

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**Processamento de Titanato de Cobre e Cálcio (CCTO) Pelo Método  
dos Precursores Poliméricos para Aplicação em Dispositivos  
Fotoluminescentes**

**Alexandra Sciani Negreiros**

**Itajubá, Junho de 2014**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**Alexandra Sciani Negreiros**

**Processamento de Titanato de Cobre e Cálcio (CCTO) Pelo Método  
dos Precursores Poliméricos para Aplicação em Dispositivos  
Fotoluminescentes**

**Dissertação submetida ao Programa de  
Pós-Graduação em Materiais para Engenharia  
como parte dos requisitos para obtenção do  
Título de Mestre em Materiais para Engenharia.**

**Área de Concentração: Materiais não metálicos**

**Orientador: Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva**

**Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Moura Filho**

**Junho de 2014**

**Itajubá - MG**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**Alexandra Sciani Negreiros**

**Processamento de Titanato de Cobre e Cálcio (CCTO) Pelo Método  
dos Precursores Poliméricos para Aplicação em Dispositivos  
Fotoluminescentes**

Dissertação aprovada por banca examinadora em 06 de junho de 2014, conferindo ao autor o título de ***Mestre em Materiais para Engenharia.***

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva (Orientador) - UNIFEI

Prof. Dr. Francisco Moura Filho (Co-orientador) - UNIFEI

Prof. Dr. Carlos Alberto de Freitas (DCTA/IEAv/EFA)

Prof. Dr. Ricardo Stisuka (UNIFEI – Itabira)

**Itajubá**

**2014**

## PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DESTA DISSERTAÇÃO

NEGREIROS, A. S. (Alexandra Sciani Negreiros); da SILVA, M. R. (Manoel Ribeiro da Silva); Moura Filho, F. (Francisco Moura Filho). *Nonlinear electrical characterization of ceramics polycrystalline based  $Ca_{1-x}Mg_xCu_3Ti_4O_{12}$* . XII SBPMat, Campos de Jordão. Anais do XII SBPMat. Campos do Jordão convention Center - SP – 2013

NEGREIROS, A. S. (Alexandra Sciani Negreiros); da SILVA, M. R. (Manoel Ribeiro da Silva); Moura Filho, F. (Francisco Moura Filho). *Caracterização morfológica do CCTO obtida por rota química*. XXVI ERSBQ – XXVI ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA UFOP - UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO – MG – 2012.

## **Dedicatória**

Dedico o meu trabalho minha mãe, Sra. Ivete Sciani, ao meu orientador Dr. Manoel Ribeiro da Silva e ao meu co-orientador Dr. Francisco Moura Filho. Enfim, dedico este estudo a todos que me apoiaram e acreditaram no meu esforço e sucesso.

## Agradecimentos

Esta dissertação representa uma grande conquista acadêmica, repleta de dificuldades superadas pela minha perseverança e dedicação, como também, pelas contribuições de pessoas que, para tal realização, tenho a agradecer:

Dedico e agradeço este trabalho a Deus por tudo que tem feito na minha vida, que me concedeu o benefício deste aprendizado. Este estudo não seria possível sem o apoio e colaboração de inúmeras pessoas que direta ou indiretamente auxiliaram na elaboração desta dissertação. Agradeço minha querida mãe Ivete Sciani, pelo amor, carinho, dedicação em todo esse tempo. Aos irmãos, Anthony Marcius, Douglas e Natália pelo incentivo e ajuda. Ao meu orientador, prof. Dr. Manoel da Silva, pela ajuda e orientação neste trabalho e ao meu co-orientador, prof. Dr. Francisco Moura Filho, pela confiança, paciência, apoio, amizade durante a elaboração deste trabalho. Agradeço também aos pesquisadores colaboradores: Dr. Marcelo Zampieri - responsável pelas medidas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, Raman e UV-Visível; prof. Dr. Maria Aparecida Zaghete – colaboração na caracterização estrutural.

Aos professores, bibliotecários e funcionários do da Unifei campus Itabira por possibilitarem as condições adequadas para a realização desta dissertação. Aos amigos pelo permanente incentivo, colaboração, amizade, momentos de lazer e inesquecível convívio profissional.

A CAPES, CNPQ e FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

Muito obrigada!

## **Resumo**

**Negreiros, A. S.(2014)**, *Processamento De Titanato De Cobre E Cálcio (CCTO) Pelo Método Dos Precursores Poliméricos Para Aplicação Em Dispositivos Fotoluminescentes, Itajubá - MG, 45p. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia) - Instituto de Física e Química, Universidade Federal de Itajubá.*

Cerâmicas a base de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) têm despertado grande interesse científico e tecnológico após a descoberta da sua elevada constante dielétrica. Uma outra propriedade dos titanatos e sua característica óptica que tem despertando grande interesse entre os pesquisadores. Neste projeto de pesquisa, obteve-se pós cerâmicos CCTO pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) com propriedade fotoluminescente em função do grau de ordem e desordem dos pós-processados. Os pós-obtidos após processamento foram caracterizados por: termogravimetria, para verificar as faixas de temperatura em que o material processado tem perda de massa; difração de raios-X, para determinar a estrutura cristalográfica e estimar os tipos de defeitos desenvolvidos; espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, para analisar os diferentes modos de vibração apresentados pelo material; espectroscopia Raman, para caracterizar e identificar as unidades estruturais do material e fotoluminescência para constatar a validade do método na obtenção de compostos que possam ser utilizados como dispositivos luminescentes.

### ***Palavras-chave***

CCTO, constante dielétrica, fotoluminescência, precursores.

## **Abstract**

**Negreiros, A. S. (2014),***Processamento De Titanato De Cobre E Cálcio (CCTO) Pelo Método Dos Precursores Poliméricos Para Aplicação Em Dispositivos Fotoluminescentes, Itajubá - MG, 45p. Dissertation (MSc in Engineering Materials) - Institute of Physics and Chemistry, Federal University of Itajubá.*

Ceramic -based  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) have attracted great scientific and technological interest after the discovery of its high dielectric constant. Another property of titanate and its optical characteristic that has aroused great interest among researchers. In this research project, we obtained CCTO ceramic powders by the polymeric precursor method (Pechini) with photoluminescent properties depending on the degree of order and disorder of the post-processed. The obtained after post-processing were characterized by thermogravimetric analysis to verify the temperature ranges in which the raw material is weight loss; X-ray diffraction to determine the crystal structure and estimate the types of defects developed ; infrared spectroscopy with Fourier transform to analyze the different modes of vibration of the material presented ; Raman spectroscopy to identify and characterize the structural units of the photoluminescence material, and to verify the validity of the method in obtaining the compounds which can be used as luminescent devices.

### **Keywords**

CCTO, dielectric constant, photoluminescence, polymeric precursors.

## Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura cristalina do  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ .

Figura 2: Esquema representando o método Pechini.

Figura 3: Modelo esquemático das bandas eletrônicas.

Figura 4: Modelos esquemáticos das recombinações envolvidas nas emissões.

Figura 5: Representação esquemática do modelo de banda larga.

Figura 6: Curvas de termogravimetria das resinas de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  em atmosfera de Ar.

Figura 7: Curvas de termogravimetria das resinas de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$   $5^\circ\text{C}/\text{min}$  em atmosfera de Ar.

Figura 8: espectro de FT - IR dos pós CCTO tratados termicamente de 300 a  $750^\circ\text{C}$  durante 2 horas em condições ambientais.

Figura 9: Espectroscopia Raman despolarizado a temperatura ambiente para os pós de CCTO calcinado a  $750^\circ\text{C}/2\text{h}$ .

Figura 10: Difratoograma de raios X da evolução estrutural dos sistemas CCTOcalcinaados de 300 a  $750^\circ\text{C}$

Figura 11: Espectros de fotoluminescência para os pós desordenados de CCTO calcinado de 300 a  $750^\circ\text{C}/2\text{h}$  em atmosfera de Ar.

Figura 12: Dependência espectral da absorbância para os pós desordenados e cristalinos de CCTO.

## Lista de abreviaturas e siglas

A = absorbância (ou absorvância)

ABO<sub>3</sub> = perovskita cúbica

ACD = alta constante dielétrica

BC = banda de condução

BV = banda de valência

*c* = concentração de substância absorvente no meio

CCTO = CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (titanato de cobre e cálcio)

*d* = distância interplanar

DRX = difratometria de raio X

$\epsilon$  = constante dielétrica

GBBL = camada de barreira do grão - grainboundarybarrierlayer

*I*<sub>0</sub> = intensidade da luz incidente

IBLC = capacitor camada nanométrica de barreira interna - barrierlayer capacitor

*L* = distância que a luz atravessa pelo corpo

*N* = é um múltiplo inteiro

MPP = Método dos Precursores Poliméricos

NBLC = Camada capacitiva na barreira interna do contorno de grão - nanosizedbarrierlayer capacitor

TG = termogravimetria

$\lambda$  = comprimento de onda do feixe de radiação (comprimento de onda do feixe de luz)

PL = Fotoluminescência

FT IR = Espectroscopia no UV-visível

## **Lista de Tabelas:**

Tabela 1 - Reagentes que serão utilizados nesta pesquisa, com suas respectivas características.

Tabela 2 – Padronização das soluções estoques.

## SUMÁRIO

<b>PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DESTA DISSERTAÇÃO</b>	<b>4</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>8</b>
<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>13</b>
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	13
1.2 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVAS PARA O TRABALHO	15
1.3 Objetivos	15
1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	15
2.1 Estrutura cristalina do CCTO	16
2.2 Propriedades Físicas E Químicas do CCTO	17
2.3 EFEITOS DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO NAS PROPRIEDADES DO CCTO	18
2.4 MÉTODOS DE SÍNTESE DO CCTO	18
2.5 LUMINESCÊNCIA	21
<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>25</b>
3.1 REAGENTES	25
3.2 SÍNTESE	26
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	27
4.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES ESTOQUES	30
4.2 PADRONIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES ESTOQUES	30
4.3 TERMOGRAVIMETRIA	31
4.4 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL	32
4.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	33
4.6 Espectroscopia Raman	34
4.7 ESPECTROSCOPIA DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	36
4.8 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA	37

4.9 ESPECTROSCOPIA NOUV-VÍSEL	38
<b>CAPÍTULO 5</b>	<b>40</b>
<b>5.1 CONCLUSÕES</b>	<b>40</b>
<b>5.2 SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS</b>	<b>40</b>

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Nos dias atuais, a concorrência comercial estimulada pelas grandes empresas multinacionais tem direcionado o rumo das pesquisas científicas para o aperfeiçoamento ou busca de materiais que ofereçam atrativas propriedades físicas ou químicas, tais como: magnéticas, dielétricas, piezelétricas, ferroelétricas, catalíticas e fotoluminescentes [1-6]. Logo, o incremento de uma destas propriedades é de grande interesse para diversos setores industriais em virtude da necessidade de geração de novas tecnologias e do aumento ou prolongamento da eficiência de dispositivos e/ou equipamentos que venham a suprir as exigências estabelecidas pela sociedade moderna.

