

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA DE GUARATINGUETÁ
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS E TECNOLOGIA

Luiz Antonio Saska Junior

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS-CERÂMICOS
DO SISTEMA $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Guaratinguetá

2017

Luiz Antonio Saska Junior

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS-CERÂMICOS
DO SISTEMA $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, área de concentração Ciência dos Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Miguel Angel Ramírez Gil e co-orientação do Dr. Anderson André Felix.

Guaratinguetá

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Saska Junior, Luiz Antonio.
Síntese e caracterização de pós-cerâmicos do sistema
 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ / Luiz Antonio Saska Junior, 2017
64 f. : il.

Orientador: Miguel Angel Ramirez Gil

Dissertação (Mestrado)—Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2017

1. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. 2. Propriedades estruturais. 3. Propriedades
ópticas. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências.
II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LUIZ ANTONIO SASKA JÚNIOR, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS.

Aos 06 dias do mês de fevereiro do ano de 2017, às 14:00 horas, no(a) Instituto de Química de Araraquara, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL - Orientador(a) do(a) Departamento de Materiais e Tecnologia / Faculdade de Engenharia de Guaratingueta, Prof. Dr. MARIO CILENSE do(a) Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara, Prof. Dr. MÁXIMO SIU LI do(a) Departamento de Física e Ciência dos Materiais / Instituto de Física - USP - São Carlos, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de LUIZ ANTONIO SASKA JÚNIOR, intitulada **Síntese e caracterização de pós e cerâmicas multifuncionais do sistema $CaxSr_{1-x}Cu_3Ti_4O_{12}$** . Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado _____. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL


Prof. Dr. MARIO CILENSE


Prof. Dr. MÁXIMO SIU LI

Título Alterado p/ "Síntese e Caracterização de pós-cerâmicos do sistema $Cax_{1-x}Sr_xCu_3Ti_4O_{12}$ "

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Luiz Antonio Saska e Vera Lucia Colleti Saska, as minhas irmãs Sybele Saska Specian e Cinthia Saska, aos meus cunhados Fábio Morales Specian e Fernando Dal Bianco Garcia, e a minha namorada Katia Cristina Stamberk que sempre me deram apoio e força para a conclusão deste trabalho.

Ao meu orientador Dr. Miguel Angel Ramirez Gil, pela orientação e apoio para a conclusão deste trabalho.

Ao meu coorientador Dr. Anderson André Felix, pela orientação, ajuda na obtenção e análises dos dados e a conclusão deste trabalho.

Ao Professor Dr. Maximo Siu Liu, do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, pelas medidas de fotoluminescência.

Aos professores Dr. Maximo Siu Liu do IFSC-USP, e Dra. Maria Aparecida Zaghete Bertochi do IQ-UNESP pelas contribuições no Exame Geral de Qualificação e Dr. Maximo Siu Liu e Dr. Mario Cilense pelas contribuições da defesa da dissertação.

Ao Mestre Vinicius D. N. Bezzon pela ajuda na realização dos refinamentos estruturais pelo método de Rietveld.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) e ao Laboratório Multiusuário de Análise Químicas da UNESP de Araraquara por proporcionar condições necessárias para executar este projeto e pela utilização dos equipamentos necessários para a obtenção dos dados de TG/DTA, DRX, FTIR e UV-Vis.

RESUMO

Cerâmicas à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) com estrutura perovskita ABO_3 geraram grande interesse científico devido à descoberta da constante dielétrica (κ) gigante, propriedade não ôhmica elevada e propriedade fotoluminescente. Neste trabalho foram preparadas cerâmicas policristalinas na forma de pó com a seguinte composição: $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) na qual o Ca^{2+} (sítio A) foi gradativamente substituído pelo cátion Sr^{2+} . Foram analisados os efeitos desta substituição gradativa nas propriedades estruturais e microestruturais dos pós policristalinos. Mediante técnicas de análise termogravimétrica dos pós, produzidos por reação do estado sólido, determinou a temperatura de calcinação a 950°C . Analisando as fases presentes no material por meio da técnica de difratometria raios X observa-se que a estrutura cristalina formada é do tipo perovskita. Ao realizar os estudos semi-quantitativos, mediante microscopia eletrônica de varredura com detector de energia dispersiva, se obteve a morfologia e composição química dos pós cerâmicos. Por meio das técnicas de espectroscopia (de infravermelho, de absorção ultravioleta-visível e de fotoluminescência) foram obtidos os valores 548 cm^{-1} , 500 cm^{-1} e 415 cm^{-1} , para os módulos vibracionais das ligações O-Ti-O, o *band gap* de 2,85 eV para as amostras estudadas e determinou-se as propriedades ópticas da cerâmica policristalina na forma de pó.

Palavras-chave: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), propriedades estruturais, propriedades ópticas.

ABSTRACT

Ceramics made of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) create great scientific interest after the discovery of its giant dielectric constant (κ), the high non-ohmic property and photoluminescence. In this study were prepared polycrystalline ceramics in the form of powder with the following composition: $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$), in which Ca^{2+} (site A) was gradually replaced by a cation Sr^{2+} . The effects of this graduated replacement were analyzed in the structural and microstructure properties of polycrystalline powders. By the thermogravimetric analysis of the powders, produced by solid state reaction, determined the calcination temperature at 1223K. Analyzing the phases present in the material by the diffraction technique of X-rays its observed that the crystal structure formed is perovskite. When conducting semi-quantitative studies, by the scanning electron microscope with energy dispersive spectroscopy, it was obtained the morphology and chemical composition of the ceramics powders. By the techniques of spectroscopy (infrared, ultraviolet-visible absorption and photoluminescence) were obtained the values 548 cm^{-1} , 500 cm^{-1} and 415 cm^{-1} , for the vibrational modules of the bonding O-Ti-O, the band gap of 2,85 eV for the studied samples and the optical properties of the powder polycrystalline ceramics were determined.

Key-words: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), structural properties, optical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura cristalina tipo perovskita do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Esta figura é apenas ilustrativa e não foi mantida a proporção dos raios dos cátions que compõem a fase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [11].	16
Figura 2. Modelos propostos para o fenômeno de fotoluminescência Blasse e Korzhik (adaptado de [35]).	21
Figura 3. Fluxograma da metodologia utilizada para preparação e caracterização dos pós.	29
Figura 4. Análise Térmica Diferencial (DTA) dos pós-precursores.	31
Figura 5. Termogravimetria (TG) dos pós-precursores.	32
Figura 6. Termogravimetria derivada (DTG) dos pós-precursores.	34
Figura 7. Difratoograma de raios X dos compostos de CCTO e substituições de estrôncio.	35
Figura 8. Padrão de difração observado, padrão de difração calculado, diferença entre observado e calculado e índices de Miller da amostra CCTO.	36
Figura 9. Padrão de difração observado, padrão de difração calculado, diferença entre observado e calculado e índices de Miller da amostra CCTO com substituição de 0,05 de Ca^{2+} por Sr^{2+} .	37
Figura 10. Padrão de difração observado, padrão de difração calculado, diferença entre observado e calculado e índices de Miller da amostra CCTO com substituição de 0,10 de Ca^{2+} por Sr^{2+} .	37
Figura 11. Padrão de difração observado, padrão de difração calculado, diferença entre observado e calculado e índices de Miller da amostra CCTO com substituição de 0,50 de Ca^{2+} por Sr^{2+} .	38

Figura 12. Padrão de difração observado, padrão de difração calculado, diferença entre observado e calculado e índices de Miller da amostra CCTO com substituição de 0,90 de Ca^{2+} por Sr^{2+} .	38
Figura 13. Padrão de difração observado, padrão de difração calculado, diferença entre observado e calculado e índices de Miller da amostra CCTO com substituição total de Ca^{2+} por Sr^{2+} .	39
Figura 14. Comparação entre os parâmetros de rede dos compostos deste trabalho.	42
Figura 15. Micrografias realizadas com MEV dos pós cerâmicos. a) CCTO, b) CCTO 0,05 Sr, c) CCTO 0,10 Sr, d) CCTO 0,50 Sr, e) CCTO 0,90 Sr e f) SCTO.	43
Figura 16. Curvas do espectrômetro de energia dispersiva (EDS) para os pós-cerâmicos.	44
Figura 17. Curvas de espectroscopia de infravermelho dos pós cerâmicos. ...	46
Figura 18. Band gaps calculados a partir dos dados de espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis).	48
Figura 19. Espectros de fotoluminescência dos pós cerâmicos.	50
Figura 20. Deconvolução dos espectros de fotoluminescência dos pós cerâmicos a) CCTO, b) CCTO 0,05 Sr, c) CCTO 0,10 Sr, d) CCTO 0,50 Sr, e) CCTO 0,90 Sr e f) SCTO.	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Perda de massa dos pós caracterizados por TG.	32
Tabela 2. Estequiometria e quantidade relativa de fases e parâmetros de qualidade do refinamento estrutural das amostras preparadas com diferentes substituições de estrôncio.	40
Tabela 3. Estequiometria e parâmetro de rede calculado pelo refinamento estrutural das amostras preparadas com diferentes substituições de estrôncio.	42
Tabela 4. Porcentagem em massa das diferentes composições e comparação entre as equações estequiométricas teóricas e experimentais (obtidas a partir dos dados de EDS e método de Rietveld).	45
Tabela 5. Valores dos band gaps dos pós cerâmicos.	48

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Estrutura Perovskita	15
2.2 Solução sólida	17
2.3 Fotoluminescência	19
3. OBJETIVOS	23
3.1 Objetivo principal	23
3.2 Objetivos específicos	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1 Processamento dos pós cerâmicos	24
4.2 Técnicas de caracterização	24
4.2.1 Análise térmica (DTA-TG/DTG)	24
4.2.2 Difractometria de raios X (DRX)	25
4.2.4 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	27
4.2.5 Espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis)	27
4.2.6 Espectroscopia de fotoluminescência (PL)	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 Análise Térmica (DTA-TG/DTG)	30
5.2 Difractometria de raios X (DRX)	34
5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)	42
5.4 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	45
5.5 Espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis)	47
5.6 Espectroscopia de fotoluminescência (PL)	49
6. CONCLUSÃO	54
TRABALHOS FUTUROS	55
REFERÊNCIAS	56

1. INTRODUÇÃO

Pesquisas científicas relacionadas a materiais cerâmicos vêm se tornando cada vez mais importantes para o mundo moderno. As descobertas realizadas nessa área contribuem imensamente com o progresso tecnológico e com tudo o que isso significa para a sociedade. Devido a essas descobertas, materiais cerâmicos podem ser utilizados em memórias ferroelétricas, componentes elétricos e eletrônicos, sensores de gases, etc. Em função dos benefícios que as cerâmicas eletrônicas podem trazer, elas já são altamente empregadas em equipamentos eletroeletrônicos, podendo desempenhar inúmeras funções. Dentre muitos materiais com potencial para tais aplicações, podem-se destacar os materiais dielétricos e não ôhmicos (varistores). Entretanto, o desafio para os pesquisadores é aumentar a eficiência e o desempenho desses materiais.

Materiais dielétricos são caracterizados pela alta capacidade de armazenamento de cargas elétricas quando sujeitos à ação de um campo elétrico externo. A principal grandeza que caracteriza essa propriedade é a constante dielétrica (κ). Esta grandeza indica que quanto maior for a constante dielétrica (κ) mais polarizável é este material. Portanto, altos valores de constante dielétrica são importantes para a miniaturização de dispositivos eletrônicos, pois é o seu valor que limita a sua dimensão. Este é um dos motivos pela intensa busca por materiais altamente polarizáveis que apresentam constante dielétrica (κ) elevada [1-3].

Materiais não ôhmicos (varistores) são aqueles materiais que não seguem a lei de Ohm. Os varistores são dispositivos que protegem os circuitos eletroeletrônicos contra picos de tensão que podem ocorrer no sistema por

fatores externos [2]. Estudos mostram que tal propriedade nestes materiais está intimamente relacionada às características físico-químicas da região de contorno de grão, devido à formação de barreiras de potencial nessa região. Estas barreiras são formadas pela geração de defeitos devido a diferentes fatores, tais como mudanças nas etapas do processamento do material, a variação da atmosfera de tratamento térmico, a adição de dopantes, dentre outros. A principal grandeza associada à qualidade do material não ôhmico é o coeficiente de não linearidade (α). Este parâmetro indica que quanto maior o valor de α mais proeminente será o comportamento não ôhmico do material [4].

