 2009.
- [87] <http://ca.iq.usp.br/conteudo2.php?itemid=30> (Acesso 04/11/2015 às 20:53)
- [88] V. R. Constantino. Preparação de compostos de Alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. *Quím. Nova*, São Paulo , v. 25, n. 3, p. 490-498, maio 2002 .
- [89] A. F. S. Rodrigues,(coord.). Economia Mineral do Brasil – Brasília-DF: DNPM. 2009.

- [90] K. A. S. Quelhas, Estudo da Corrosão do Nióbio em Meio Metanólico. 2007. 90 f. Tese (Doutorado) - Ufrj, Rio De Janeiro, 2007.
- [91] A. Renznitchenko, A. V. Turik, E. M. Kuznetsova, V. Sakhnenko. "Piezoelectricity in  $\text{NaNbO}_3$  ceramics". *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 13, p. 3875-3881, 2001.
- [92] H. D. Megaw. "The seven phases of sodium niobate". *Ferroelectrics*, v. 7, n. 1-4, p. 87-89, 1974.
- [93] S. Lanfred, Preparação Por Via Úmida, Caracterização e Estudo das Propriedades Elétricas dos Metaniobatos de Lítio, de Sódio e de Potássio. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 1993.
- [94] A. M. Zukauskas, S. Shur, R. Gaska. Introduction to Solid-State Lighting. 1. ed. New York: John Willwy & Sons, 2002.
- [95] E. F. Schubert. Light-Emitting Eiodes. 2. ed. Cambridge. Cambridge University Press, 2003.
- [96] W. H. Jr. Hayt, J. A. Buck. Engineering Electromagnetics, 4. ed. Rio de Janeiro: McGraw Hill, pp. 597, 2001
- [97] F. K. Yam, Z. Hassan. "Innovative Advances in LED Technology". *Microelectronics Journal*, v. 36, p. 129-137, 2005.
- [98] J. M. Xue, S. Ezhilvalavan, X. S. Gao, J. Wang. "Strontium-titanate-doped lead metaniobate ferroelectric thin films". *Applied Physics Letters*, v.81, p. 877, 2002.
- [99] Q. Q. Jian, C. P. Wan, W. Yu, L. Hellen, C. Wah, L. T. Long. "Dielectric properties of barium titanate ceramics doped by  $\text{B}_2\text{O}_3$  vapor". *Journal of Applied Physics*, v.96, p. 6937, 2004.

[100] Allport, Christopher, Sines, Paul Schreiner, Brandon, Das, Biswajit. Education in Three Dimensions: Using Virtual Reality in Education for Illustrating Spatial Relationships' (Acesso: 24/11/2015 às 10:43).

[101] A.M. Maliska, Microscopia eletrônica de varredura e microanálise. UFSC, SantaCatarina (2004).

[102] S. Joel, Propriedades óticas e elétricas de filmes de óxidos de titânio dopados com Nióbio. Dissertação de Doutorado. Universidade do estado de Santa Catarina (UDESC). Joinville, 2015.

[103] N. M. Trindade, Investigação das propriedades ópticas de ZnO e ZnO dopado com Alumínio. Dissertação de doutorado. Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho (UNESP). Sorocaba, 2015.

## Anexos

Em todos os gráficos pode ser observado que a medida que aumentamos a concentração da dopagem e a temperatura de calcinação reduz a emissão de FL.

A emissão de FL nas estruturas do tipo *perovskita* está associada com 2 fatores: distorção de célula unitária e as espécies que compõem esta célula unitária. Na Figura 60 temos uma representação de como fica a célula unitária da perovskita a medida que são tratadas termicamente. Pode-se ver que as amostras que apresentaram melhor emissão de FL foram calcinadas a 500°C que são ortorrômbica, por sua vez as amostras que apresentaram menor emissão de FL foram calcinadas a 900°C que apresenta estrutura cúbica, sem nenhum defeito ou distorção.