Por estes motivos, as empresas da área de eletrônicos, principalmente dos setores de comunicação móvel e de eletrodomésticos têm se destacado através do direcionamento da produção e/ou desenvolvimento das novas gerações de telefones celulares, tabletes e de mídias Blu-Ray [7,8]. Em ambos os casos, as propriedades ópticas são importantes no sentido de garantir um melhor desempenho ou funcionamento destes dispositivos eletrônicos. Enquanto os displays coloridos de telefones celulares e de tabletes se utilizam de foto emissões azul ou verde para finalidades de ordem estética, os aparelhos de Blu-Ray fazem uso de lasers violeta azul como princípio básico de funcionamento para a leitura/gravação de informação em discos compactos. Além disso, alguns outros aspectos têm sido considerados importantes neste setor, sendo eles: redução das dimensões dos sistemas eletrônicos; aumento da eficiência dos componentes emissores de luz visível; utilização de materiais não nocivos ao meio ambiente ou à saúde humana e uso de técnicas experimentais de baixo custo e ambientalmente corretas em todas as etapas de fabricação [9-11].

Neste sentido, os materiais com estrutura cúbica do tipo perovskita (titanato de bário, titanato de cobre e cálcio, entre outros) podem ser candidatos em potencial para a utilização na indústria eletrônica nacional. Óxidos com estrutura perovskita têm sido amplamente

pesquisados, não somente pelas propriedades luminescentes, mas também por suas propriedades elétricas, pois possuem alta permissividade dielétrica ( $\epsilon$ ), o que permite a fabricação de menores componentes capacitivos, oferecendo assim a oportunidade de diminuir o tamanho de dispositivos eletrônicos, não tendo sido ainda aplicado por possuir uma elevada perda dielétrica ( $\approx 0,15$ ) a temperatura ambiente [12].

O CCTO tem sido preparado por diversos pesquisadores através do método da síntese no estado sólido, no intervalo de temperatura de 1000-1050 °C, com tempo de tratamento térmico de até 48 h. Este método demanda um longo tempo de reação, altas temperaturas de calcinação e de outros tratamentos térmicos. Além disso, algumas fases secundárias ou subprodutos podem aparecer no pó calcinado e na cerâmica sinterizada [13-19]. Dessa forma, outros métodos de síntese vêm sendo procurados e testados nos últimos anos, envolvendo, por exemplo, a mistura homogênea dos íons metálicos em escala atômica, reduzindo assim o comprimento do caminho de difusão necessário, já que distâncias mais curtas de difusão usualmente levam a temperaturas e tempos de reação menores [20]. Dentre os métodos testados recentemente para a obtenção do CCTO está a rota do oxalato precursor [21], o método do complexo polimerizado [22], a rota de sol gel convencional [14, 17], a coprecipitação de oxalato [20], a síntese de citrato assistida por gel [23] e o método dos precursores poliméricos [24].

Baseado no que foi exposto anteriormente, verifica-se que para atingir o grande potencial das cerâmicas e pós para aplicações em dielétricos e materiais fotoluminescentes, é necessário conhecer tanto a síntese desses materiais como o controle da estabilidade da fase perovskita durante o seu processamento. Nesse contexto, o método dos precursores poliméricos, desenvolvido originalmente por Pechini, tem sido amplamente utilizado na obtenção de pós cerâmicos devido ao fato de propiciar uma elevada homogeneidade química em materiais multicomponentes. Pode-se obter um controle direto e preciso da estequiometria em sistemas complexos com temperaturas relativamente baixas de calcinação, além da possibilidade de obtenção de partículas na escala nanométrica com um maior controle da fase amorfa e cristalina, sendo estes os principais fatores que tornam este método de síntese promissor para o estudo do processo de fotoluminescência de pós dos compostos.

## 1.2 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVAS PARA O TRABALHO

As propriedades físicas e químicas do CCTO podem ser governadas ou modificadas por meio de um controle sobre a composição, tipo de estrutura, forma e tamanho das partículas. Porém, a literatura carece de explicações mais contundentes sobre influência destes fatores morfológicos e estruturais nas propriedades fotoluminescentes do CCTO.

Neste contexto a presente pesquisa científica tem como objetivo estudar síntese de pós policristalinos de CCTO pelo método dos precursores poliméricos e posteriormente investigar a influência do método de síntese na sua microestrutura e morfologia e, conseqüentemente, nas propriedades fotoluminescentes.

## 1.3 Objetivos

Sintetizar  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  pelo método dos precursores poliméricos para aplicação em dispositivos fotoluminescentes

## 1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Além da apresentação das considerações iniciais, motivação, justificativas e objetivos a serem alcançados, este trabalho é estruturado de forma a demonstrar o estado da arte em relação ao tema proposto por meio de uma revisão da literatura, discutir e analisar os resultados e apresentar as conclusões pertinentes ao trabalho e as possibilidades de aprimoramento da pesquisa no futuro.

Por fim, são apresentadas as conclusões gerais e as sugestões para desenvolvimento de próximos trabalhos.

## Capítulo 2

# REVISÃO DA LITERATURA

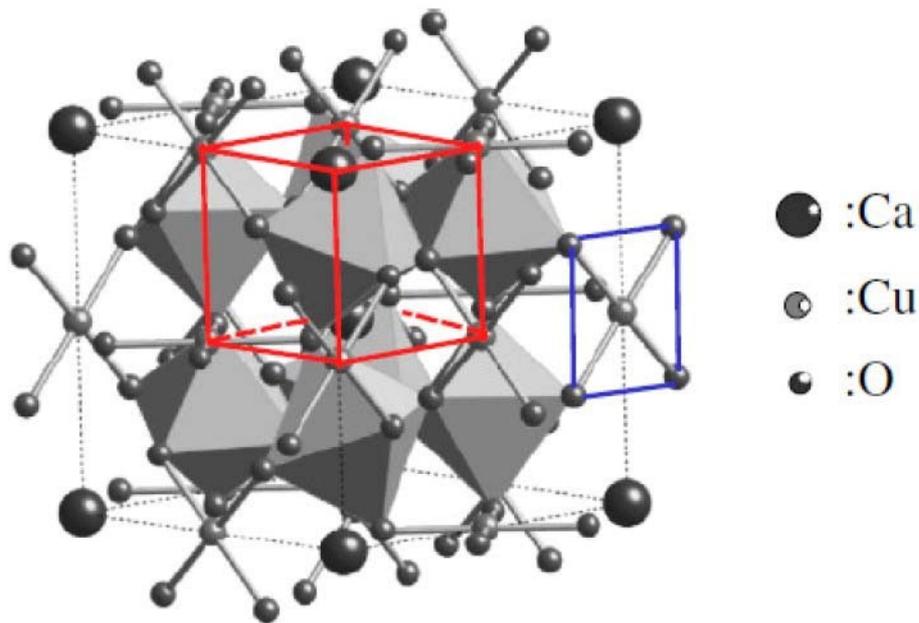
Neste capítulo será apresentada uma breve descrição sobre a estrutura cristalina do CCTO, um estudo sobre o efeito das condições de processamento nas suas propriedades, algumas características da técnica de síntese utilizada no trabalho, além da teoria sobre luminescência dos materiais e dos modelos de estruturas de bandas.

### 2.1 Estrutura cristalina do CCTO

O CCTO faz parte da família de compostos com estrutura perovskita (Fórmula geral  $ABO_3$ ), em que os íons  $Ca^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  compartilham o sítio A. Os primeiros estudos acerca da estrutura cristalina do CCTO foram feitos em 1967 por pesquisadores franceses. Bochu e co-autores [25] reportaram detalhadamente as análises estruturais nestes compostos em 1979.

Mais recentemente, em 2000, Subramanian e colaboradores [26], utilizando o método de difração de nêutrons, reportaram que a estrutura do CCTO pertence ao grupo especial  $Im\bar{3}$ , com parâmetro de rede de  $7,391\text{Å}$ , além disso, não foi observada nenhuma transição de fase estrutural de  $-238^\circ\text{C}$  até  $173^\circ\text{C}$ . De acordo com os autores, a estrutura perovskita deste material é mais compacta em comparação com a perovskita usual e seu octaedro  $TiO_6$  possui uma leve inclinação para formar um arranjo quadrado planar em torno do íon de  $Cu^{2+}$ . A Figura 1 apresenta a estrutura cristalina do CCTO.

Em 2001, Moussa e Kennedy [27], também utilizando o método de difração de nêutrons, confirmaram que a estrutura do CCTO pertence ao grupo especial  $Im\bar{3}$  e ficha JCPDS 75-2188 com parâmetro de rede de  $7,3798\text{ Å}$ . Nessa estrutura o octaedro ( $TiO_6$ ) possui uma leve inclinação para formar um arranjo quadrado planar em torno do íon  $Cu^{2+}$ . Nenhuma transição de fase foi observada até  $1000\text{ °C}$  e, foi sugerido como fator significativo para isso, a preferência do cobre pela geometria quadrado planar.



**FIGURA 1:** Representação da estrutura cristalina do  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . As linhas pontilhadas mostram a célula unitária que contém oito octaedros distorcidos de  $\text{TiO}_6$  e  $\text{CuO}_4$  quadrado planar. As linhas cheias são a célula unitária da estrutura perovskita tipo  $\text{ABO}_3$  e o arranjo quadrado planar  $\text{CuO}_4$  com os 4 átomos de oxigênio localizados nos vértices envolvendo o  $\text{TiO}_6$  [28].