As cerâmicas à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) têm despertado a atenção da comunidade científica pela sua multifuncionalidade, estes estudos estão sendo realizados com a adição de dopantes e/ou substituições principalmente dos cátions por outros elementos metálicos. O CCTO tem estrutura cristalina do tipo perovskita e apresenta uma constante dielétrica gigante (10^4) a qual permanece constante em um amplo intervalo de temperaturas (100-600 K) e frequências (10^3 - 10^6 Hz). O CCTO não só tem relevância pela constante dielétrica, mas também é reconhecido pela propriedade não ôhmica, motivando assim sua aplicação como varistores [1-2].

Além de apresentar propriedades dielétricas e não-ôhmicas, o CCTO apresenta propriedades fotoluminescentes muito interessantes para aplicações tecnológicas, possuindo um *band gap* de 2,88 eV e bandas de emissões de fotoluminescência entre 400-600 nm. Estes fatores são atraentes para a aplicação desta cerâmica como dispositivos fotoluminescentes [5-7].

Visando o aprimoramento das características deste material, este trabalho tem como objetivo analisar as propriedades estruturais,

microestruturais e ópticas dos sistemas $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) de cerâmicas na forma de pó visando futuras aplicações tecnológicas. Através da substituição gradativa do Ca^{2+} pelo Sr^{2+} foi realizada uma análise detalhada a partir de qual porcentagem de dopante, ocorre à formação de possíveis fases secundárias e sua influencia nas propriedades ópticas, estudo este ainda não realizado na literatura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

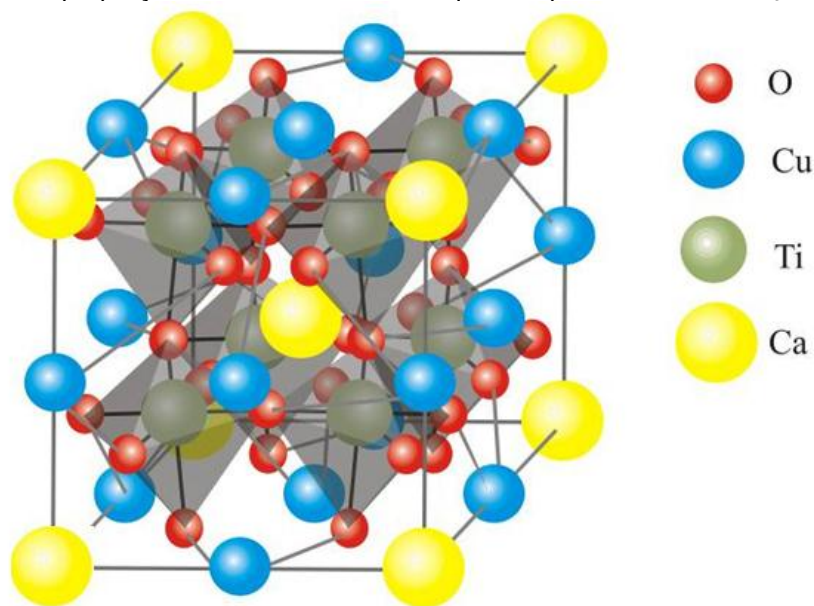
2.1 Estrutura Perovskita

As perovskitas são materiais cerâmicos que apresentam de forma geral estequiometria ABO_3 , sendo a posição *A* ocupada geralmente por íons de metais alcalinos ou alcalinos terrosos. O sitio *B* é ocupado por íons de metais de transição, formando uma estrutura com célula unitária que apresenta uma variedade de simetrias como cúbica, tetragonal ou estruturas distorcidas. Esses cristais possuem grande flexibilidade com relação aos seus parâmetros de rede, a cela unitária respeita a simetria de espaço de grupo $Im\bar{3}$, e a soma da valência dos íons *A* e *B* deve ser seis, o qual pode ser atingido de diversas formas, como por exemplo, o titanato de cálcio ($CaTiO_3$). Diferentes materiais que apresentam este tipo de estrutura estão sendo amplamente estudados pelo seu alto potencial em aplicações tecnológicas [8].

Cerâmicas à base de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) têm sido estudadas desde 1967, quando Deschanvres *et al.* [9] determinaram que a estrutura é do tipo perovskita. A célula unitária pode ser descrita como sendo uma estrutura cúbica de corpo centrado de cálcio contendo átomos de cobre ocupando as faces e arestas desta célula e octaedros de oxigênio inclinados que possuem um átomo de titânio em cada centro de octaedro [10], como ilustrado na Figura 1.

A química de defeitos no CCTO ainda não está muito bem estabelecida na literatura. Em muitas perovskitas do tipo $ACu_3Ti_4O_{12}$ existem defeitos tais como: vacâncias de cátions, oxigênio e defeitos de empilhamento, entre outras. Defeitos em estruturas do tipo perovskita são muito complexos como consequência de modificações dos diferentes sítios da rede cristalina.

Figura 1. Estrutura cristalina tipo perovskita do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Esta figura é apenas ilustrativa e não foi mantida a proporção dos raios dos cátions que compõem a fase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [11].



Estudos estruturais mostram que o CCTO mantém a estrutura cúbica em todo o intervalo de temperatura sem apresentar transições de fase [12]. Todas estas características são muito importantes para a utilização em componentes eletrônicos e fazem do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ um candidato promissor para aplicações na indústria da microeletrônica, tais como em memórias de acesso, dispositivos micro-ondas, antenas, dentre outros, devido à grande flexibilidade na escolha da temperatura e frequência para aplicação deste material [1, 12-14].

Altos valores de constante dielétrica são importantes para a miniaturização de dispositivos eletrônicos e a descoberta da extraordinária resposta dielétrica do CCTO desencadeou uma extensa pesquisa para entender este comportamento, onde se buscou investigar também compostos isoestruturais $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($A = \text{Cd}, \text{Bi}, \text{Mg}$) na tentativa de correlacionar tal resposta à organização estrutural desses compostos, no entanto estes apresentavam valores de constante dielétrica inferiores a 4000 [1, 15-17]. Além disso, Zhu *et al* [18] propuseram que a alta constante dielétrica do CCTO é

devida à desordem nas posições relativas dos cátions Ca^{2+} que induzem um desvio em seu comportamento de metal alcalino-terroso, gerando uma resposta parecida com a de um metal e aumentando significativamente a propriedade dielétrica.

A literatura mostra que o desequilíbrio dos cátions Ca^{2+} , Cu^{2+} e Ti^{4+} em relação a estequiometria padrão, afetam fortemente as propriedades dielétricas e não ôhmicas de cerâmicas à base de CCTO [19]. O excesso de cálcio gera aumento das propriedades não ôhmicas em detrimento das propriedades dielétricas, principalmente na proporção de Ca/Cu 1:1 (formando duas fases $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} / 2\text{CaTiO}_3$); porém ao adicionar mais cálcio, proporção Ca/Cu 3:1 (formando $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} / 8\text{CaTiO}_3$), ambas às propriedades (não ôhmicas e dielétrica) diminuem, mostrando assim que a correlação entre ambas propriedades não é simples. As cerâmicas contendo excesso de Ca^{2+} (Ca/Cu 1:1) apresentaram melhor comportamento não ôhmico, o qual foi associado à presença de certa quantidade de CaTiO_3 em torno da fase principal (CCTO) e precipitados de CuO geralmente encontrados nos pontos triplos [19].

2.2 Solução sólida

Neste estudo foi utilizado o mecanismo de solução sólida para promover a reação entre os óxidos e carbonatos com adição gradativa de estrôncio no lugar do cálcio na estrutura do CCTO, visando à formação de solução sólida substitucional a qual necessita de alguns pré-requisitos para que ocorra. Sendo estes: a diferença entre os raios atômicos dos íons em questão deve ser menor que 15%, as eletronegatividades e valências devem ser próximas e possuírem a mesma estrutura cristalina. Dada estas circunstâncias, pode-se afirmar que o cálcio e o estrôncio pertencem à família Alcalino-Terrosos (IIA) da tabela

periódica, logo possuem propriedades semelhantes. A diferença entre os raios atômicos é de 11,41% (raio atômico Ca^{2+} : é 194 pm e raio atômico Sr^{2+} : 219 pm) e os dois elementos possuem estrutura cristalina cúbica e mesma valência, portanto a solução sólida é válida, cabe agora determinar se corresponde a uma solução sólida extensiva ou é limitada à quantidade de soluto.

Na literatura há diversos pesquisadores que buscam realizar estudos sobre a substituição parcial do sítio A no CCTO. Jin *et.al*, registraram que a substituição parcial do Ca^{2+} pelo La^{3+} nas proporções $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_{2x/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,15$ e $0,20$) deste composto, possuem padrões de difração de raios X (DRX) similares, mostrando que sua estrutura não se altera diminuindo a constante dielétrica, exceto para o composto com 0,20 de substituição, no qual houve um aumento com valores muito próximos do CCTO [20].

Outros autores como Liang *et.al*, substituíram o Ca^{2+} por Na^+ , La^{3+} e Bi^{3+} nas proporções $(\text{Na}_{0,5}\text{La}_{0,5})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Os resultados obtidos mostram que esta substituição reduz a constante dielétrica em um fator de 3 a 4 em relação à constante dielétrica do CCTO e os dados de difratometria de raios X e FTIR revelaram que os ângulos de ligação Ti-O reduziram, provocando uma inclinação do octaedro de TiO_6 indicando um aumento na desordem estrutural, variando os módulos vibracionais [21].

Ainda neste contexto, alguns pesquisadores buscam realizar estudos sobre a substituição parcial do Ca^{2+} pelo Sr^{2+} no composto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [22-23]. Estes trabalhos mostraram que o aumento na quantidade de Sr^{2+} gera um aumento no parâmetro de rede devido ao maior tamanho do cátion Sr^{2+} em comparação ao Ca^{2+} . Entretanto, existem divergências em relação a qual

porcentagem de Sr^{2+} causa formação da fase secundária de SrTiO_3 , e qual a porcentagem promove o maior aumento da constante dielétrica e menor perda dielétrica. Estes estudos foram realizados apenas para um baixo grau de substituição destes cátions deixando em aberto questões sobre a possibilidade de uma substituição completa no sítio A formando novas soluções sólidas, como ocorre para o composto $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ [24], fato que, sem dúvida, possibilitaria um melhor entendimento do papel deste sítio nas propriedades dielétricas, não ôhmicas e ópticas do CCTO.

Xue *et al.* [25] registraram valores de permissividade a 10 kHz de 16421 para o CCTO, de 20681 para 5% de substituição do Ca^{2+} pelo Sr^{2+} ($\text{Ca}_{1-0,05}\text{Sr}_{0,05}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$), de 34678 para 10% ($\text{Ca}_{1-0,10}\text{Sr}_{0,10}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) e de 13074 para 20% ($\text{Ca}_{1-0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$). As perdas dielétricas para essas estequiometrias foram de 0,04, 0,06, 0,08 e 0,04 respectivamente. A substituição de 10% do Ca^{2+} pelo Sr^{2+} no CCTO causa um aumento do dobro no valor da constante, entretanto, valores superiores (30% por exemplo) indicaram uma tendência à diminuição no valor da constante dielétrica. Neste mesmo estudo foram realizadas medidas do coeficiente de não linearidade (α) mostrando que diminui com o aumento de Sr^{2+} substituído na rede do CCTO.

2.3 Fotoluminescência

A luminescência é definida como a emissão de radiação eletromagnética de um material resultante da excitação dos elétrons que estão fracamente ligados aos átomos que compõem o material e é classificada dependendo do modo como seja atingida esta excitação. A excitação pode ser realizada com diferentes estímulos aplicados no material, como reações químicas, campos elétricos ou feixes de elétrons. Quando a excitação dos átomos ocorre por uma

fonte de luz, esta é conhecida como fotoluminescência [26]. A fotoluminescência é uma técnica reconhecida por fornecer informações importantes sobre a estrutura eletrônica e propriedades fotoeletrônicas dos materiais, incluindo a formação de estados intermediários no “*band gap*”, através de defeitos rasos e profundos [27].