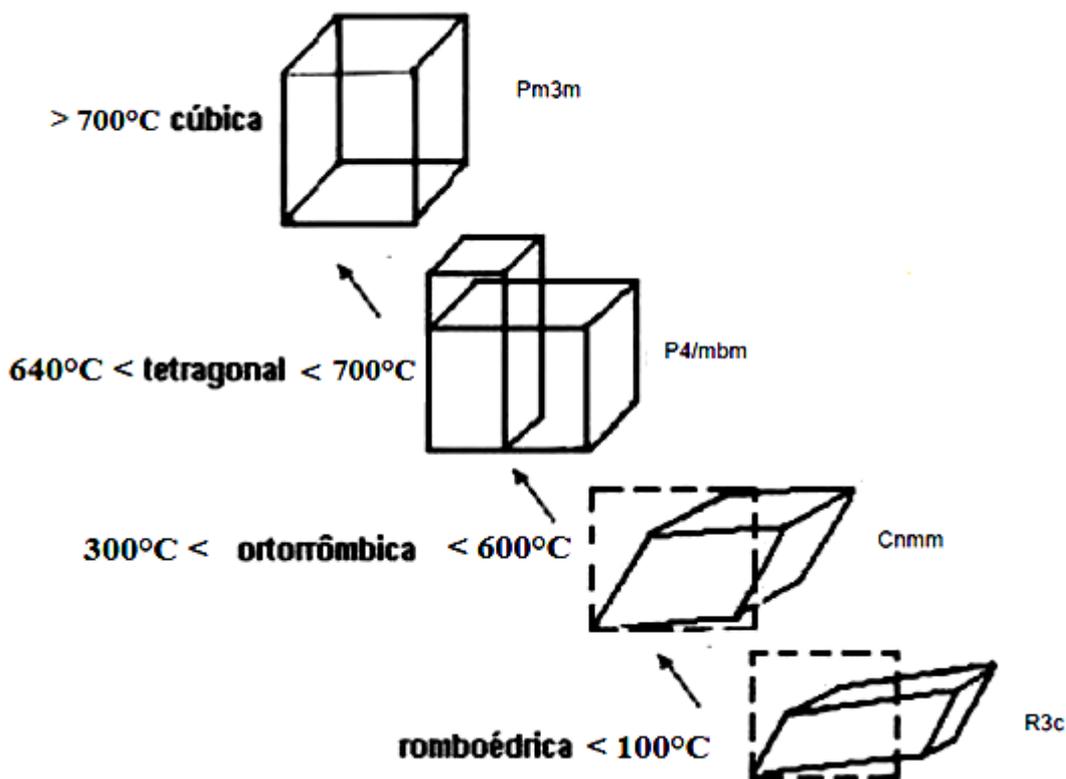


Figura 560: Representação da organização estrutural com o aumento da temperatura [91][92][93].

O outro fator que colabora para a emissão de FL está relacionado com a coexistência do cluster  $[\text{TiO}_6 - \text{TiO}_5]$  em uma estrutura ortorrômbica como ilustrado na Figura 61, na qual a falta de carga é compensado por uma vacância de oxigênio [19].

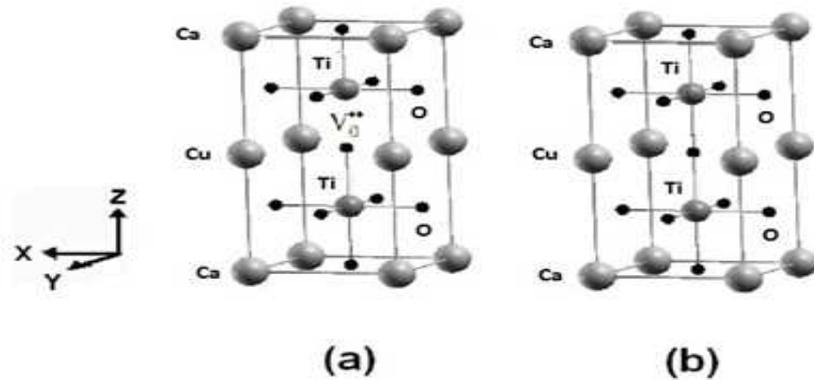


Figura 57: Modelo ilustrando o cluster  $[\text{TiO}_6 - \text{TiO}_5]$  combinado em uma estrutura ortorrômbica.