## 2.2 Propriedades Físicas E Químicas do CCTO

Na última década, o CCTO tem se destacado às demais perovskitas por ser ainda pouco explorado e também por exibir propriedades físico-químicas de enorme relevância para o aperfeiçoamento ou desempenho de equipamentos, tais como resistores não-ôhmicos (também chamado de varistores) [29], dielétricos [26], sensores de gás [30] e dispositivos fotoluminescentes [31].

Analisando sob o aspecto estrutural, a célula cúbica distorcida do CCTO tem um volume aproximado de  $403,74 \text{ \AA}^3$  [25,26]. A rede cristalina deste composto tem sido normalmente dopada com diferentes elementos químicos (Fe, Mn, Nb, Mo, Ce, Mg e La) com a intenção de obter materiais varistores com menores perdas dielétricas ou novos materiais fosforescentes [23, 25-26, 31-32].

Independente da forma (pó, monocristal ou filme), o CCTO exibe uma intensa emissão fotoluminescente azul na temperatura ambiente, quando excitado com um laser de comprimento de onda da ordem de 488 nm [31].

## **2.3 EFEITOS DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO NAS PROPRIEDADES DO CCTO**

Um fato bastante conhecido na Literatura é que as propriedades elétricas, magnéticas e ópticas são fortemente dependentes das condições de síntese, seja na homogeneização dos precursores, na variação de sua estequiometria ou na realização de dopagens, além dos efeitos da atmosfera e do tempo e temperatura de sinterização, no caso do CCTO não é diferente [33-37].

Vários trabalhos tem reportado a presença de pequenas quantidades de fases secundárias durante a síntese do CCTO, principalmente o CuO. Um fato importante e apresenta somente a fase CCTO (100%), observados nos padrões de difração identificando segunda fase. Como possíveis fases de CuO e TiO<sub>2</sub>. A presença ou não de fases secundárias resulta em grandes variações na microestrutura e propriedades das cerâmicas de CCTO [15-18].

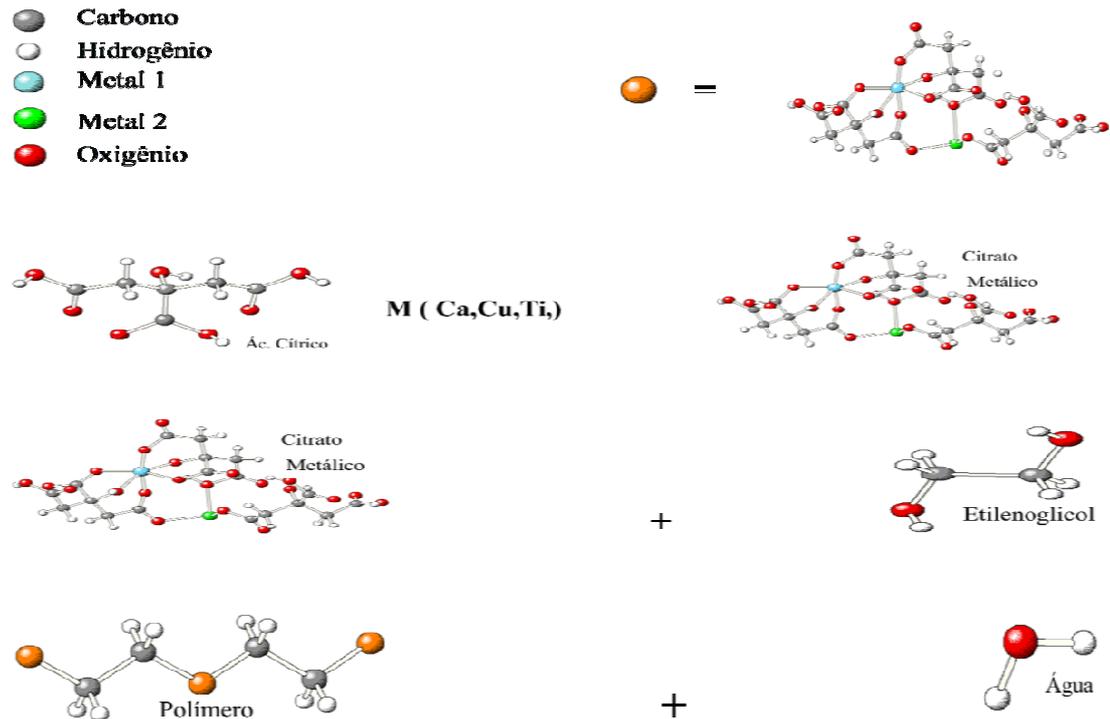
## **2.4 MÉTODOS DE SÍNTESE DO CCTO**

O método convencional de reação no estado sólido é amplamente utilizado para sintetizar CCTO. Este método de síntese produz pós com elevada quantidade de impurezas, com um tamanho de partícula grosseira, elevada distribuição de tamanho de partícula, partículas com morfologia irregulares e um elevado grau de heterogeneidade que tornaram este método de síntese inadequado. Outros métodos de síntese utilizados são método sol-gel, pirólise, método de co-precipitação, método do complexo polimerizado, método dos precursores poliméricos, combustão de solução, sinterização por micro-ondas e método hidrotermal convencional e hidrotermal assistido por micro-ondas [32].

### 2.4.1 Método dos Precursores Poliméricos

De acordo com Gao e colaboradores [40] e Lee e co-autores [41], a decomposição de precursor polimérico, também conhecido por método Pechini, é muito utilizada na obtenção de pós cerâmicos policristalinos e monofásicos, consistindo na formação de quelatos entre cátions metálicos e ácidos  $\alpha$ -hidroxicarboxílicos e, posterior poliesterificação quando submetidos a aquecimento em álcool polihidroxílico, sendo que a resina polimérica formada possui os cátions metálicos uniformemente distribuídos e pode ser calcinada em baixas temperaturas, produzindo óxidos com partículas finas que podem ser controladas quimicamente. Como a reação ocorre em meio aquoso, pode ser processada sem a necessidade de atmosfera especial ou vácuo, tornando o custo do processo acessível.

A adição de etilenoglicol à mistura leva à formação de um éster, que ao ser aquecido, polimeriza formando uma matriz orgânica através da solução. Finalmente, os componentes orgânicos são removidos pela pirólise da mistura entre 400°C e 500°C. Certos ácidos hidroxicarboxílicos, como o ácido cítrico, láctico, tartárico e glicólico, formam quelatos com íons metálicos. O ácido cítrico, quando comparado com a maior parte dos ácidos, é o mais usado em processamento de materiais cerâmicos por precursores orgânicos. Os complexos citratos de íons metálicos típicos tendem a ser estáveis devido à coordenação do íon citrato com o íon metálico, envolvendo dois grupos carboxílicos e um hidroxílico, como ilustra a Figura 2.



**FIGURA 2:** Esquema representando o método Pechini, onde ocorre a síntese de um poliéster, Posteriormente à reação de condensação de um poli álcool com um ácido carboxílico [41].

Nos processos de densificação e cristalização, os resíduos orgânicos devem ser previamente removidos, pois do contrário, bolhas e trincas podem ser formadas durante o tratamento térmico em altas temperaturas. Igualmente à presença de trincas, é indesejável a permanência de pequenos *clusters* de carbono no filme óxido. O tratamento térmico e atmosfera oxidante podem remover orgânicos remanescentes. Entretanto, se isso não for conduzido corretamente, o  $CO_2$  formado pode reagir com o óxido e formar carbonatos cristalinos.

A grande vantagem deste método de síntese é permitir a distribuição atômica dos cátions por toda a estrutura do polímero garantindo grande homogeneidade no pó obtido, sendo que a viscosidade associada à resina contribui para evitar a segregação dos componentes. Os pós obtidos também possuem elevada área específica, tamanho de partícula reduzido (o material sintetizado pode ser nanométrico), elevada pureza e distribuição de fases controladas. Este método pode ser utilizado na síntese de pós e filmes finos, com facilidade de inserção de dopantes e boa reprodutibilidade. Possui um custo acessível, uma vez que não necessita de atmosfera controlada, nem temperaturas elevadas e longos tempos de calcinação para a obtenção de material policristalino.

Na preparação de pós desordenados, alguns trabalhos têm sido desenvolvidos recentemente com excelentes resultados, devendo cada etapa do processo ser controlada a fim de preparar um filme fino cristalino com propriedades reprodutíveis e desejáveis, sendo essencial que as soluções precursoras sejam homogêneas.

## 2.5 LUMINESCÊNCIA

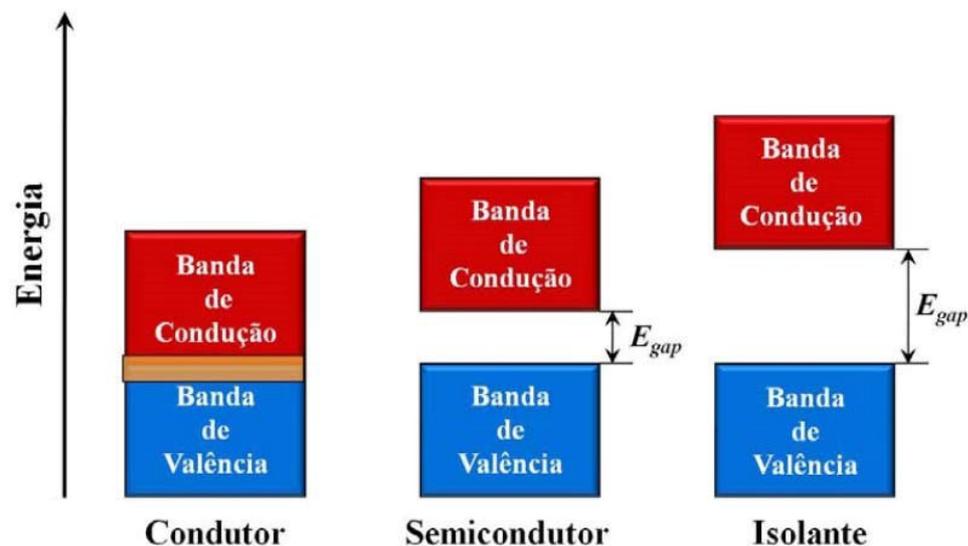
Na ciência e engenharia de materiais, pesquisadores têm buscado elucidar quais aspectos físicos dominam a luminescência em sólidos, buscando com isto, tornar tecnologicamente viável a reprodutibilidade e o aumento da eficiência de dispositivos eletro-ópticos, por exemplo: lâmpadas, *lasers*, sensores de radiação e diodos emissores de luz visível.