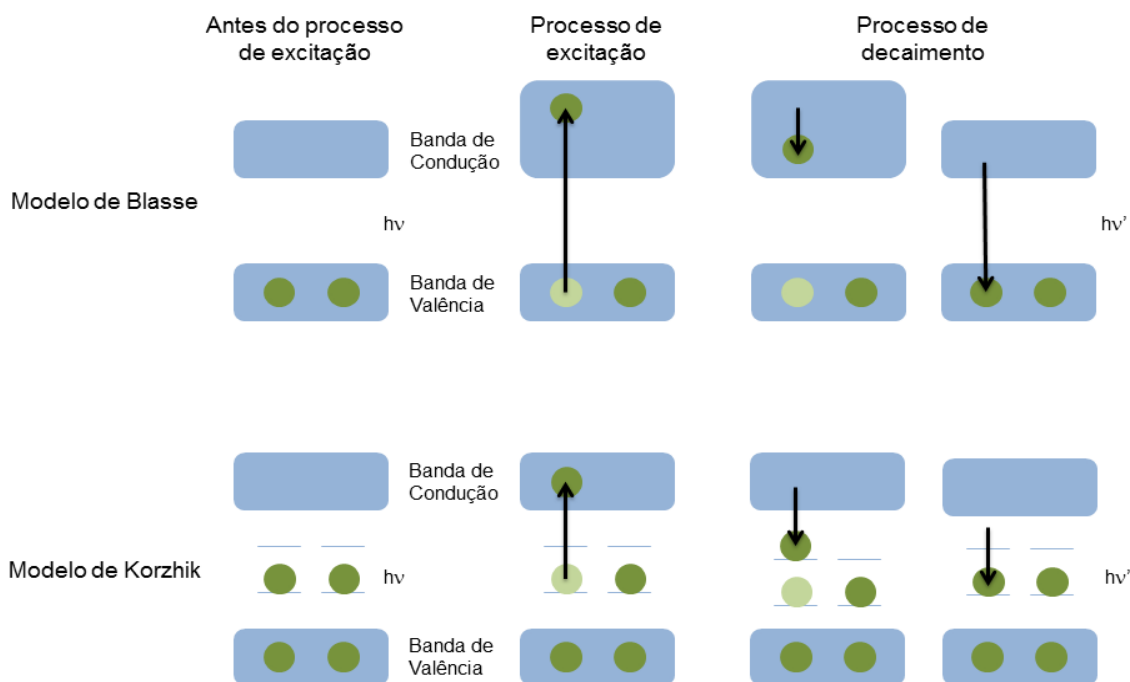
A fotoluminescência está relacionada às transições eletrônicas entre a banda de valência e a banda de condução de um material, sendo a principal característica a lacuna de energia que existe entre estas bandas, denominada “*band gap*”. Este fenômeno ocorre quando durante o processo de excitação do material, um elétron deixa um buraco na banda de valência (antes completamente preenchida) ao ser excitado para a banda de condução e a emissão de um fóton ocorre durante a recombinação elétron buraco [28].

Diferentes modelos têm sido propostos para explicar esta propriedade nos materiais cerâmicos. O modelo de Blasse et al. [29], está baseado no processo de decaimento de elétrons da banda de condução para a banda de valência. No entanto, o modelo de Korzhik et al. [30], propõe a existência de diferentes níveis de energia localizados na banda proibida, isto devido à existência de defeitos pontuais na estrutura do material como vacâncias de oxigênio neutras ou ionizadas. A Figura 2 mostra de forma esquemática os modelos propostos por Blasse e Korzhik para explicar o comportamento fotoluminescente.

A propriedade fotoluminescente em cerâmicas a base de CCTO na forma de filmes foi estudada pela primeira vez por Parra *et al.* [31], obtendo um espectro que apresentou duas bandas de emissão, uma a 554 nm, emissão forte na região verde do espectro, e a outra a 800 nm de comprimento de onda,

emissão fraca na região vermelha. Ambas as bandas foram relacionadas à presença de vacâncias de oxigênio nos clusters de $[\text{TiO}_6]$ gerando clusters de $[\text{TiO}_5 \text{V}_o]$ na estrutura [32-34], sendo que as vacâncias de oxigênio (V_o) geram níveis de energia na banda de *gap* favorecendo a fotoluminescência.

Figura 2. Modelos propostos para o fenômeno de fotoluminescência Blasse e Korzhik (adaptado de [35]).



Oliveira et al. [35] estudaram as composições $\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x = 0,0, 1,0$ e $3,0$) analisando a resposta fotoluminescente das fases. A amostra com $x = 0,0$, fase pura de CCTO não apresentou uma resposta fotoluminescente ao nível de detecção do equipamento. Porém, as amostras com $x = 1,0$ e $x = 3,0$ apresentaram uma banda a 440 nm de maior intensidade para a amostra com mistura das fases CCTO e CTO. O estudo relacionou esta resposta fotoluminescente com distorções na estrutura cristalina do material, gerando um estado de ordem-desordem que pode influenciar os processos de transferência de carga.

O fenômeno de fotoluminescência referente à fase de CCTO apresenta valores de intensidade baixos que precisam de uma melhora em relação com uma possível aplicação industrial ou tecnológica. A inclusão de Sr^{2+} no CCTO é uma possível geração de desordem na estrutura, que de acordo com os estudos realizados, esta propriedade pode ser acentuada. É objetivo deste trabalho a caracterização da mudança que apresenta a propriedade fotoluminescente com a substituição parcial e total do Ca^{2+} pelo Sr^{2+} no sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo principal

Este trabalho tem como objetivo principal estudar a substituição do cátion Ca^{2+} pelo Sr^{2+} em pós do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) preparados por reação em estado sólido, mediante o controle do grau de substituição dos cátions do sítio A e investigar a sua influência nas propriedades ópticas.

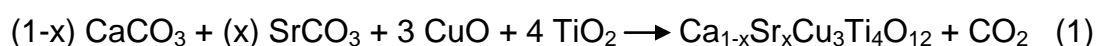
3.2 Objetivos específicos

- Preparar pós cerâmicos do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ $x= 0,00, 0,05, 0,10, 0,50, 0,90$ e $1,0$ por reação do estado sólido;
- Caracterizar termicamente os pós-precursores, mediante técnicas de análise termogravimétrica para determinação das temperaturas de calcinação;
- Realizar análise cristalográfica dos pós-cerâmicos usando o método de Rietveld;
- Estudar o efeito da substituição do Ca^{2+} por Sr^{2+} no tamanho de partículas dos pós;
- Estudar de forma semi-quantitativa a composição química das partículas mediante a utilização do microscópio eletrônico de varredura e o detector de EDS;
- Analisar as propriedades ópticas dos pós-cerâmicos para determinação do *band gap*, o grau de ordem/desordem e os tipos de defeitos gerados.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Processamento dos pós cerâmicos

Os pós-cerâmicos do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ $x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,50, 0,90$ e $1,00$, foram preparados pelo método de reação em estado sólido. Este método consiste na reação dos pós-precursores da fase desejada, podendo ser utilizados óxidos ou carbonatos, em altas temperaturas. Neste trabalho foram utilizados os seguintes pós-precursores para obtenção de pós-cerâmicos do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: CaCO_3 (Sigma-Aldrich®), SrCO_3 (Sigma-Aldrich®), CuO (Sigma-Aldrich®) e TiO_2 (Sigma-Aldrich®), todos com pureza de 99,99%. Os pós-precursores foram pesados de acordo com as estequiometrias desejadas e colocados em um pote de poliacrilato com álcool isopropílico e bolas de zircônia estabilizadas com ítria. Este sistema foi colocado em um moinho rotatório por 24 horas para homogeneização dos pós-precursores. Após este período, o álcool da suspensão foi evaporado sobre uma placa aquecedora por 12 horas a 70°C . Em seguida, a mistura resultante foi desaglomerada em almofariz e granulada em peneira de 200 mesh (abertura de $75\ \mu\text{m}$). Os pós foram feitos com as misturas de óxidos/carbonatos seguindo a seguinte reação:



4.2 Técnicas de caracterização

4.2.1 Análise térmica (DTA-TG/DTG)

Os pós homogeneizados foram caracterizados pelas técnicas de análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica derivada (DTG). Estas técnicas foram utilizadas para

entender a cinética de reação dos materiais com o aumento da temperatura e determinar as temperaturas de calcinação apropriadas para cada uma das estequiometrias desejadas. As análises foram realizadas utilizando um analisador térmico de célula vertical com cadinho de alumina (Netzsch, modelo STA 409) de 20°C a 1050°C, com taxa de aquecimento de 10°C por minuto, em atmosfera de ar para uma massa de 50 mg de pó.

4.2.2 Difratometria de raios X (DRX)

A principal aplicação da difratometria de raios X refere-se à identificação de compostos cristalinos inorgânicos ou orgânicos. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades dos átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado [36].

Um difratograma consiste de um registro da intensidade de raios difratados versus o dobro do ângulo de difração (2θ). Como o comprimento de onda da radiação-X é conhecido, é possível, por meio da lei de Bragg ($n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$), determinar os valores para cada pico ou banda de difração. Nos trabalhos de determinação qualitativa de fases cristalinas, a prática comum é gerar um espectro com ângulo (2θ) variando de 2° a 110° ou menos, sendo as intensidades registradas em porcentagem da relação entre a raia mais intensa (100%) com os demais picos da fase [36].

As amostras foram caracterizadas estruturalmente pela técnica de difratometria de raios X (DRX, método de pó), utilizando-se um difratômetro de anodo rotatório (RIGAKU®, modelo RINT2000) operado em 50kV/120mA e utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda=1.54\text{Å}$), com objetivo de identificar as

fases cristalinas presentes nas amostras na forma de pós cerâmicos. As análises foram feitas em ângulo normal no intervalo de ângulos de Bragg de 10-120 graus com passo de 0,02 graus e tempo de coleta de 3 segundos por ponto.

Os refinamentos da estrutura foram realizados pelo método de Rietveld (RM) utilizando os dados XRPD [37-39]. Os refinamentos foram realizados utilizando-se a abordagem de parâmetros fundamentais implementada no software Topas Academic V.5 [40-41], onde os parâmetros estruturais de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [1], CaTiO_3 [42], TiO_2 [43], CuO [44] e Cu_2O [45] utilizados nos refinamentos foram obtidos a partir do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Em todos os refinamentos, o *back-ground* foi ajustado usando uma função polinomial de Chebyshev com seis termos. Os refinamentos deste trabalho foram focados na obtenção dos parâmetros de rede e na relação quantitativa de fases para cada uma das amostras

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)

As caracterizações morfológicas dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ preparados foram analisadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) no modo elétrons secundários com espectrômetro de energia dispersiva (EDS). O MEV é um equipamento que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida, sendo muito conciso em análises de características microestruturais [46].

As amostras foram preparadas a partir do pó de cada composição adicionando-as em um suporte e utilizando um jato de nitrogênio, para a remoção do excesso de pó, previamente da introdução destas amostras no

equipamento MEV de marca JEOL, modelo 7500F. Para a realização das medidas foi utilizada uma distância de trabalho variável entre 8,0 mm e 8,5 mm e uma tensão de 2 kV usando elétrons secundários.

4.2.4 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho estuda a vibração dos átomos da molécula quando recebe uma radiação. O espectro de infravermelho obtém-se geralmente pela passagem da radiação de infravermelho através da amostra e pela determinação da radiação incidente absorvida a uma determinada energia. A energia de cada pico em um espectro de absorção corresponde ao módulo vibracional das ligações químicas da amostra. As amostras foram preparadas a partir do pó de cada composição utilizando o acessório *Attenuated total reflection* (ATR) e caracterizadas pela técnica de infravermelho, utilizando-se o espectrofotômetro de infravermelho (VERTEX 70/BRUKER) com detector DLaTGS com faixa de leitura de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e média de 64 leituras.

4.2.5 Espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis)

A caracterização óptica de UV-Vis foi realizada em amostras na forma de pó em um porta amostra de alumínio acoplado em um vidro de quartzo. Utilizando o espectrofotômetro de feixe duplo UV/VIS/NIR (Perkin Elmer Lambda 1050) com esfera integradora de 150 mm de diâmetro com detectores InGaAs (NIR) e PMT (UV/VIS) operado na faixa espectral de 190 nm a 800 nm em modo de reflectância e largura de banda espectral de 0,2 nm.