A coexistência do do cluster  $[\text{TiO}_6 - \text{TiO}_5]$  em uma estrutura ortorrômbica sob excitação, ocorre transferência de carga do orbital 2d do oxigênio para o orbital 4d do Titânio como mostrado na Figura 62 e relatado pelo grupo de pesquisa do LIEC [69].

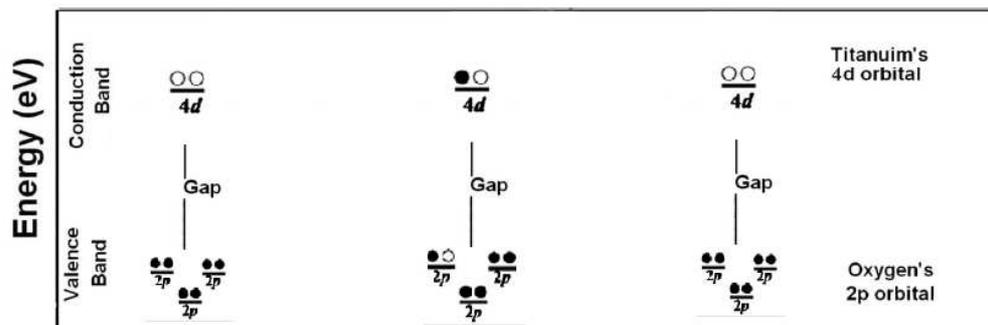


Figura 58: Transferência de carga do orbital 2d do oxigênio para o orbital 4d do Titânio.

Este aglomerado combinado em uma estrutura ortorrômbica gera uma vacância que propicia uma transferência de elétrons, esta transferência de elétrons confere a propriedade de emissão da FL.

Todas as amostras que apresentam FL tem em sua estrutura a coexistência do cluster  $[\text{TiO}_6 - \text{TiO}_6]$  e  $[\text{TiO}_6 - \text{TiO}_5]$  como ilustrado na Figura 61, mas quando é feita a dopagem com Nióbio, o titânio do cluster  $[\text{TiO}_6 - \text{TiO}_6]$  que coexiste com o cluster  $[\text{TiO}_6 - \text{TiO}_5]$  é

substituído pelo Nióbio formando o cluster  $[\text{TiO}_6 - \text{NbO}_5]$ , apresentando uma vacância de oxigênio possibilitando a transferência de elétrons sob uma excitação. Entretanto quando aumentamos a dopagem com o Nióbio, ocorre a formação do cluster  $[\text{NbO}_5 - \text{NbO}_5]$ , que a forma como ficam organizado na célula cristalina não promovem a transferência de elétrons reduzido a emissão de FL como foi comprovado pelos análises de fotoluminescência. A Figura 63 ilustra os clusters formados quando dopados com Nióbio.

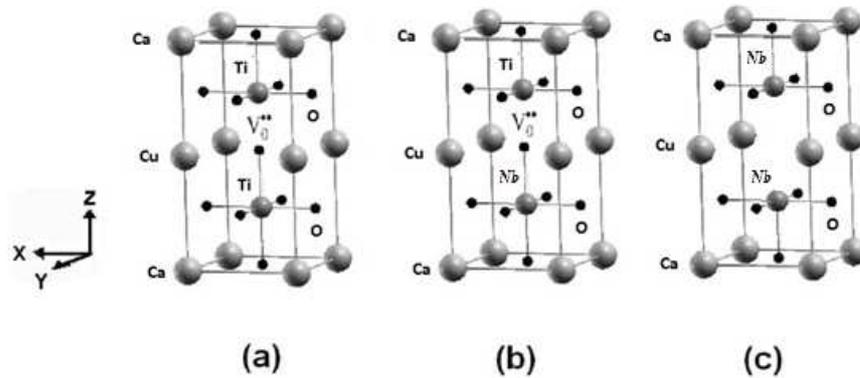


Figura 59: Modelo ilustrando o cluster (a)  $[\text{TiO}_6 - \text{TiO}_5]$ , (b)  $[\text{TiO}_6 - \text{NbO}_5]$  e (c)  $[\text{NbO}_5 - \text{NbO}_5]$  combinado em uma estrutura ortorrômbica, reduzindo as emissões de PL a medida que aumentamos a dopagem com Nióbio.