Na natureza, a luminescência é um fenômeno físico que pode se manifestar das mais variadas maneiras, dependendo essencialmente do tipo de energia responsável pelo processo de excitação eletrônica [42]. Para poder compreender os mecanismos fundamentais de excitação eletrônica em sólidos é necessário ter conhecimento sobre os níveis de energia. O modelo mais aceito explica que um átomo isolado tem estados quânticos estacionários caracterizados por níveis de energia discretos e quantizados, correspondendo aos orbitais atômicos (s, p, d e f). Em um átomo com muitos elétrons, o estado fundamental pode ser encontrado quando os vários elétrons são distribuídos nos níveis de menor energia possível, obedecendo sempre o Princípio de Exclusão de Pauli. Como o elétron é dotado de spin, cada orbital comporta dois elétrons de spins opostos. Entretanto, em estado sólido os átomos são numerosos e muito próximos em células unitárias, as quais se repetem infinitamente. Essa característica causa uma perturbação nos níveis de energia dos átomos, isto é, se aproximarmos um grande número de átomos, teremos então um grande número de níveis energéticos próximos uns dos outros formando uma banda de energia quase contínua. Contudo, para uma distância infinita, os níveis de energia de estados equivalentes coincidem e são iguais aos de um átomo isolado. À medida que a distância diminui, os níveis se separam devido à interação entre os vizinhos, dando origem a bandas de energia permitidas e proibidas [43]. A Figura 3 ilustra a configuração de bandas para três diferentes categorias de materiais (condutor, semicondutor e isolante).

Os condutores possuem uma elevada condutividade eletrônica, exatamente por causa de uma sobreposição existente entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) (parcialmente preenchida). Neste sentido, existe um grande número de elétrons livres disponíveis para as propriedades de condução, mesmo a temperatura ambiente [44].

Em um semicondutor, a BV (totalmente ocupada) e a BC (vazia) estão ligeiramente separadas por uma região proibida conhecida com *band gap*, onde não existem estados eletrônicos. Posteriormente a etapa de excitação, para que os elétrons os estados localizados próximos ao topo da BV e passem a ocupar aqueles situados abaixo da BC é necessário que consigam superar a energia de *band gap* ( $E_{gap}$ ). Um exemplo de semicondutor intrínseco é o Si ( $E_{gap} \approx 2$  eV) [44].

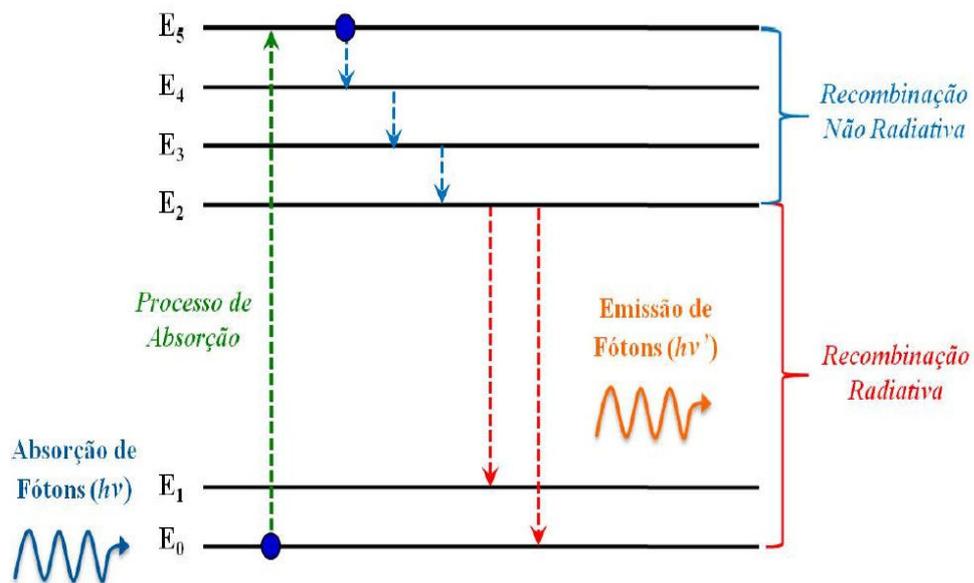
Um material é considerado isolante devido à presença de um enorme intervalo de energia entre a BV e a BC. Como resultado, os elétrons do sólido são suficientes apenas para preencher completamente os níveis de energia da BV. Podemos destacar como exemplo o diamante ( $E_{gap} \approx 7$  eV) [44-45].



**FIGURA 3:** Modelo esquemático das bandas eletrônicas de condutores, semicondutores e isolantes [44].

Dos inúmeros tipos de luminescência, a fotoluminescência (FL) é uma das mais conhecidas. Esta propriedade óptica é frequentemente verificada em materiais com características semicondutoras. De modo geral, após a excitação mediante a absorção de fótons, os elétrons provenientes da BV não permanecem por muito tempo nos estados de

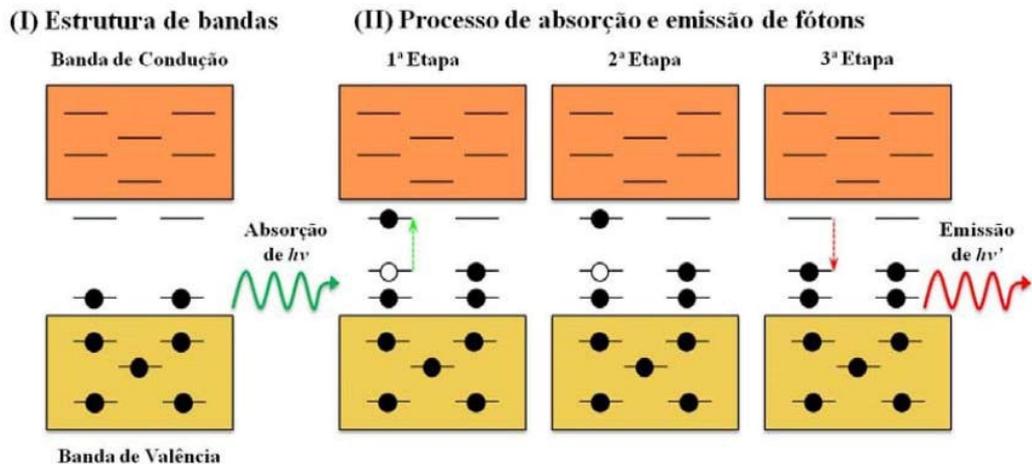
menor energia situados na BC. Durante a etapa de decaimento, os processos de recombinação de elétrons podem ser de duas maneiras: não radioativa e radioativa. A recombinação não radioativa ocorre quando o intervalo entre os níveis de maior energia é pequeno, dissipando então parte da energia eletrônica em térmica para a rede cristalina na excitação de fônons. Para tanto, geralmente quando há um grande afastamento dos estados energéticos como em transições do tipo banda-banda, as recombinações radioativas podem predominar por meio da liberação parcial da energia eletrônica sob a forma de fótons [46]. A Figura 4 ilustra os processos competitivos de recombinação eletrônica.



**FIGURA 4:** Modelos esquemáticos das recombinações envolvidas nas emissões de FL [47].

Atualmente, com relação aos estudos sobre as propriedades de FL, o modelo de banda larga (Figura 5) tem sido muito aceito. Este modelo presume que a quebra de simetria causada pela distorção ou deformação (curto, médio e longo alcance) sobre os *clusters* formadores ou modificadores de rede geram uma distribuição aleatória e não homogênea de cargas na estrutura cristalina. Como consequência, isto origina estados energeticamente localizados na região proibida, os quais podem capturar aleatoriamente os elétrons. Neste sentido, os fótons incidentes podem excitar os elétrons aprisionados em diferentes níveis energéticos, especialmente aqueles encontrados nas proximidades da BV. Depois do decaimento, as

contribuições dos diferentes estados de energia resultam em um espectro de FL de banda larga, abrangendo certa região ou todo o espectro eletromagnético visível [48-49].



**FIGURA 5:** representação esquemática do modelo de banda larga. A seta pontilhada em verde indica as etapas de absorção, enquanto que a vermelha está relacionada com as recombinações radiativas [48-49].

O modelo de banda larga implica na existência de ordem-desordem estrutural nos *clusters* a curto, médio e longo alcance. Os compostos ditos altamente desordenados ou amorfos podem exibir certo grau de organização local ou de curta distância, levando em consideração a coordenação dos átomos com seus vizinhos. Quando há uma ligeira modificação na posição de equilíbrio dos átomos de um *cluster* via distorção de ângulos diedros, dizemos então que há uma desordem a média distância. A ordem a longo alcance é característica típica de materiais cristalinos, onde é evidenciado um elevado grau de periodicidade no arranjo tridimensional da rede cristalina [50].

Nos últimos anos, analisando as teorias e suposições que giram em torno do comportamento dos espectros de FL do CCTO, é possível concluir que existem ainda limitações e/ou contradições. Esta propriedade óptica é influenciada tanto pelo tipo como pelas condições experimentais dos métodos de síntese, dificultando de certa maneira, a formulação de uma teoria ou de um modelo mais globalizado.

## Capítulo 3

# MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho de pesquisa, pós de CCTO foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e posteriormente calcinados em diferentes temperaturas. Para uma melhor compreensão das etapas de formação deste material, bem como de suas propriedades estruturais e ópticas, este capítulo foi direcionado para uma descrição detalhada dos reagentes químicos, do método de síntese e das técnicas de caracterização empregadas.

### 3.1 REAGENTES

Todos os reagentes químicos usados na síntese pelo método dos precursores poliméricos foram de grau analítico. As empresas fornecedoras, as fórmulas químicas e os respectivos níveis de pureza de cada precursor estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Reagentes químicos utilizados na obtenção da fase de CCTO.