O *band gap* (E_{gap}) é calculado pelo método proposto por Kubelka-Munk [47]. Este método é baseado na transformação dos dados obtidos no espectro

de refletância difusa para estimar o E_{gap} . A equação de Kubelka-Munk é descrita como:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2)$$

Onde R é a refletância do material e $F(R)$ é a função Kubelka-Munk ou refletância absoluta da amostra. Para os óxidos semicondutores o *band gap* pode ser calculado, de acordo com Smith [48], pela seguinte equação:

$$\alpha h\nu = C_1 (R_\infty (h\nu - E_{gap}))^n \quad (3)$$

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

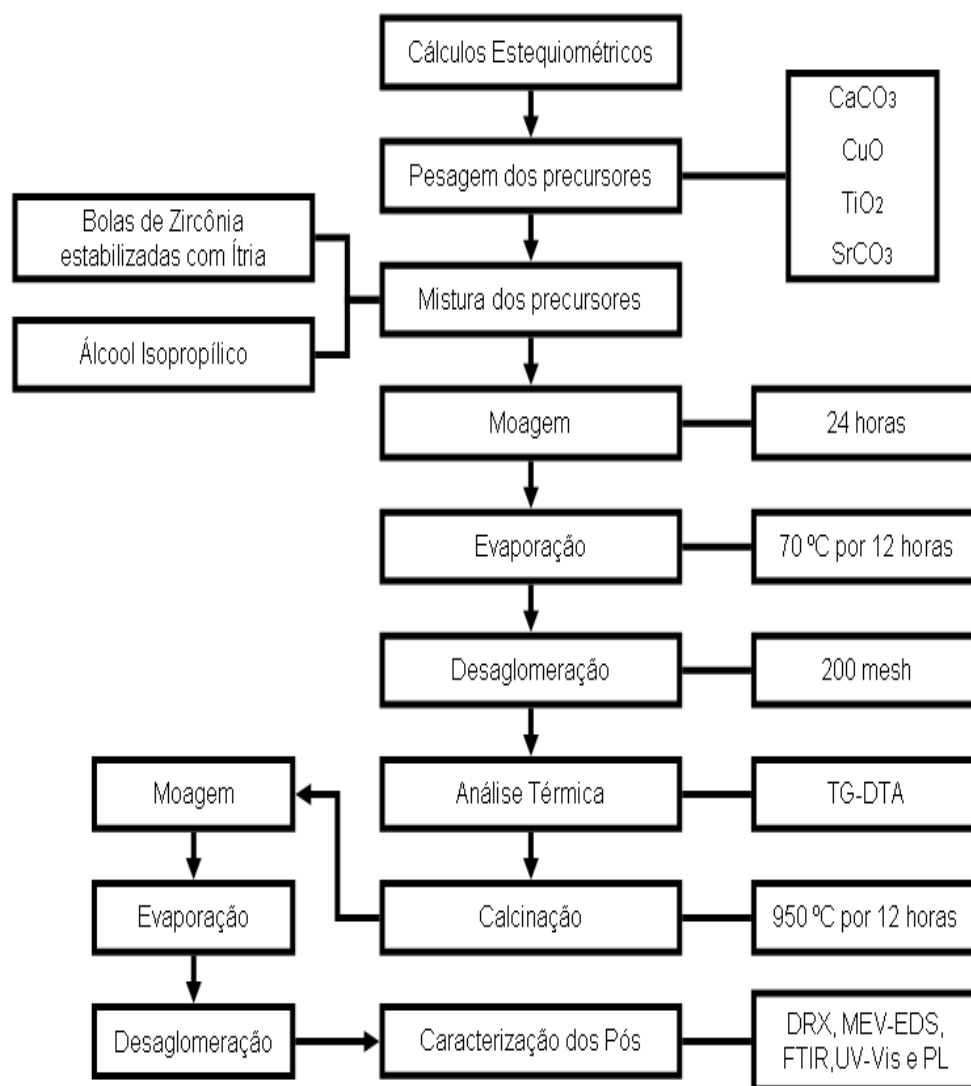
4.2.6 Espectroscopia de fotoluminescência (PL)

Nesta técnica o espectro de fotoluminescência é obtido mediante a determinação da intensidade da radiação eletromagnética (fótons) emitida pelo material, após este ter sido submetido a uma excitação luminosa. A frequência do fóton emitido pela amostra está intimamente relacionada com o material que a compõe, pois é resultante da banda de transição eletrônica [49]. O objetivo desta técnica foi avaliar o grau de ordem/desordem e o tipo de defeito gerado nos pós cerâmicos. O sistema de medida é composto de um monocromador (Thermal Jarrel–Ash®, modelo Monospec 27) e uma fotomultiplicadora (Hamatsu®, modelo R955) acoplada a um sistema de aquisição composto de

um *lock-in* e controlado por um microcomputador. O comprimento de onda de excitação é provido por meio de um laser de kriptônio (Coherent Innova®). A potência de saída foi ajustada em 500 mW atingindo aproximadamente 14 mW na amostra. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente e o espectro foi coletado no intervalo de 350 nm a 850 nm.

Na Figura 3 é apresentado o fluxograma para resumir o processamento e as técnicas de caracterização usadas durante a preparação dos pós-precursores e a caracterização dos pós-cerâmicos obtidos por reação em estado sólido.

Figura 3. Fluxograma da metodologia utilizada para preparação e caracterização dos pós.



(Figura elaborada pelo autor)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

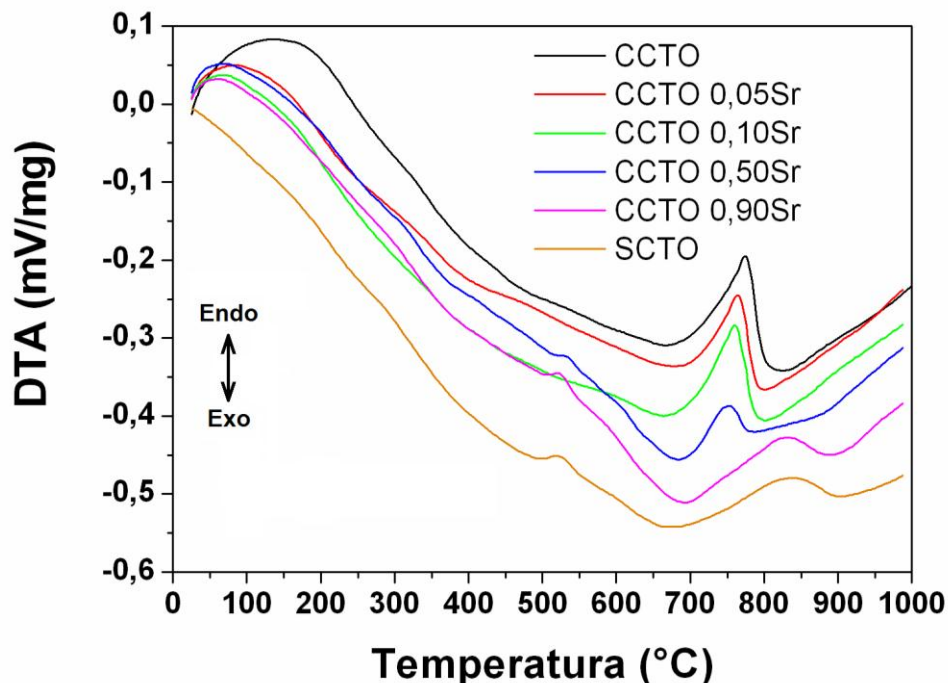
5.1 Análise Térmica (DTA-TG/DTG)

Os dados obtidos por análise térmica diferencial (DTA) apresentados na Figura 4 mostram para as amostras 0,50, 0,90 e 1,0 de substituição de Sr^{2+} a ocorrência de um processo endotérmico entre as temperaturas de 500°C e 550°C que sugerem a reação de formação da fase titanato de estrôncio [50]. Para as amostras com baixa substituição de Sr^{2+} (0,0, 0,05, 0,10 e 0,50) apresentam picos endotérmicos próximos à faixa de temperatura de 700°C a 800°C indicando um processo de cristalização por meio da reação do estado sólido da fase titanato de cobre cálcio com suas respectivas substituições. No entanto, com o aumento da substituição catiônica de Ca^{2+} por Sr^{2+} ocorre um alargamento e deslocamento deste pico, principalmente para as amostras com elevado grau de substituição, para um intervalo de temperatura entre 700°C a 900°C . Isto é devido ao fato de que com o aumento da substituição catiônica, as amostras necessitam de um tempo e uma temperatura maior para estabilizar termicamente.

A Figura 5 apresenta os resultados da técnica de análise termogravimétrica (TG) para os diferentes pós sintetizados por reação em estado sólido. Estes dados apresentam uma linha base coerente e uma perda de massa relevante, em torno de 6,5% aproximadamente. Estas curvas evidenciam o efeito da substituição catiônica de Ca^{2+} por Sr^{2+} na cinética de reação para a formação das fases cristalinas desejadas. Para a amostra sem substituição de Sr^{2+} nota-se uma única perda de massa em torno de 800°C , a qual se acredita estar relacionado à decomposição do carbonato de cálcio e,

consequentemente, perda de dióxido de carbono (CO₂) para a atmosfera [51-53], como mostrado na Tabela 1.

Figura 4. Análise Térmica Diferencial (DTA) dos pós-precursores.



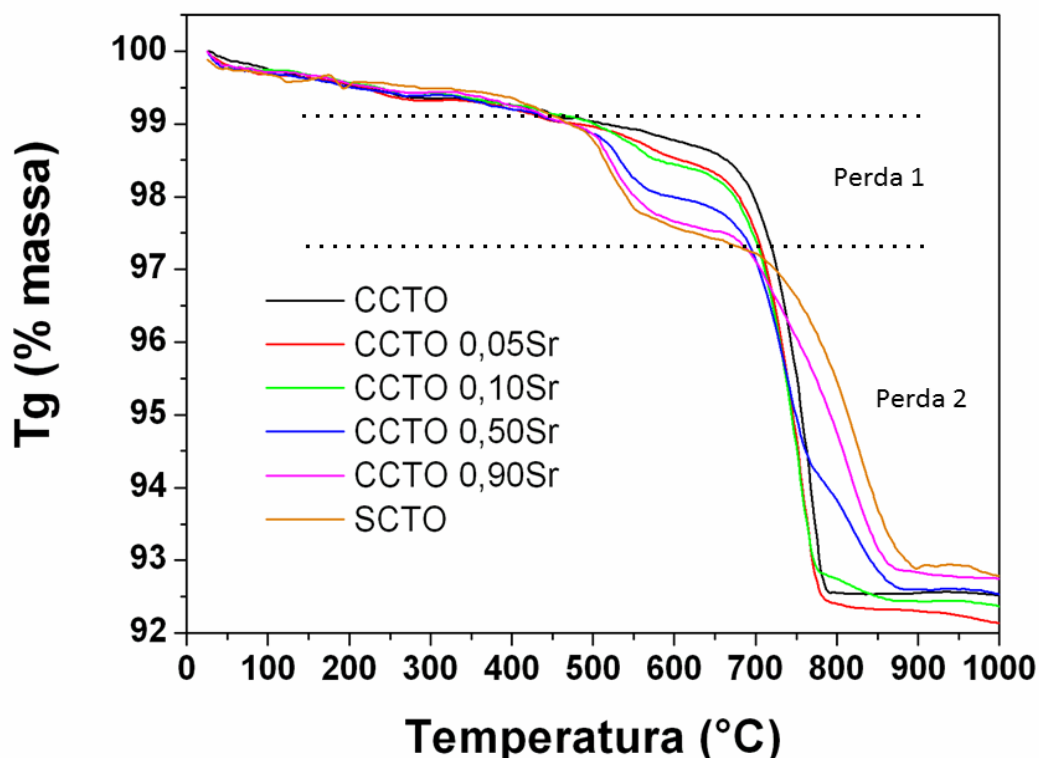
(Figura elaborada pelo autor)

Além disso, o pico endotérmico observado na curva de DTA está no mesmo intervalo de temperatura da decomposição do carbonato de cálcio. Estes resultados indicam que a formação da fase CaCu₃Ti₄O₁₂ ocorre simultaneamente com a decomposição do carbonato sem a formação de fases intermediárias, isto é, a perda de CO₂ do carbonato de cálcio e a formação da fase CCTO ocorrem simultaneamente via reação direta dos precursores em temperaturas a partir de 760°C, como observado nos resultados de termogravimetria derivada apresentados na Figura 6.

Por outro lado, para as amostras com adição de Sr²⁺ nota-se que a perda de massa ocorre continuamente a partir de 500°C tendo ao menos dois processos de perda de massa bem definidos: o primeiro ocorre a partir de 500°C e o segundo ocorre a partir de 700°C. A proporção de perda do primeiro

processo aumenta, enquanto que a perda do segundo processo e a perda total de massa decresce em função da substituição de Ca^{2+} por Sr^{2+} . Acredita-se que esta perda de massa está relacionada à decomposição do carbonato de cálcio e de estrôncio e, conseqüentemente, a perda de dióxido de carbono (CO_2) para a atmosfera [51,53], como mostrado na Tabela 1.

Figura 5. Termogravimetria (TG) dos pós precursores.

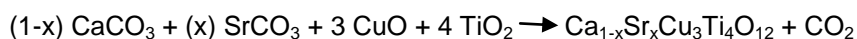


(Figura elaborada pelo autor)

Tabela 1. Perda de massa dos pós caracterizados por TG.