Nas amostras dopada com Alumínio, é visível por difração de raio x (Figuras 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27 e 28), a presença de  $\alpha$ -alumina coordenada com 6 átomos de oxigênios isolado e combinada com outras estruturas. Como repostado pelo grupo de pesquisa do LIEC [69], um dos requisitos para uma emissão de FL é a combinação de  $[\text{TiO}_6 - \text{TiO}_5]$  em uma estrutura ortorrômbica, mas a medida que aumentamos a dopagem com o Alumínio, o titânio pentacoordenado  $[\text{TiO}_5]$  é substituído pelo  $[\text{AlO}_6]$  reduzindo a emissão de FL. Na Figura 64 é mostrado um modelo de como fica as estruturas ortorrômbicas com os cluters  $[\text{TiO}_6 - \text{TiO}_6]$ ,  $[\text{TiO}_6 - \text{TiO}_5]$  e  $[\text{TiO}_6 - \text{AlO}_6]$ . A medida que o cluster  $[\text{TiO}_6 - \text{TiO}_5]$  é substituído pelo  $[\text{TiO}_6 - \text{AlO}_6]$ , some as vacâncias provocada pelo oxigênio que é o portador de carga, não ocorrendo a transferência de elétrons doorbital 2d do oxigênio para o orbital 4d do Titânio, como comprovado pelas análises de fotoluminescência.

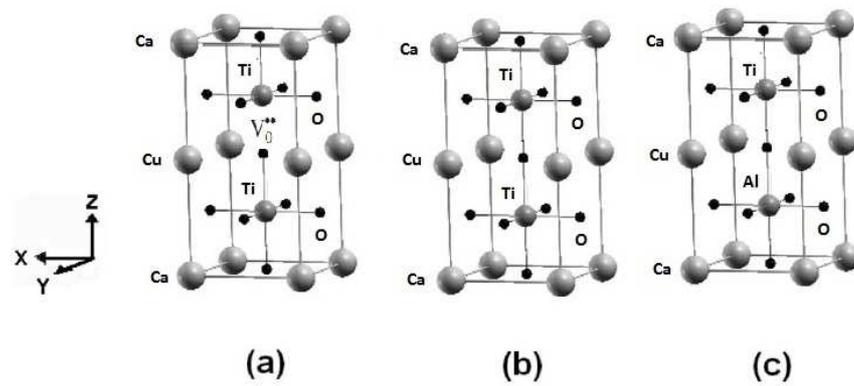


Figura 604: Modelo ilustrando o cluster (a)  $[\text{TiO}_6 - \text{TiO}_6]$ , (b)  $[\text{TiO}_6 - \text{TiO}_5]$  e (c)  $[\text{TiO}_6 - \text{AlO}_6]$  combinado em uma estrutura ortorrômbica, reduzindo as emissões de FL.

A medida que aumentamos a concentração dos dopantes, reduzimos a emissão de FL. As melhores emissões de FL para todas as amostras foi obtida a partir da estrutura que não era completamente amorfa ( $300^\circ\text{C}$ ) nem totalmente ordenada ( $800^\circ\text{C}$ ), mas como pode ser verificado, quando temos a coexistência de uma organização e desorganização estrutural como foi proposto com por Gurgel [41], temos uma grande emissão de FL. Essa coexistência de organização e desorganização pode ser verificado quando as amostras são calcinadas a  $500^\circ\text{C}$ . A medida que aumentamos a temperatura de calcinação no forno convencional reduzimos vacâncias de oxigênio [86]. Os oxigênios são os portadores de carga que combinados em diferentes coordenações com o metal formado de rede, gera clusters de  $[\text{TiO}_6 - \text{TiO}_6]$  e  $[\text{TiO}_6 - \text{TiO}_5]$ , que quando excitados com uma fonte de energia apresentam emissão de PL. Nas amostras dopadas com Nióbio, que uma espécie doadora de elétrons, as cargas do oxigênio ficam mais disponível e de fácil excitação se comparado com as amostras dopadas com o Alumínio, que é uma espécie aceptora de elétrons e acaba gerando um efeito contrário, deixando as cargas pouco disponível sendo de difícil excitação.