Reagentes	Grau de pureza (%)	Fornecedor	Fórmula
Isopropóxido de titânio	99,995	Alfa Aesar	Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>
Carbonato de cálcio	99,5	Aldrich	CaCO <sub>3</sub>
Nitrato de cobre nonahidratado	99,9	Sigma-Aldrich	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·9H <sub>2</sub> O
Etilenoglicol	99,5	Synth	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
Ácido cítrico	27,0	Synth	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>

## 3.2 SÍNTESE

Inicialmente, soluções estoque de titânio e cobre foram preparadas por intermédio do método dos precursores poliméricos. O isopropóxido de titânio e o nitrato de cobre nonahidratado foram, separadamente, adicionados, sob agitação, ao etilenoglicol, para a obtenção de uma solução homogênea. Em seguida, o ácido cítrico foi adicionado aos poucos.

Depois de preparadas, as soluções estoques de titânio e cobre foram padronizadas com o objetivo de obter a concentração exata de cada uma delas e garantir a estequiometria desejada das soluções precursoras de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . As padronizações foram realizadas em triplicata.

A solução precursora de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  foi preparada a partir da solução estoque de titânio e de cobre previamente padronizada. A quantidade pré-determinada do carbonato de cálcio foi primeiramente dissolvida por meio da adição de ácido cítrico e adicionada à solução de titânio e cobre, de modo a obedecer a estequiometria desejada. Essa solução foi mantida sob aquecimento para volatilização parcial dos solventes. A resina polimérica de alta viscosidade obtida foi submetida à pré-calcinação em forno mufla a  $300^\circ\text{C}$  por 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  $750^\circ\text{C}$  por 2 h. Alíquotas dos pós de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  obtidos foram caracterizados pelas técnicas termoanalíticas, termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). Foi realizado um estudo a fim de verificar o efeito do tratamento térmico sobre a formação da fase titanato de cobre e cálcio por difração de raios X, variando a temperatura de calcinação entre  $350^\circ\text{C}$  e  $750^\circ\text{C}$  por 2h. Paralelamente, foi realizada a análise e caracterização das unidades estruturais dos pós por intermédio de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia Raman e verificação de suas propriedades ópticas por espectroscopia de fotoluminescência.

## **3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

### **3.3.1 - Termogravimetria**

O equipamento utilizado foi o Netzsch-Thermische Analyse (UNESP - Instituto de Química de Araraquara) com unidade de força PU 1.851.01 e com controlador TASC 414/2. O padrão utilizado foi a alfa alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), e as amostras foram colocadas em cadinho de alumina com termopar de Pt 10 (Pt/Pt-Rh 10%) e submetidas à velocidade de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  e fluxo de ar sintético de  $50\text{ cm}^3/\text{min}$

### **3.3.2- Análise Térmica Diferencial**

A análise térmica diferencial é uma das técnicas térmicas mais simples e largamente utilizadas, sendo o seu princípio a diferença de temperatura  $\Delta T$  entre uma amostra desconhecida e uma referência registrada, enquanto ambas estão sujeitas ao mesmo processo de aquecimento. Se ocorrer uma reação exotérmica, a amostra libera calor enquanto que o material de referência acompanha a temperatura do forno, e assim é marcada uma diferença de temperatura ( $\Delta T$ ). Caso a amostra absorva calor, o  $\Delta T$  terá então sinal inverso ao caso acima descrito, mostrando uma curvatura contrária à curva exotérmica.

Neste método foi utilizado o mesmo equipamento e as mesmas condições citadas em Termogravimetria.

### **3.3.3- Difração de Raios- X**

As amostras foram caracterizadas pela determinação de sua estrutura cristalina por meio de difração de raios X. As medidas de difração com raios X foram realizados no Instituto de Química de Araraquara por meio de um difratômetro de raios X RigakuGergenfex, modelo RINT2000 (UNESP). As condições experimentais foram: intervalo de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  com incremento  $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ , radiação de cobre, 42 kV, 120 mA.

### **3.3.4- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier**

Para a execução das análises foram preparadas pastilhas colocando-se cerca de 1 mg de cada um dos óxidos e cerca de 100 mg de KBr em um almofariz, e esta mistura foi triturada com o auxílio de um pistilo. A mistura resultante foi colocada em um pastilhador, onde foi aplicada pressão, resultando em uma pastilha fina e transparente. Para estas análises foi utilizado o espectrofotômetro NicoletImpact 400 IR/FT.

### **3.3.5- Espectroscopia Raman**

As análises de espectroscopia Raman foram feitas utilizando-se um espectrofotômetro Bruker mod. Equinox 55 (UFSCar- Universidade Federal de São Carlos). Um laser de YAG com comprimento de onda igual a 1064 nm foi usado como fonte de excitação e sua potência foi mantida em 90 mW. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente, utilizando-se uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , com 32 varreduras.

### **3.3.6- Espectroscopia de Fotoluminescência**

Todos os espectros de fotoluminescência foram obtidos em um equipamento com um monocromador duplo U1000 Jobim - Yvon acoplado a um fotomultiplicador de GaAs e um sistema convencional de contagem de fótons, pertencente ao Departamento de Física da UFSCar. Foram utilizados comprimentos de onda de excitação de 488 nm de um laser de íon argônio, com potência máxima de saída de 150 mW. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

### **3.3.7- Espectroscopia UV-Visível**

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível dos pós foram realizadas com um equipamento da marca Varian, modelo Cary 5G, com um comprimento de onda na faixa de 300 a 800 nm e programado para o modo de refletância difusa. Um porta-

amostra específico foi empregado para as medidas dos pós. O óxido de magnésio (MgO) foi adotado como o material de referência.

## Capítulo 4

# RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES ESTOQUES

As soluções estoques de titânio, de cobre e de cálcio foram preparadas na relação estequiometria segundo o método dos precursores poliméricos. Após o preparo das soluções estoques, estas foram armazenadas em frascos âmbar para verificar se haveria formação de precipitado com o tempo. Após o tempo de estoque percebeu-se que as mesmas se encontravam estabilizadas, pois não ocorreu a formação precipitado. Desta forma procedeu-se a etapa posterior de padronização, para posteriormente serem realizados os cálculos estequiométricos para a obtenção da resina polimérica de CCTO.

## 4.2 PADRONIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES ESTOQUES

A Tabela 2 apresenta os valores obtidos, após a análise gravimétrica, para as padronizações das soluções estoques de titânio e de cobre, tendo sido realizada o procedimento para um total de nove amostras de cada solução, tendo sido calculado um valor médio e sendo este o apresentado neste trabalho.

TABELA 2 – Padronização das soluções estoques.

Solução estoque	Padronização (g de metal/g de solução) *
Titânio	0,02788
Cobre	0,02690

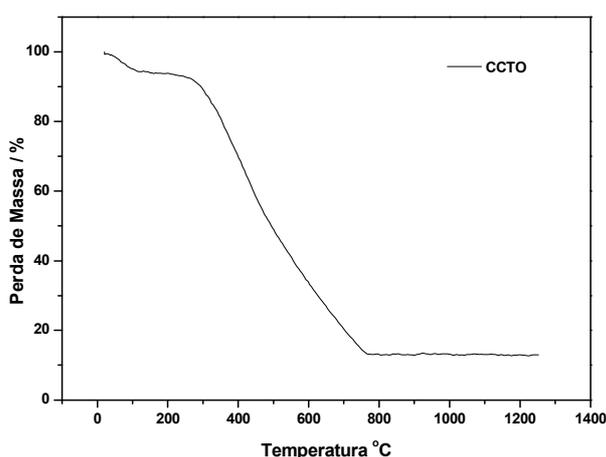
\*Valor médio obtido de um total de 9 amostras.

### 4.3 TERMOGRAVIMETRIA

A resina obtida pelo método dos precursores poliméricos de CCTO foi caracterizada por análise termogravimétrica (TG/DTA). Nestas análises utilizou-se atmosfera de ar sintético sob fluxo de  $30\text{cm}^3/\text{min}$  em cadinho de alumina, com taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  da temperatura ambiente até  $1250^\circ\text{C}$ .

A figura 6 ilustra os resultados termogravimétricos que apresentaram perdas de massa em várias etapas em diferentes faixas de temperaturas. Sendo que as perdas de massa ocorrem basicamente em duas etapas:

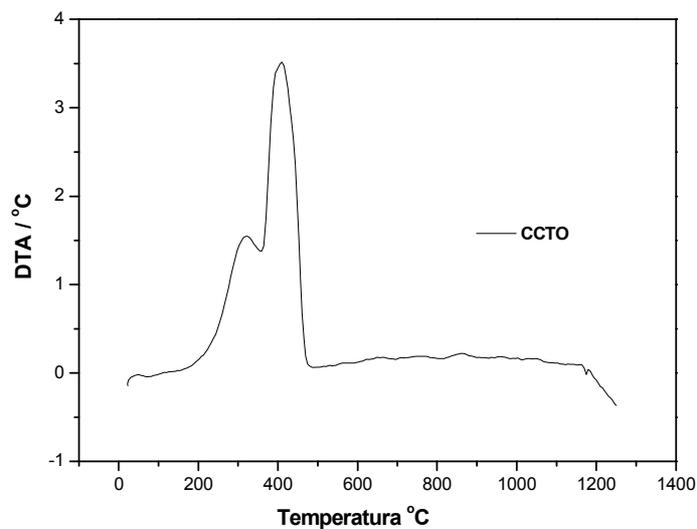
1. Perda de massa correspondendo à eliminação do solvente orgânico em excesso (etileno glicol) e da água formada durante a reação de poliesterificação;
2. Degradação do precursor polimérico com sua decomposição em  $\text{CO}_2$  e o restante do material orgânico correspondendo à oxidação/combustão final da matriz orgânica, com a eliminação das carboxilas e do carbono remanescente, A partir de  $770^\circ\text{C}$  foi observada nenhuma perda de peso, o que sugere a formação da fase CCTO ordenada ou cristalina, foi decorrente do limite de difusão atômica dos átomos de Ca, Cu e Ti, estes resultados indicam que a cristalização da fase perovskita pode ocorrer em temperaturas superiores a  $770^\circ\text{C}$ .