Amostra	Teórico*		Experimental		Erro %
	Perda (%)	Perda 1 (%) 500°C	Perda 2 (%) 650-900°C	Perda Total (%)	
CCTO	7,166	6,512	-	6,512	0,091
CCTO 0,05 Sr	7,138	0,515	6,316	6,831	0,043
CCTO 0,10 Sr	7,111	0,664	6,000	6,664	0,063
CCTO 0,50 Sr	6,899	0,981	5,388	6,369	0,077
CCTO 0,90 Sr	6,699	1,336	4,853	6,189	0,076
SCTO	6,651	1,392	4,709	6,101	0,083

* Perda Teórica foi calculada de acordo com a equação abaixo:

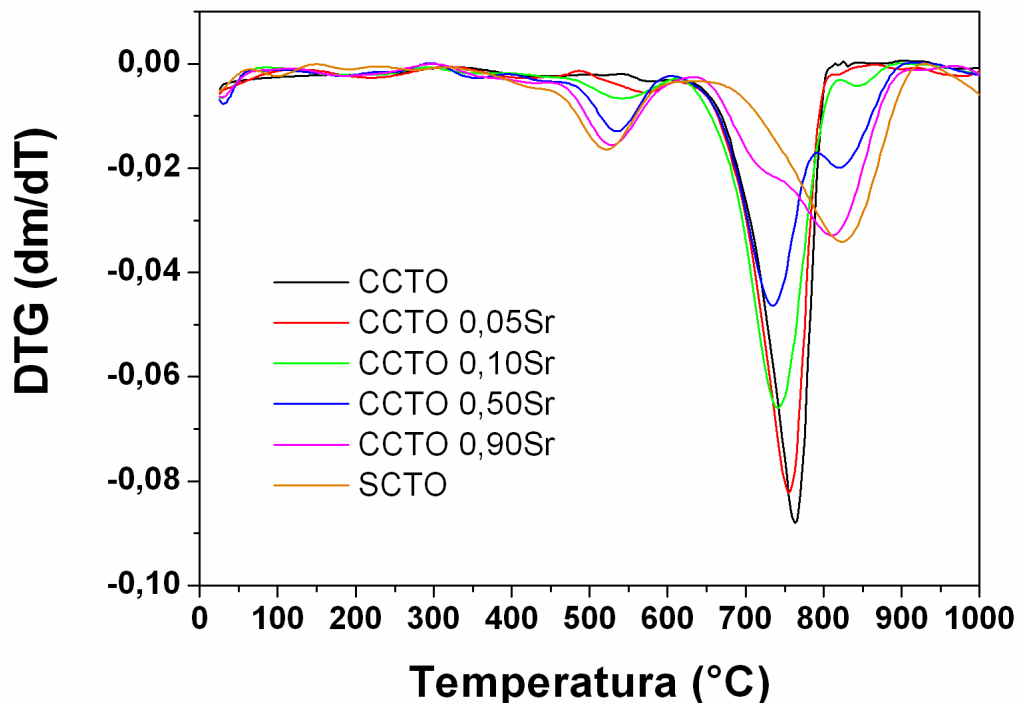


Dessa forma, a perda total de massa decrescente em função da adição deste segundo precursor ao sistema era esperada, uma vez que a massa molar do SrCO_3 é maior que a do CaCO_3 , ou seja, a proporção de perda de massa deve ser menor para o SrCO_3 em relação à massa total que para o CaCO_3 . Este fato explica o comportamento de perda de massa do segundo processo observado acima de 700°C , mas não explica o aparecimento e o aumento da perda de massa do primeiro processo. O aparecimento deste primeiro processo pode indicar que a substituição de Ca^{2+} por Sr^{2+} neste sistema induz a formação de fases intermediárias, corroborando os dados de DTA que apontam um pico endotérmico neste mesmo intervalo de temperatura, devido a uma decomposição inicial do SrCO_3 à temperatura menor, devido à sinergia deste com os demais precursores utilizados. Entretanto, a temperatura de perda total de massa aumenta com o aumento da substituição de Sr^{2+} , corroborando os resultados de DTA para a formação da fase final desejada, que pode ser explicado pelo fato de que a temperatura de decomposição total é maior para o SrCO_3 que para o CaCO_3 . Estes resultados demonstram que o tratamento de calcinação para formação das fases desejadas deste sistema deve ser realizado a temperaturas acima de 950°C .

Além disso, os resultados de termogravimetria derivada (DTG) mostram o aparecimento de até três picos para as amostras com adição de Sr^{2+} . Estes resultados indicam que a formação das fases cristalinas do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ devem estar ocorrendo por um mecanismo de múltiplas reações ativadas a diferentes temperaturas de cristalização, isto é, a decomposição inicial do carbonato de estrôncio induz a formação de fases

intermediárias a partir de 500°C, que reagem, posteriormente, entre si para a formação final da fase cristalina desejada.

Figura 6. Termogravimetria derivada (DTG) dos pós-precursores.



(Figura elaborada pelo autor)

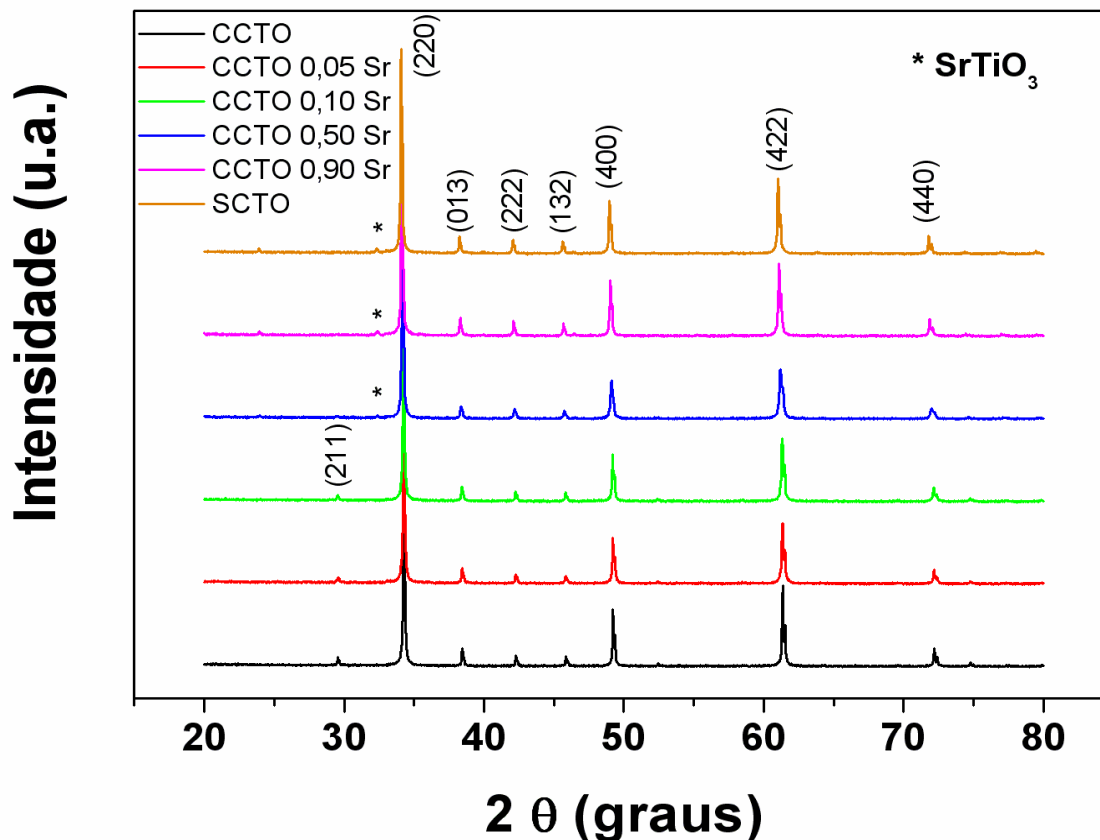
5.2 Difratomia de raios X (DRX)

Com o objetivo de determinar o tipo de estrutura cristalina e a formação de fases secundárias, os pós-calcinados foram analisados pela técnica de difratometria de raios X (DRX). Os difratogramas obtidos foram refinados com o método de Rietveld e os picos de Bragg foram comparados com as cartas padrões JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) utilizando-se o *software Search Match*[®]. O difratograma dos pós de CCTO e das demais substituições de cálcio pelo estrôncio estão apresentados na Figura 7.

Baseado nos padrões de difração pode-se afirmar que os planos do padrão de difração do CCTO analisado foram identificados como sendo da fase cúbica do tipo perovskita. Esta fase apresenta grupo espacial $Im\bar{3}$, de acordo com a carta JCPDS 75-2188. O difratograma do CCTO ($x=0,00$) indica que o

pó calcinado está livre de fases secundárias, dentro do limite de detecção da técnica, e a intensidade relativa dos picos indica a presença de uma amostra policristalina sem orientação preferencial [11].

Figura 7. Difratoograma de raios X dos compostos de CCTO e substituições de estrôncio.



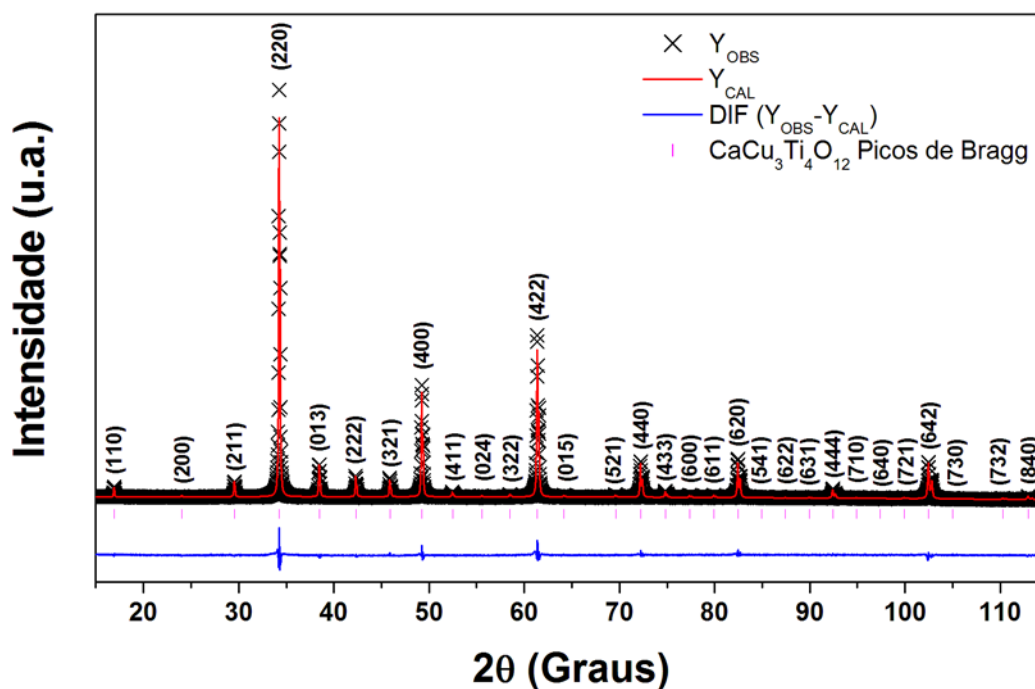
(Figura elaborada pelo autor)

Com a substituição do cálcio pelo estrôncio pode-se observar que os compostos possuem padrões de difração similares com pequenos deslocamentos dos planos cristalinos para menores valores de ângulo 2θ . Estes resultados indicam que a estrutura cristalina do tipo perovskita foi mantida, bem como o grupo espacial, em todas as amostras do sistema estudado [55]. Em adição, a partir da substituição de 0,90 de Sr^{2+} pelo Ca^{2+} são observados alguns picos de baixa intensidade sugerindo que estes planos, de

acordo com a carta JCPDS 89-4934, se referem à formação de fase secundária de titanato de estrôncio [50].

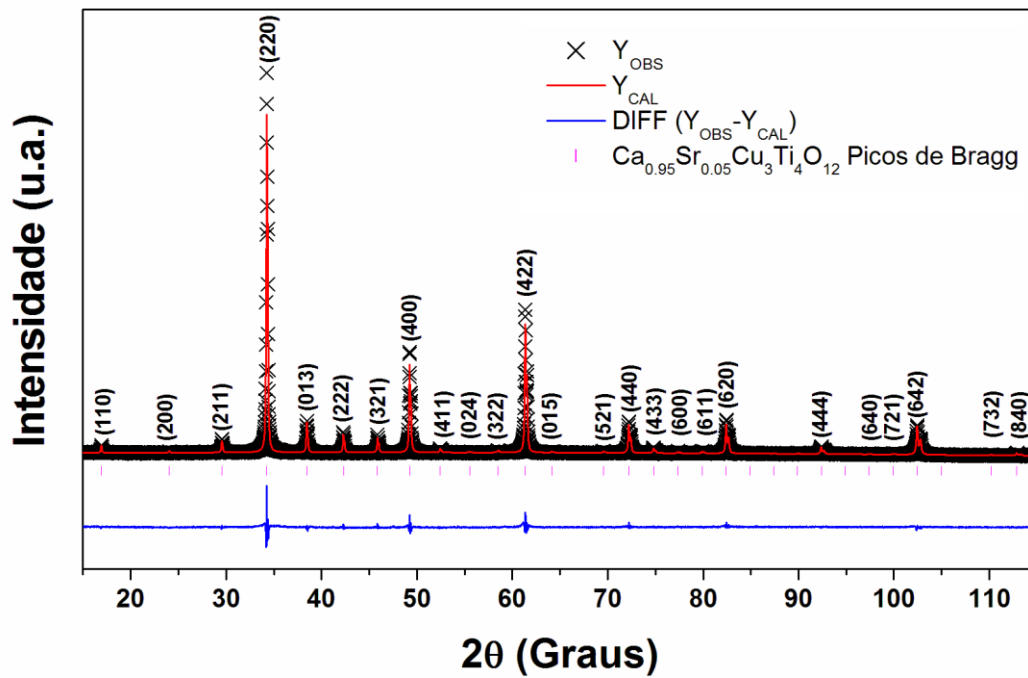
O método Rietveld foi utilizado para uma melhor compreensão da evolução da estrutura cristalina do sistema estudado devido às substituições do Ca^{2+} pelo Sr^{2+} no sítio A. Os padrões de difração para cada amostra são apresentados nas figuras seguintes (Figuras 8-13), onde são ilustrados a intensidade observada experimentalmente, a intensidade calculada, a diferença entre as intensidades observada e calculada e os picos de Bragg com os seus respectivos índices de Miller.

Figura 8. Padrão de difração observado, padrão de difração calculado, diferença entre observado e calculado e índices de Miller da amostra CCTO.



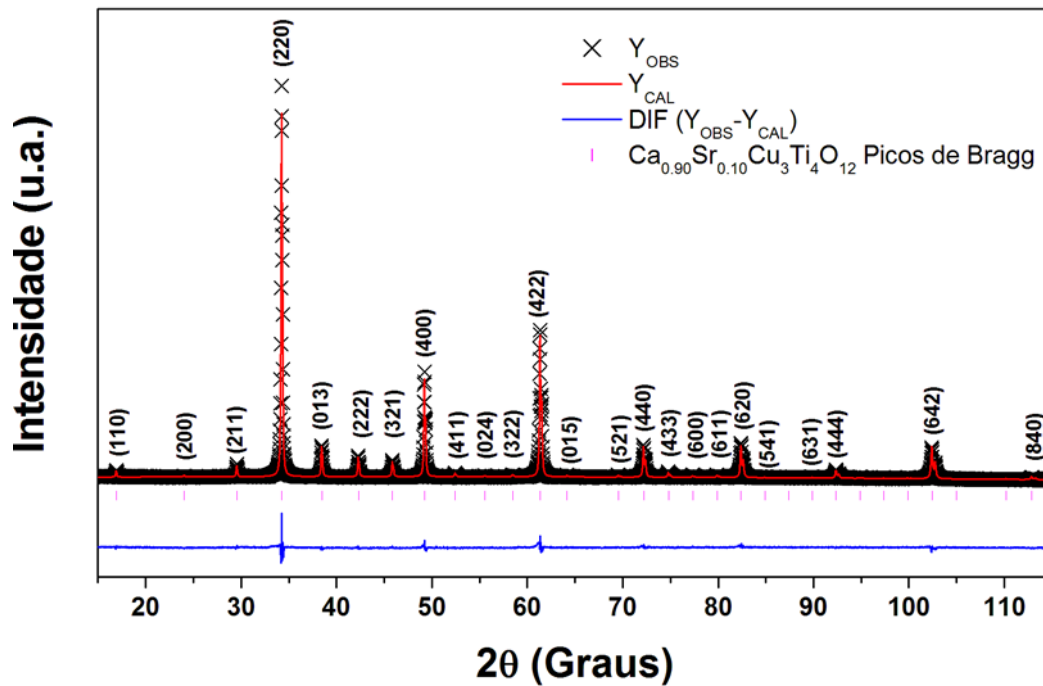
(Figura elaborada pelo autor)

Figura 9. Padrão de difração observado, padrão de difração calculado, diferença entre observado e calculado e índices de Miller da amostra CCTO com substituição de 0,05 de Ca^{2+} por Sr^{2+} .



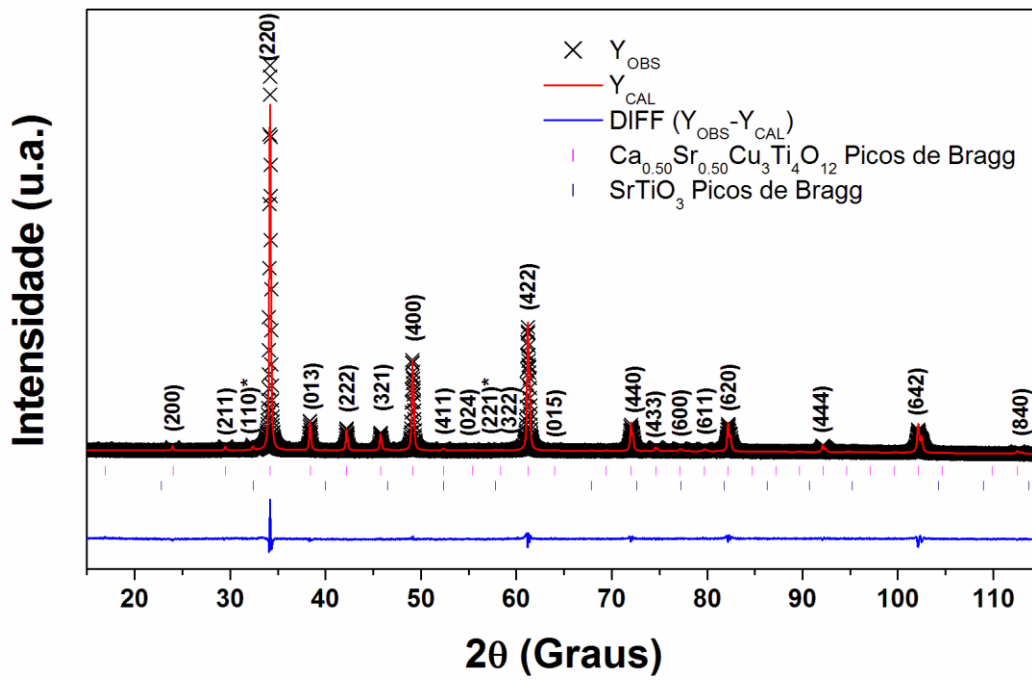
(Figura elaborada pelo autor)

Figura 10. Padrão de difração observado, padrão de difração calculado, diferença entre observado e calculado e índices de Miller da amostra CCTO com substituição de 0,10 de Ca^{2+} por Sr^{2+} .



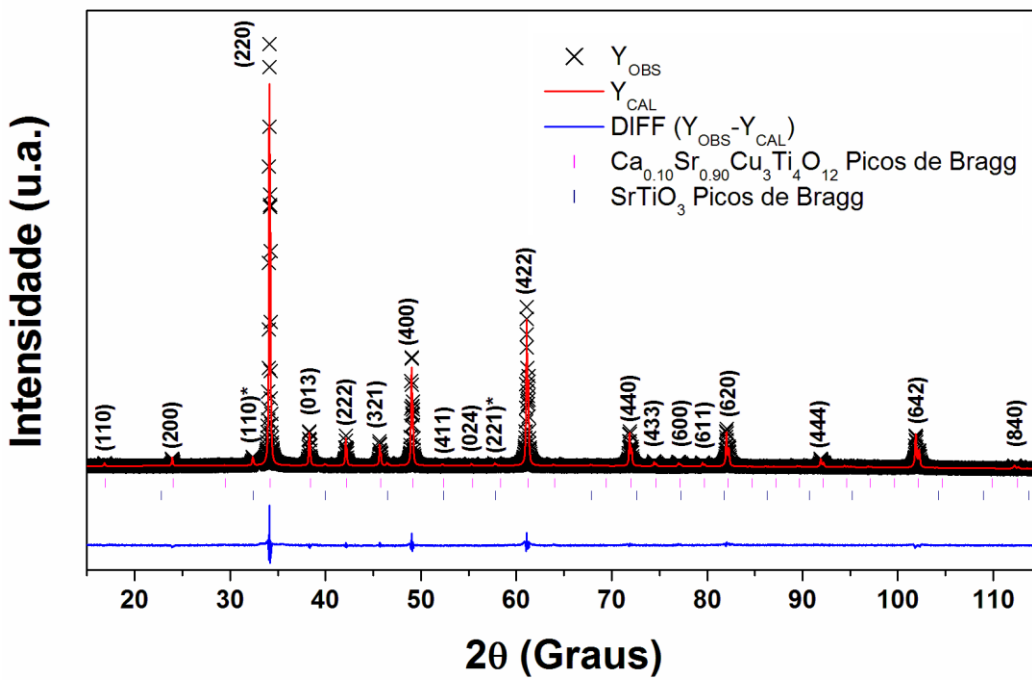
(Figura elaborada pelo autor)

Figura 11. Padrão de difração observado, padrão de difração calculado, diferença entre observado e calculado e índices de Miller da amostra CCTO com substituição de 0,50 de Ca^{2+} por Sr^{2+} .



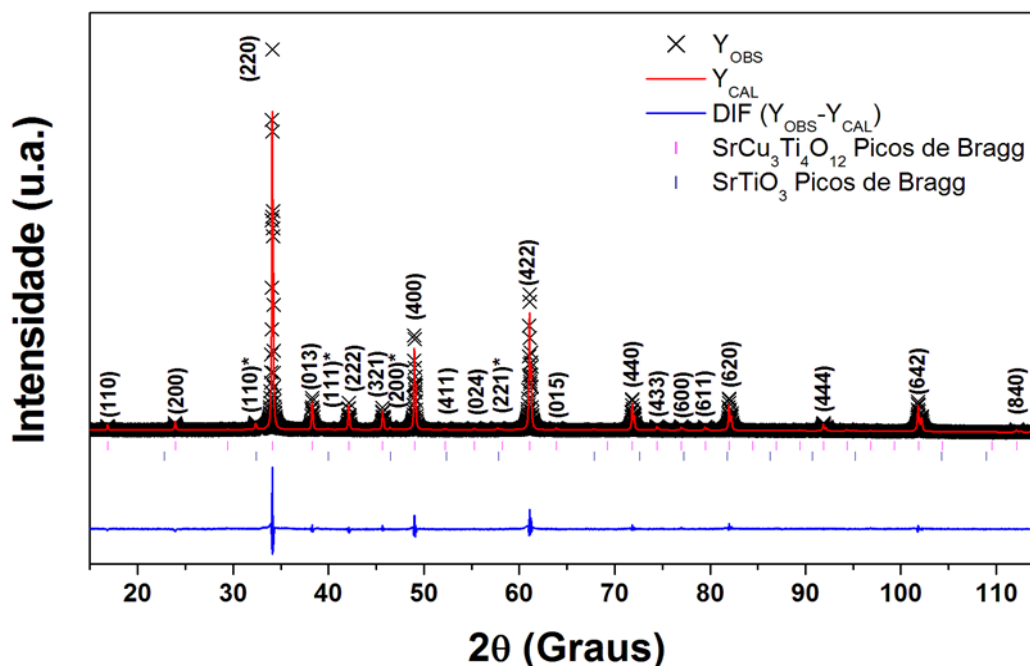
(Figura elaborada pelo autor)

Figura 12. Padrão de difração observado, padrão de difração calculado, diferença entre observado e calculado e índices de Miller da amostra CCTO com substituição de 0,90 de Ca^{2+} por Sr^{2+} .



(Figura elaborada pelo autor)

Figura 13. Padrão de difração observado, padrão de difração calculado, diferença entre observado e calculado e índices de Miller da amostra CCTO com substituição total de Ca^{2+} por Sr^{2+} .