**FIGURA 6:** Curvas de termogravimetria das resinas de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  em atmosfera de Ar

## 4.4 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

DTA avalia o comportamento endotérmico e exotérmico dos precursores existentes na amostra, a Figura 7. Apresenta a curva de decomposição térmica de 0°C até aproximadamente 1200°C, onde uma banda exotérmica larga DTA é atribuída principalmente às reações de desidratação e decomposição da resina precursora. De 200°C a 450°C observa-se uma perda de massa acompanhada de um pico altamente exotérmico na curva de DTA, este estágio de decomposição térmica pode ser associado a reações de combustão de oxidação/redução e subsequente cristalização da fase CCTO. Acima de 770°C nenhuma perda de massa significativa é observada na curva de TG (Figura 7), e a curva de DTA apresenta um pico endotérmico próximo a 1150°C devido à fusão do CCTO.

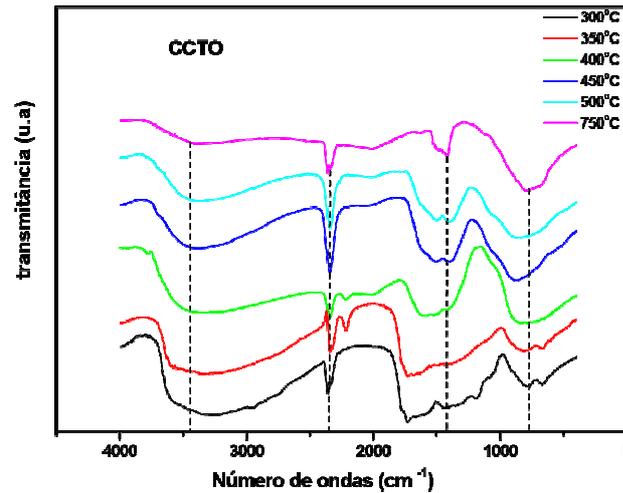


**FIGURA 7:** Curvas de termogravimetria das resinas de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  5°C/min em atmosfera de Ar.

## 4.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Os pós obtidos pela decomposição térmica das soluções precursoras de CCTO calcinados entre 300°C e 750°C por 2h, foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  no infravermelho. As análises de Infravermelho na Figura 8 permitiram a identificação das ligações dos pós. A presença das bandas O-H nas regiões de 3400  $\text{cm}^{-1}$  e 1630  $\text{cm}^{-1}$ , para todas as composições, pode ser atribuída à adsorção de água na superfície das partículas após a calcinação e/ou água absorvida pelo KBr utilizado na execução das análises [51]. As bandas entre 1500 $\text{cm}^{-1}$  e 830 $\text{cm}^{-1}$  indicam a presença de grupos carbonato, essas bandas podem ser atribuídas a carbonato adsorvido pelo contato dos pós com o ambiente, durante a preparação das pastilhas com KBr para a execução das análises ou a formação de carbonato durante a calcinação visto que o aumento da temperatura tende a diminuir estas bandas, resultados semelhantes foram obtidos pela análise por espectroscopia vibracional no IV de pós preparados por Thomas e colaboradores [52, 53].

De modo geral, a banda de absorção atribuída à ligação M-O, verificada no intervalo de 580 $\text{cm}^{-1}$  a 640 $\text{cm}^{-1}$  em todos os espectros, aumenta de intensidade com o aumento das temperaturas de calcinação. Isto é justificado pelo fortalecimento da ligação M-O durante a cristalização das fases cristalinas. Na Região em torno de 750 $\text{cm}^{-1}$ , conforme se aumenta a temperatura de calcinação, tem-se uma melhor definição maior picos característicos da ligação metal-oxigênio (M-O) das estruturas (formação da fase cristalina). Nesta região há definição de bandas bem intensas as quais são típicas de estiramento Ti-O em que os cátions  $\text{Ti}^{4+}$  são coordenados octaédrico.



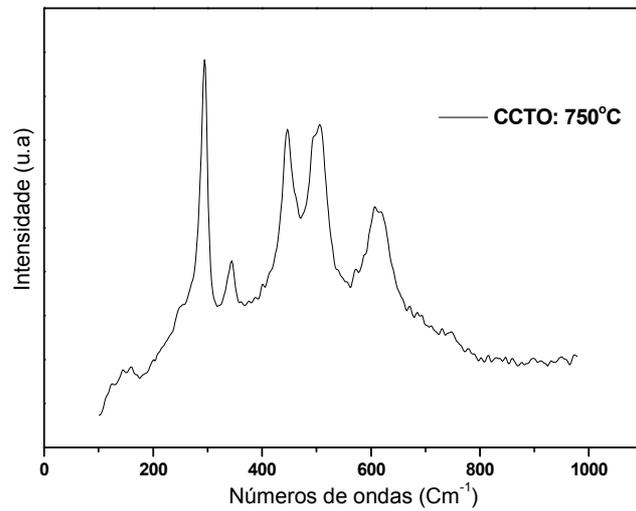
**FIGURA 8:** espectro de FT - IR dos pós CCTO tratados termicamente de 300 a 750 °C durante 2 horas em condições ambientais

## 4.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman tem sido utilizada para avaliar estrutura de materiais semicondutores, tais como: Composição e evolução de fases em função dos parâmetros (temperatura, tempo de tratamento térmico, dopantes).

Sabe-se que um cristal deve-se considerar os movimentos oscilatórios na rede cristalina, que são as vibrações de cada átomo influenciando os movimentos dos átomos vizinhos. Devido ao modelo periódico, os movimentos dos modos vibracionais corresponderão a ondas de deslocamentos que caminham através do cristal, constituindo as vibrações da rede, isto é, as vibrações dos átomos, com determinadas frequências, que dão origem a uma onda que se propaga na rede e cujo comprimento de onda dependerá da diferença de fase entre uma célula e a célula vizinha. Se o deslocamento dos átomos for paralelo à direção da propagação da onda, teremos as chamadas ondas longitudinais. Se o deslocamento dos átomos for perpendicular à direção de propagação da onda, teremos as ondas transversais. É importante salientar que para haja interação entre as vibrações da rede e a radiação eletromagnética, o comprimento de onda é da ordem de  $105\text{\AA}$  para a região do infravermelho e  $5000\text{\AA}$  para a região do visível, é preciso que as vibrações da rede tenham comprimento de onda pelo menos comparável ao destas radiações. Alguns pesquisadores estudaram e descreveram detalhadamente as vibrações características do CCTO [54, 55, 56]. Estas frequências

vibracionais encontradas foram comparadas com as frequências de vibrações do sistema CCTO e ilustrada na Figura 9. Observa-se que os modos de estiramentos ou modos vibracionais acontecem basicamente para os pós calcinados a 750°C devido o início da formação da fase cristalina do CCTO de acordo com as análises de DRX (Figura 10).

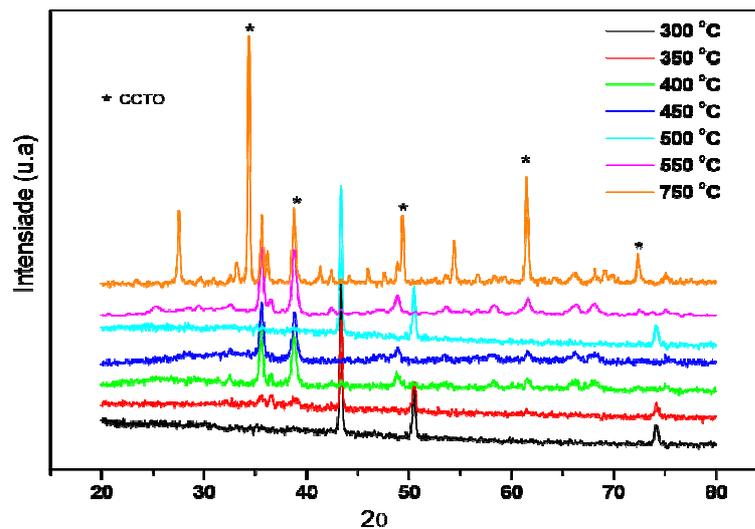


**FIGURA 9:** Espectroscopia Raman despolarizado a temperatura ambiente para os pós de CCTO calcinado a 750°C/2h

## 4.7 ESPECTROSCOPIA DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A evolução cristalina dos pós cerâmicos desordenados de CCTO foram observadas pelos difratogramas de DRX obtidos a partir dos pós calcinados de 300 a 750°C/2h, sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, Figura 10.

Para os pós calcinados a temperatura abaixo de 750°C observa-se picos característicos de resíduos orgânicos que não foram totalmente eliminados durante o processo de calcinação. Para temperatura superior há o indicativo da presença fase majoritária de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  e picos característicos dos precursores, a partir do tratamento térmico a 750°C, Figura 10. Pode-se identificar a fase perovskita com a presença de picos característicos da fase CCTO, coexistentes com outras as fases referentes aos precursores, este fato se deve não ter ocorrido toda difusão dos precursores até a completa formação do CCTO em solução sólida.

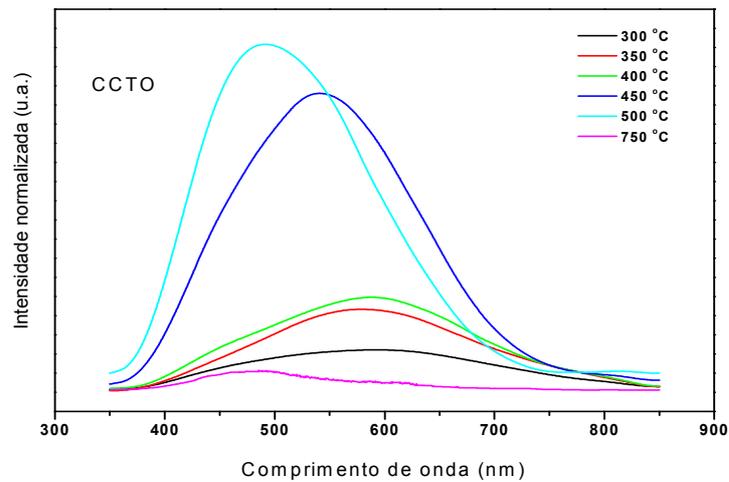


**FIGURA 10:** Difratograma de raios X da evolução estrutural dos sistemas CCTO calcinados de 300 a 750°C.

## 4.8 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA

Diversas discussões têm sido geradas na comunidade científica para a definição do estado desordenado. O estado desordenado possui uma desordem a longo alcance e uma ordem a curto alcance. Esta última pode estar associada às emissões fotoluminescentes de óxidos obtidos pelo método Pechini, que produz nanopartículas com um razoável controle estequiométrico. As nanopartículas, por diminuição do estresse estrutural, conduzem o sistema com estrutura mais simétrica, ou seja, estrutura pseudocúbica com distorções locais. Estas distorções são defeitos a curta distância e numa estrutura periódica (organização a longa distância). De acordo com Longo [56]. O grau de organização é evidenciado pelo distanciamento e pelo comprimento das ligações dos titanatos ( $\text{TiO}_6\text{-O-TiO}_5$ ), tungstatos ( $\text{WO}_4\text{-O-WO}_3$ ), etc., alterando a cor de emissão. Estruturas do tipo  $\text{WO}_4\text{-O-WO}_3$  favorecem emissões fotoluminescentes nas cores verdes e amarelas enquanto que a estrutura  $\text{TiO}_6\text{-OTiO}_5$  favorecem emissões fotoluminescentes nas cores laranja e vermelho. Todas as cores que as emissões fotoluminescentes favorecem e respectivos comprimentos de onda apresentados no espectro de luz visível.

A Figura 11 ilustra os aspectos de fotoluminescência a temperatura ambiente dos pós cerâmicos de CCTO tratados termicamente de  $300^\circ\text{C}$  a  $750^\circ\text{C}$  em fluxo de Ar  $50\text{cm}^3/\text{min}$  com isoterma de 2h. As curvas de fotoluminescentes dos estados desordenados encontram-se em toda região do visível com um máximo de intensidade variado de 488nm a 553nm, tendo emissão na faixa de espectro azul deslocando-se até a faixa de espectro verde. Onde a máxima intensidade é observada para os pós tratados termicamente a  $450^\circ\text{C}$  por 2 horas, o aumento da temperatura de calcinação desloca a máxima intensidade para a faixa do espectro verde e diminuindo a intensidade devido a seu maior ordenamento da cristalinidade Figura 11.



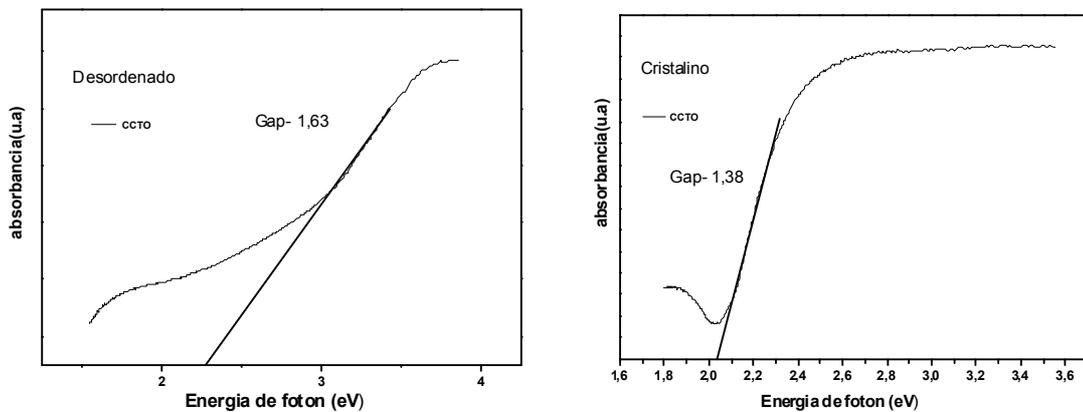
**FIGURA 11:** Espectros de fotoluminescência para os pós desordenados de CCTO calcinado de 300 a 750°C/ 2h em atmosfera de Ar.

## 4.9 ESPECTROSCOPIA UV-VÍSEL

Os semicondutores são caracterizados por apresentarem um “gap” de energia ( $E_g$ ) entre suas bandas de valência (BV) e de condução (BC). A espectrofotometria de absorção na região do UV-Vísivel 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 essa característica óptica podem apresentar propriedades especiais, pois com menor valor de energia de transição BV/BC podem ocorrer fotoluminescência, eletroluminescência e fotocondutividade.

O titanato de cálcio e cobre (CCTO) amorfo mostrou uma dependência no espectro de absorção, enquanto o titanato de cálcio e cobre (CCTO) cristalino mostrou uma transição entre bandas, típica de materiais cristalinos. Estes resultados mostram que os dados estão consistentes com a interpretação na qual a extremidade de absorção óptica exponencial e o “gap” de banda óptico são controlados pelo grau de desordem, estrutural e térmico, na rede do composto. De outra maneira, estes resultados mostram que a absorção está associada aos

novos estados localizado no "gap". O material amorfo do titanato de cálcio e cobre mostra uma dependência espectral de absorbância, tal como encontrada em semicondutores amorfos. Por outro lado, o material cristalino do titanato de cálcio e cobre mostrou um tipo de banda de material altamente organizado. Além disso, na região de alta energia da curva de absorbância o "gap" da banda de energia óptica é relacionado à absorbância e à energia do fóton pela seguinte equação: onde  $a$  é a absorvância,  $h$  é a constante de Planck,  $n$  é a frequência e  $E_{\text{gap}}$  é o intervalo de banda óptica. Em pós CCTO estruturalmente ordenada desordenada, as medidas de absorbância sugerem uma estrutura de gap não uniforme com uma cauda de estados localizados. Estes resultados são confirmados pelos espectros de UV-vis, o que mostra a diminuição da cauda Urbach com o aumento da temperatura. A redução do gap óptico [ $E_{\text{gap}}$ ] energia do CCTO desordenada pode ser correlacionada com o aumento de defeitos estruturais ou estados localizados dentro do gap.



**FIGURA 12:** Dependência espectral da absorbância para os pós desordenados e cristalinos de CCTO.

## Capítulo 5

# CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

## 5.1 CONCLUSÕES

O estudo dos pós cerâmicos  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, calcinados com temperatura de  $300^\circ\text{C}$  a  $750^\circ\text{C}$ , obteve-se pós desordenados, Mudanças importantes foram verificadas quanto  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  calcinado a temperatura de  $450^\circ\text{C}$  apresentou uma maior intensidade das propriedades fotoluminescentes e deslocamento da máxima intensidade da região de espectro azul para o verde.

## 5.2 SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

- 1 - Determinar a estrutura cristalina de pós de CCTO partir do Método de Rietveld;
- 2 - Avaliar a influência da atmosfera de oxigênio e nitrogênio nas propriedades estruturais, morfológicas e elétricas desenvolvidas por estas cerâmicas.
- 3 - Depositar filmes de CCTO desordenados com diferentes espessuras visando estudar a emissão fotoluminescente na região do visível dos filmes
- 4 - estudar sua origem por intermédio de cálculos mecânicoquântico e avaliar os parâmetros de rede destes materiais cerâmicos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LIU, X.-M.; FU, S.-Y. & ZHU, L.-P. “High-yield synthesis and characterization of monodisperse sub-microsized  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  octahedra”. *J. Solid State Chem.* **180**: 461, 2007.
- [2] ZHENG, J.-C.; FRENKEL, A. I.; WU, L.; HANSON, J.; KU, W.; BOZIN, E. S.; BILLINGE, S. J. L. & ZHU, Y. “Nanoscale disorder and local electronic properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ : an integrated study of electron, neutron, and x-ray diffraction, x-ray absorption fine structure, and first-principles calculations”. *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* v.**81**: p. 144203. 2010.
- [3] REN, T.-L.; ZHAO, H.-J.; LIU, L.-T. & LI, Z.-J. “Piezoelectric and ferroelectric films for microelectronic applications”. *Mater. Sci. Eng., B*, **99**: 159, 2003.
- [4] HAN, G. & LEE, J. “The effect of metallic oxide layer on reliability of lead zirconate titanate thin film capacitors”. *Surf. Coat. Technol.*, **131**: 543, 2000.
- [5] FU, H.; LIN, J.; ZHANG, L. & ZHU, Y. “Photocatalytic activities of a novel  $\text{ZnWO}_4$  catalyst prepared by a hydrothermal process”. *Appl. Catal., A*, **306**: 58, 2006.
- [6] CUI, C.; BI, J.; SHI, F.; LAI, X. & GAO, D. “Unique photoluminescence properties of highly crystallized  $\text{BaMoO}_4$  film prepared by chemical reaction”. *Mater. Lett.*, **61**: 4525, 2007.
- [7] FISCHETTI, M. “Blu-Ray vs HD DVD”. *Sci. Am.*, **297**: 98, 2007.
- [8] PARSONS, J.J. *New Perspectives on Computer Concepts 2010*. Boston, MA: Course Technology, 2009. P. 81.
- [9] MAMBRINI, G. P. Filmes Finos de  $\text{LaNiO}_3$  Depositados sobre Substratos Monocristalinos pelo Método dos Precursores Poliméricos. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2004. Dissertação de Mestrado.
- [10] ORHAN, E.; ANICETE-SANTOS, M.; MADUREIRA, M. A. M. A.; PONTES, F. M.; PAIVA-SANTOS, C. O.; SOUZA, A. G.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S. & LONGO, E. “Conditions giving rise to intense visible room temperature photoluminescence in  $\text{SrWO}_4$  thin films: the role of disorder”. *Chem. Phys.*, **312**: 1, 2005.
- [11] CHEN, L. & GAO, Y. “Fabrication of luminescent  $\text{SrWO}_4$  thin films by a novel electrochemical method”. *Mater. Res. Bull.*, **42**: 1823, 2007.
- [12] ZANG, G.; ZHANG, J.; ZHENG, P.; WANG, J. WANG, C. “Grain boundary effect on the electric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics”. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38**: 1824, 2005.