(Figura elaborada pelo autor)

A partir da utilização do método de Rietveld nos difratogramas dos compostos estudados neste trabalho foi possível extrair alguns parâmetros de qualidade que estão resumidos na Tabela 2. O parâmetro R_{wp} é um índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento pelo método de Rietveld está convergindo com os dados observados, este valor tende a diminuir conforme o refinamento melhora. Já o parâmetro R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} . O índice X^2 é referente à correlação entre os parâmetros R_{wp} e R_{exp} , no qual o valor ideal para este índice é igual a 1,0. Todos estes índices fornecem subsídios para o julgamento da qualidade do refinamento, porém nenhum deles está relacionado com a estrutura cristalina e sim apenas com o perfil do difratograma. Para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado, deve-se calcular o R_{Bragg} que é descrito como uma função das intensidades integradas dos picos. Como a intensidade esta relacionada à estrutura

cristalina este índice é considerado para avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina e deve possuir valores próximos a 1,0 [54]. Correlacionando as Figuras 8-13 e os parâmetros apresentados na Tabela 2, pode-se afirmar que a utilização do método de Rietveld foi satisfatória, uma vez que os valores R_{bragg} e χ^2 demonstram um ajuste bem-sucedido entre o padrão de difração calculado e o observado.

Tabela 2. Estequiometria e quantidade relativa de fases e parâmetros de qualidade do refinamento estrutural das amostras preparadas com diferentes substituições de estrôncio.

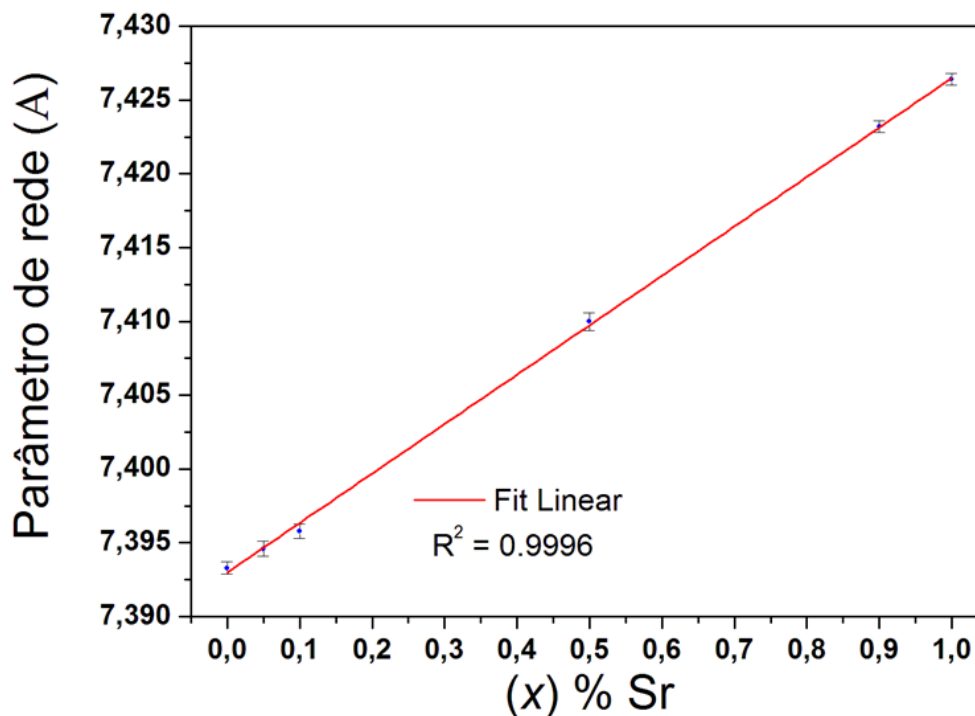
Estequiometria	Fases/Estequiometria	wt	R_{Bragg}	χ^2	R_{wp}	R_{exp}
Teórica	(Rietveld)	(%)	(%)		(%)	(%)
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	100	1,28	1,78	4,19	2,35
$\text{Ca}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	$\text{Ca}_{0,94}\text{Sr}_{0,06}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	100	1,09	1,83	4,25	2,33
$\text{Ca}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	$\text{Ca}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	100	1,26	1,70	4,02	2,36
$\text{Ca}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	$\text{Ca}_{0,43}\text{Sr}_{0,57}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	99,4	1,38	1,83	2,29	4,19
	SrTiO_3	0,6	1,92			
$\text{Ca}_{0,10}\text{Sr}_{0,90}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	$\text{Ca}_{0,24}\text{Sr}_{0,76}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	98,3	1,18	1,83	2,21	4,05
	SrTiO_3	1,7	1,83			
$\text{SrCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	$\text{SrCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	98,1	1,80	2,30	2,21	5,09
	SrTiO_3	1,9	1,74			

Além destes parâmetros de qualidade, o método de Rietveld permite extrair informações do parâmetro de rede e quantificação das fases formadas nas amostras analisadas. Com base nestes resultados é possível notar que a ocorrência da formação da fase secundária de SrTiO_3 ocorre em pequenas quantidades a partir da adição de 0,5 de Sr^{2+} no sitio A (menos que 1% em peso como mostrado na Tabela 2). Em adição, a partir dos resultados de

TG/DTA, observou-se que as amostras com adição de Sr^{2+} acima de 0,5 necessitavam de uma maior temperatura para se estabilizar termicamente, pois a formação das fases cristalinas ocorre por um mecanismo de múltiplas reações ativadas a diferentes temperaturas de cristalização. Assim, estes resultados indicam que o aparecimento desta fase secundária de SrTiO_3 pode ser uma consequência da sublimação de cobre, devido à baixa pressão de vapor deste composto, a elevadas temperaturas de calcinação para obtenção nas fases com elevado grau de substituição catiônica no sítio A.

Foi possível observar um aumento linear do parâmetro de rede da estrutura perovskita com a gradual substituição do Ca^{2+} pelo Sr^{2+} na estrutura cúbica do tipo perovskita. Este fato já era esperado uma vez que o raio iônico do Sr^{2+} é maior que o do Ca^{2+} em uma rede cristalina, ou seja, quanto maior for à substituição de átomos no sítio A maior será o aumento do parâmetro de rede da estrutura cúbica dos compostos do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, como mostra a Figura 14 e a Tabela 3. Estes resultados corroboram os relatados na literatura para as fases CCTO e SCTO [1]. Os resultados de refinamento pelo método Rietveld confirmaram ainda que as novas fases cristalinas formadas com a adição de estrôncio mantiveram a mesma estrutura cristalina do tipo perovskita e grupo espacial Im-3 formando soluções sólidas substitucionais, devido à efetiva substituição no sítio A da estrutura cristalina do Sr^{2+} pelo Ca^{2+} .

Figura 14. Comparação entre os parâmetros de rede dos compostos deste trabalho.



(Figura elaborada pelo autor)

Tabela 3. Estequiometria e parâmetro de rede calculado pelo refinamento estrutural das amostras preparadas com diferentes substituições de estrôncio.

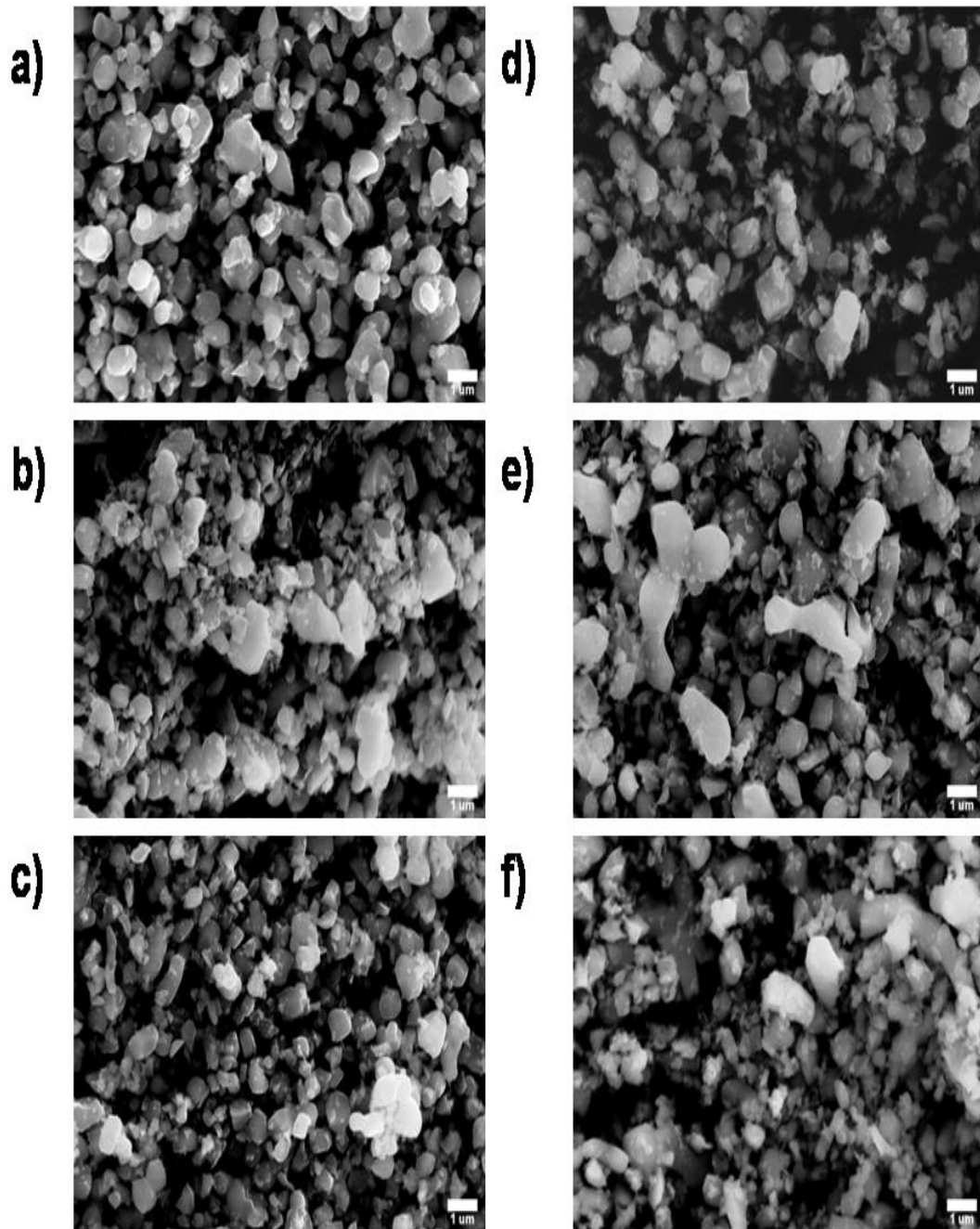
Estequiometria Teórica	Parâmetro de rede (Å)
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	7,3933
$\text{Ca}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	7,3946
$\text{Ca}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	7,3964
$\text{Ca}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	7,4099
$\text{Ca}_{0,10}\text{Sr}_{0,90}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	7,4234
$\text{SrCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	7,4265

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)

Os pós previamente calcinados a 950°C e posteriormente moídos em moinho rotatório por 24 horas para eliminação de possíveis agregados que surgem durante o processo de calcinação foram devidamente preparados para as caracterizações morfológicas por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), como mostrado na Figura 15. Com esta técnica pode-se

afirmar que a morfologia das composições não se altera quando o Ca^{2+} é substituído pelo Sr^{2+} , correspondendo a pós com morfologia aproximadamente esférica de tamanho médio de partícula de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$, com formação de alguns aglomerados.

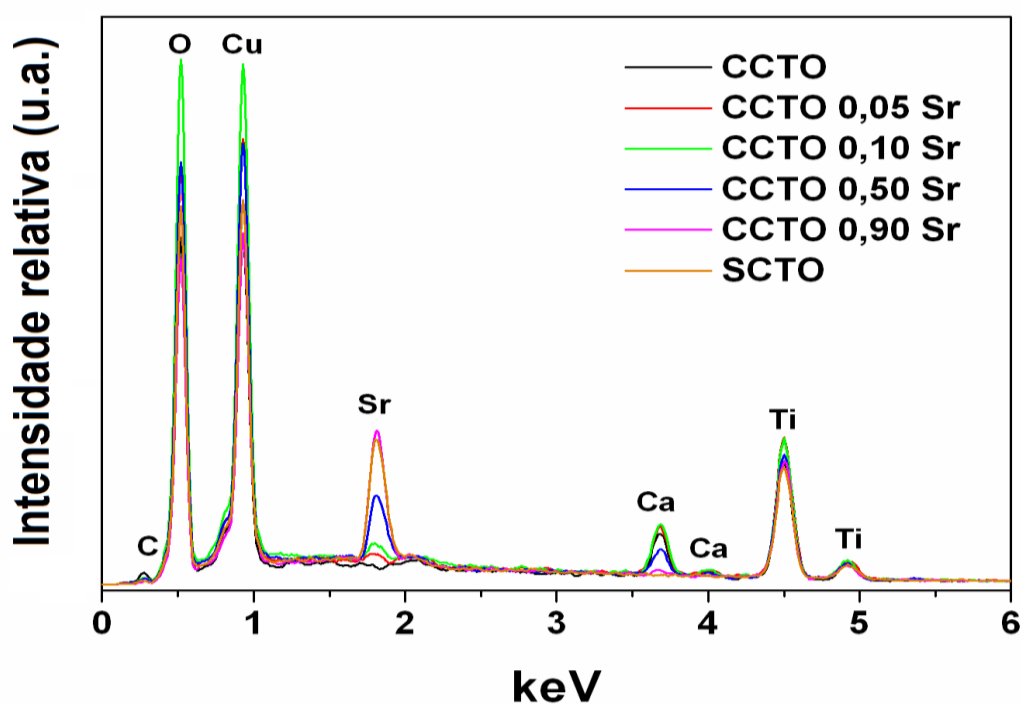
Figura 15. Micrografias realizadas com MEV dos pós cerâmicos. a) CCTO, b) CCTO 0,05 Sr, c) CCTO 0,10 Sr, d) CCTO 0,50 Sr, e) CCTO 0,90 Sr e f) SCTO.