- [13] LI, T.; XUE, R.; HAO, J.; XUE, Y.; CHEN, Z. “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 Compounds*, **509**: 1025, 2011.
- [14] LIU, L.; FAN, H.; FANG, P.; CHEN, X. “Sol–gel derived  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics: Synthesis, characterization and electrical properties”. *Mater. Res. Bull.*, **43**: 1800, 2008.
- [15] YU, H.; LIU, H.; LUO, D.; CAO, M. “Microwave synthesis of high dielectric constant  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”. *J. Mater. Process. Technol.*, **208**: 145, 2008.
- [16] ALMEIDA, A.F.L.; FECHINE, P.B.A.; GRAÇA, M.P.F.; VALENTE, M.A.; SOMBRA, A.S.B. “Structural and electrical study of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) obtained in a new ceramic procedure”. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*, **20**: 163, 2009.
- [17] JO, S.K.; HAN, Y.H. “Sintering behavior and dielectric properties of polycrystalline  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*, **20**: 680, 2009.
- [18] KWON, S.; HUANG, C.C.; SUBRAMANIAN, M.A.; CANN, D.P. “Effects of cation stoichiometry on the dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”. *J. Alloys Compounds*, **473**: 433, 2009.
- [19] WANG, C.-M.; LIN, S.-Y.; KAO, K.-S.; CHEN, Y.-C.; WENG, S.-C. “Microstructural and electrical properties of  $\text{CaTiO}_3$ – $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics”. *J. Alloys Compounds*, **491**: 423, 2010.
- [20] ZHU, B.; WANG, Z.; ZHANG, Y.; YU, Z.; SHI, J.; XIONG, R. “Low temperature fabrication of the giant dielectric material  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  by oxalate coprecipitation method”. *Mater. Chem. Phys.*, **113**: 746, 2009.
- [21] THOMAS, P.; DWARAKANATH, K.; VARMA, K.B.R.; KUTTY, T.R.N. “Nanoparticles of the giant dielectric material,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  from a precursor route”. *J. Phys. Chem. Solids*, **69**: 2594, 2008.
- [22] MASINGBOON, C.; THONGBAI, P.; MAENSIRI, S.; YAMWONG, T.; SERAPHIN, S. “Synthesis and giant dielectric behavior of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics prepared by polymerized complex method”. *Mater. Chem. Phys.*, **109**: 262, 2008.
- [23] KROHNS, S.; LU, J.; LUNKENHEIMER, P.; BRIZÉ, V.; AUTRET-LAMBERT, C.; GERVAIS, M.; GERVAIS, F.; BOURÉE, F.; PORCHER, F.; LOIDL, A. “Correlations of structural, magnetic, and dielectric properties of undoped and doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”. *Eur. Phys. J. B*, **72**: 173, 2009.

- [24] NERES, T. S.; MATOS, S. J.; JESUS, L. M.; SILVA, R. S.; CARVALHO, J. F.; ARDILA, D. R.; BARBOSA, L. B. “Síntese pelo método Pechini de nanopartículas de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”. *Scientia Plena*, **8**: 34812, 2012.
- [25] BOCHU, B.; DESCHIZEAUX, M. N.; JOUBERT, J. C.; COLLOMB, A.; CHENAVAS, J.; MAREZIO, M. “Synthesis and characterization of series of isotypeperovskitetitanates of  $[\text{CaCu}_3](\text{Mn}_4)\text{O}_{12}$ ”. *J. Solid State Chem.*, **29**: 291, 1979.
- [26] SUBRAMANIAN, M. A.; LI, D.; DUAN, N.; REISNER, B. A.; SLEIGHT, A. W. “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. SolidChem.*, **151**: 323, 2000.
- [27] MOUSSA, S. M.; KENNEDY, B. J. “Structural studies of the distorted perovskite  $\text{Ca}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{TiO}_3$ ”. *Mater. Res. Bull.*, **36**: 3525, 2001.
- [28] ONODERA, A. *et al.* “Dielectric and thermal properties of single-crystalline  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  at high temperatures”. *Japanese Journal of Applied Physics*, **48**, 2009.
- [29] CHUNG, S. Y. *et al.* “Strong nonlinear current-voltage behavior in perovskitederivativecalcium copper titanate”. *Nature Materials*, **3**:774, 2004.
- [30] ROTHSCHILD, A.; TULLER, H. L. “Gas sensors: new materials and processing approaches”. *Journal of Electroceramics*, **17**: 1005, 2006.
- [31] PARRA, R. *et al.* “Photoluminescent  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -based thin films synthesized by a sol-gelmethod”. *Journal of the American Ceramic Society*, **91**: 4162, 2008.
- [32] PATRA, S. Synthesis and characterization of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and lanthanum doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  by autocombustion technique. NationalInstituteof Technology, Rourkela, 2009.
- [33] BENDER, B. A.; PAN, M. J. “The effect of processing on the giant dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”. *Mater. Sci. Eng. B*, **117**: 339, 2005.
- [34] NI, L.; CHEN, X. M.; LIU, X. Q.; HOU, R. Z. “Microstructure-dependent giant dielectric response in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics” *Solid State Commun.*, **139**: 45, 2006.
- [35] GUO, M.; WU, T.; LIU, T.; WANG, S-X. “Characterization of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ varistorcapacitor ceramics by impedance spectroscopy”. *J. Appl. Phys.*, **99**: 124113, 2006.
- [36] SHAO, S. F.; ZHANG, J. L.; ZHENG, P.; ZHONG, L.; WANG, C. L. “Microstructure and electrical properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics”. *J. Appl. Phys.*, **99**: 084106, 2006.
- [37] ADAMS, T. B.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. “Characterization of grain boundary impedances in fine-and coarse-grained  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”. *Phys. Rer. B*, **73**: 094124, 2006.
- [38] YANG, J.; SHEN, M.; FANG, L. “The electrode/sample contact effects on the dielectric properties of the  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics”. *Mater. Lett.*, **59**: 3990, 2005.

- [39] BRIZÉ, A. P.; GRUENER, G.; WOLFMAN, J.; FATYEYEVA, K.; TTABELLOUT, M.; GERVAIS, M.; GERVAIS, F. “Grain size effects on the dielectric constant of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics”. *Mater. Sci. Eng. B*, **129**: 135, 2006.
- [40] GAO, F. *et. al.* Preparation of La-doped  $\text{BiFeO}_3$  thin films with  $\text{Fe}^{2+}$  ions on Si substrates. *Journal of Applied Physics*, 99: 094105, 2006.
- [41] LEE, Y. H.; WU, J. M.; LAI C. H. Influence of La doping in multiferroic properties of  $\text{BiFeO}_3$  thin films. *AppliedPhysicsLetters*, 88: 042903, 2006.
- [42] BLASSE, G. & GRABMAIER, B. C. *Luminescent Materials*. Berlin, Springer-Verlag, 1994, p. 1-77.
- [43] REZENDE, S. M. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. 2ª ed. São Paulo, Editora Livraria da Física, 2004, p. 92-93.
- [44] DESHPANDE, N. P. *Eletronic Devices and Circuits: Principles and Applications*. New Delhi, tata Mc-Graw-Hill, 2007, p. 54-56.
- [45] KACHHAVA, C. M. *Solid State Physics, Solid State Devices and Eletronics*. New Delhi, New Age international, 2003, p. 4.39-4.41.
- [46] HAWKES, P. W.; MULVEY, T.; KAZAN, B.; PARISH, C. M.; RUSSEL, P. E. & PERFILIEVA, L. *Advances in Imaging And Electron Physics*. San Diego. Academic Press, 2007, p. 9-11.
- [47] LUMB, M. D. *Luminescence Spectroscopy*. London, Academic Press, 1978, p. 63-67.
- [48] ANICETE-SANTOS, M.; ORHAN, E.; DE MAURERA, M. A. M. A.; SIMÕES, L. G. P.; SOUZA, A. G.; PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; ANDRÉS, J.; BELTRÁN, A. & LONGO, E. “Contribution of structural order-disoder to the green photoluminescence of  $\text{PbWO}_4$ ”. *Phys. Ver. B: Condens. Matter*.**75**: 165105, 2007.
- [49] LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S.; DE FIGUEIREDO, A. T.; SANTOS, L. P. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; SAMBRANO, J. R.; PASKOCIMAS, C. A.; DE VICENTE, F. S.; HERNANDES, A. C. “Highly intense violet-blue light emission at room temperature in structurally disordered  $\text{SrZrO}_3$  powders”. *Appl. Phys. Lett.*,**90**: 091906, 2007.
- [50] COSTA, M. G. S. *Caracterização Estrutural de Pós de  $\text{SrTiO}_3$  Puro e Dopado com Samário*. Araraquara, Progrma de Pós-Graduação em Química – UNESP – Júlio de Mesquita Filho, 2009, Tese de Doutorado, p. 25-26.
- [51] LAST, J. T. **Phys. Rev.**, v. 105, n. 6, p. 1740\_1750, 1957 .
- [52] ChivalratMasingboon, PrasitThongbai, Santi Maensiri, TeeraponYamwong, SupapanSeraphin. **Materials Chemistry and Physics**. v. 109, p. 262–270, 2008.
- [53] A.F.L. Almeida, R.S. de Oliveira, J.C. Goes, J.M. Sasaki, A.G. Souza Filho, J. Mendes Filho, A.S.B. Sombra. **Materials Science andEngineering B**, v. 96, p. 275-283, 2002.

- [54] K. Chen, Y.F. Liu, F. Gao, Z.L. Du, J.M. Liu, X.N. Ying, X.M. Lu, J.S. Zhu. **SolidState Communications**. v. 141, p. 440–444, 2007.
- [55] A.F.L. Almeida, P.B.A. Fechine, J.C. Góesb, M.A. Valente, M.A.R. Miranda, A.S.B.SOMBRAB. **Materials Science and Engineering B**, v. 111, p. 113-123, 2004.
- [56] E. LONGO, E. ORHAN, F. M. PONTES, C. D. PINHEIRO, E. R. LEITE, J. A. VARELA, P. S. PIZANI, M. BOSCHI, F. LANCIOTTI, Jr., A. BELTAN, and J. ANDRES. Density functional theory calculation of the electronic structure of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ : Photoluminescent properties and structural disorder. **Phys. Rev. B**, v. 69, p. 125115-1, 2004.