(Figura elaborada pelo autor)

A Figura 16 mostra os dados obtidos por meio do espectrômetro de energia dispersiva (EDS) das amostras estudadas neste trabalho. São evidenciadas regiões ricas em cálcio, cobre e titânio, podendo-se observar que com o aumento da substituição de Ca^{2+} pelo Sr^{2+} , houve um aumento significativo do sinal de estrôncio e decaimento do sinal de cálcio, como já esperado.

Figura 16. Curvas do espectrômetro de energia dispersiva (EDS) para os pós-cerâmicos.



(Figura elaborada pelo autor)

Dos resultados das análises qualitativas por EDS foram calculadas as fórmulas estequiométricas de cada amostra dos pós-cerâmicos sintetizados. Vale ressaltar que os valores estequiométricos extraídos das análises por EDS são dados semi-quantitativos. A Tabela 4 apresenta as fórmulas estequiométricas teóricas e estimadas pelo método de Rietveld e análise semi-quantitativa por EDS.

Tabela 4. Porcentagem em massa das diferentes composições e comparação entre as fórmulas estequiométricas teóricas e experimentais (obtidas a partir dos dados de EDS e método de Rietveld).

Teórica	EDS	Rietveld
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	$\text{Ca}_1\text{Cu}_{3,15}\text{Ti}_{4,08}\text{O}_{19,24}$	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
$\text{Ca}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	$\text{Ca}_{0,945}\text{Sr}_{0,055}\text{Cu}_{3,34}\text{Ti}_{4,23}\text{O}_{19,04}$	$\text{Ca}_{0,94}\text{Sr}_{0,06}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
$\text{Ca}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	$\text{Ca}_{0,874}\text{Sr}_{0,126}\text{Cu}_{3,18}\text{Ti}_{4,02}\text{O}_{25,92}$	$\text{Ca}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
$\text{Ca}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	$\text{Ca}_{0,438}\text{Sr}_{0,562}\text{Cu}_{3,07}\text{Ti}_{3,67}\text{O}_{30}$	$\text{Ca}_{0,43}\text{Sr}_{0,57}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
$\text{Ca}_{0,10}\text{Sr}_{0,90}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	$\text{Ca}_{0,105}\text{Sr}_{0,895}\text{Cu}_{2,88}\text{Ti}_{3,82}\text{O}_{17,80}$	$\text{Ca}_{0,24}\text{Sr}_{0,76}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
$\text{SrCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	$\text{Sr}_1\text{Cu}_{2,55}\text{Ti}_{3,42}\text{O}_{21,43}$	$\text{SrCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

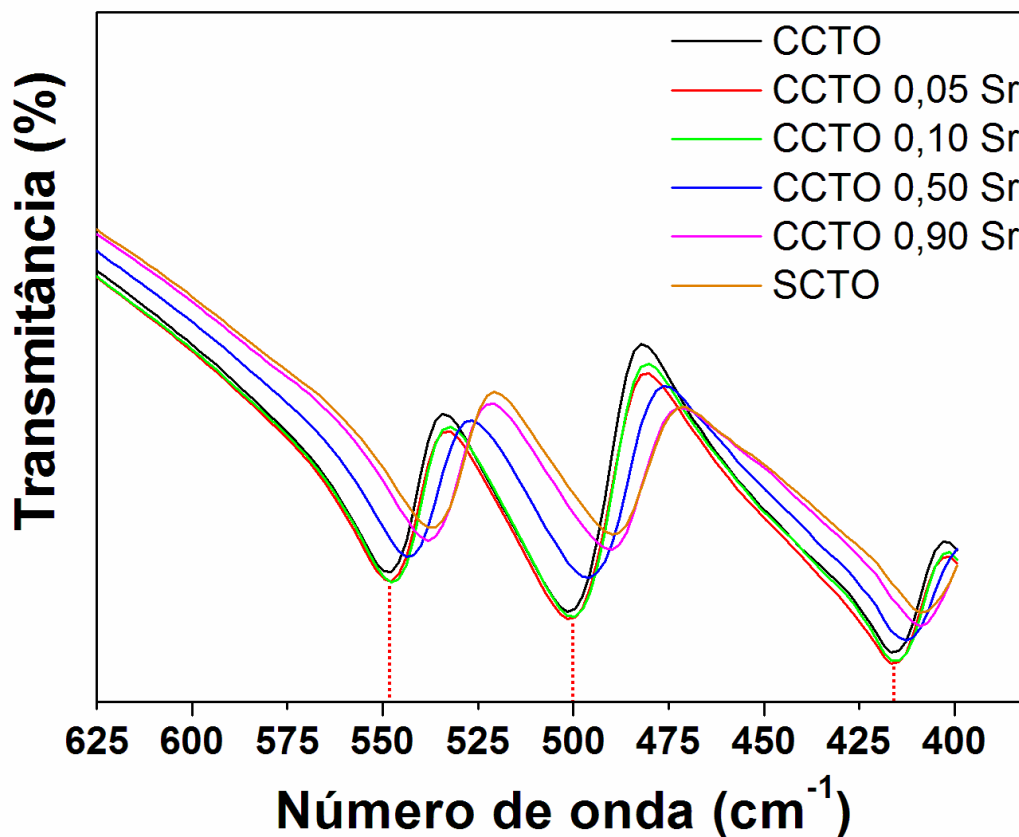
Nota-se que a substituição foi efetiva uma vez que os índices estequiométricos estão coerentes e próximos do teórico. Vale ressaltar que os índices do oxigênio estão destoantes para as medidas por EDS, pois o oxigênio é um elemento leve o qual não é detectado com confiabilidade pela técnica de EDS. Observa-se também uma pequena variação nos índices calculados pelo método de Rietveld para a substituição do Ca^{2+} pelo Sr^{2+} no sítio A. Este fato se deve à forma de cálculo utilizada neste método, isto é, este método leva em consideração as fases secundárias presentes na amostra para o cálculo do fator de ocupação de um determinado sítio, levando assim a um maior desvio no valor do fator de ocupação calculado quanto maior for à presença de fases secundárias na amostra.

5.4 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Os espectros obtidos pela técnica de espectroscopia de infravermelho são apresentados na Figura 17, onde nota-se a presença de três módulos vibracionais bem definidos a 548 cm^{-1} , 500 cm^{-1} e 415 cm^{-1} . Baseado em trabalhos da literatura [55-56], pode-se associar estes módulos vibracionais aos

módulos de vibração das ligações O-Ti-O nos octaedros TiO_6 de estruturas cristalinas do tipo perovskita.

Figura 17. Curvas de espectroscopia de infravermelho dos pós cerâmicos.



(Figura elaborada pelo autor)

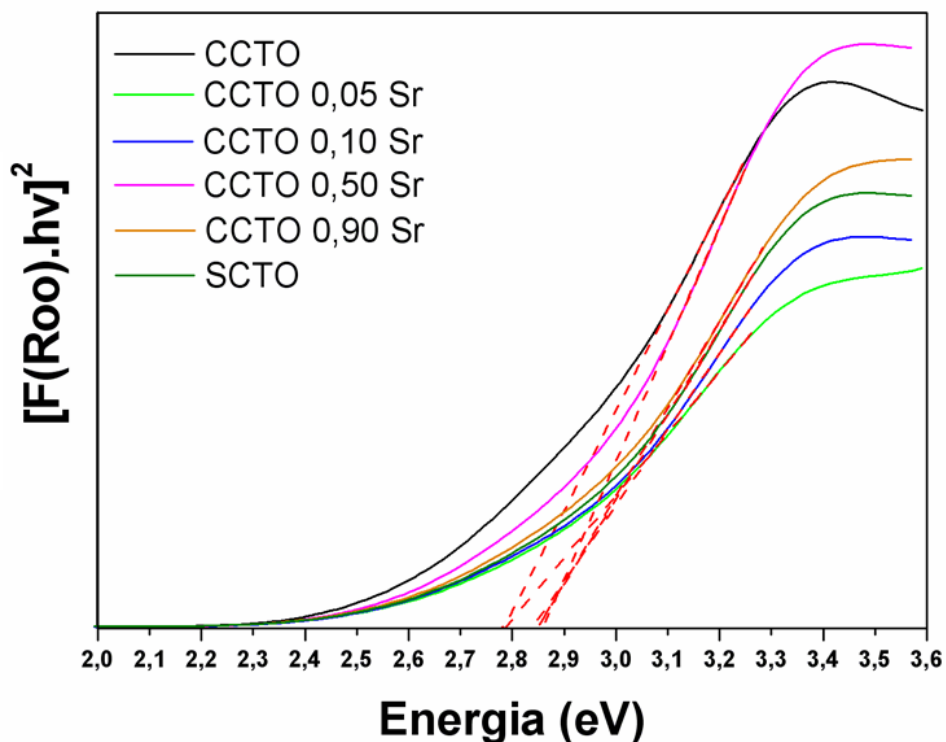
Nota-se que estes módulos vibracionais são deslocados para baixas frequências com o aumento da substituição do Ca^{2+} pelo Sr^{2+} . Este resultado está de acordo com os resultados obtidos por DRX, isto é, o aumento da substituição do Ca^{2+} pelo Sr^{2+} na fase perovskita provoca um aumento do tamanho da célula unitária, devido ao raio iônico do Sr^{2+} ser maior que o do Ca^{2+} em uma rede cristalina, levando assim a um aumento do volume da célula unitária e, conseqüentemente, a um relaxamento nas tensões dos octaedros de oxigênio da estrutura e aumento da distância de ligação O-Ti-O. Isto leva a um aumento do período de vibração, ou seja, diminuição a frequência de oscilação

das ligações e/ou dos octaedros TiO_6 na estrutura cristalina. Estes resultados corroboram os dados obtidos com DRX mostrando que as novas fases cristalinas formadas com a adição de estrôncio mantiveram a mesma estrutura cristalina do tipo perovskita, uma vez que apresentam os mesmo módulos de vibração da fase CCTO apenas deslocados para baixas frequências devido ao aumento do parâmetro de rede.

5.5 Espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis)

A espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis) é um método direto de calcular a banda de absorção de energia e de definir as propriedades ópticas de um material. Os espectros de absorbância vs. energia (eV) que são apresentados na Figura 18 foram calculados a partir da Equação 3 com $n = 1/2$ (para transições permitidas e diretas). Os resultados do *band gap* (E_{gap}), mostrado na Tabela 5, obtidos para as amostras $x = 0,00$ e $x = 0,05$ foram de 2,78 eV, enquanto as demais amostras variaram em torno de 2,85 eV. Sabe-se que a determinação do *band gap* pelo método de Kubelka-Munk depende do ajuste feito para realização da extrapolação linear para determinação do *band gap*, fato que pode levar a incerteza nos valores de *band gap* calculado dependendo do intervalo utilizado na realização da extrapolação. Assim, os valores de *band gap* extraídos nas amostras deste trabalho são muito semelhantes com o aumento da substituição dos átomos de Ca^{2+} pelos átomos de Sr^{2+} no sítio A, fato que leva a concluir que não houve mudança significativa no comportamento óptico das amostras com o aumento da substituição catiônica na estrutura cristalina, considerando a incerteza na primeira casa decimal.

Figura 18. Band gaps calculados a partir dos dados de espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis).



(Figura elaborada pelo autor)

Tabela 5. Valores dos band gaps dos pós cerâmicos.

Amostras	Band gap calculado (eV)
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	2,78
$\text{Ca}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	2,78
$\text{Ca}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	2,84
$\text{Ca}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	2,86
$\text{Ca}_{0,10}\text{Sr}_{0,90}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	2,85
$\text{SrCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	2,85

Comparando o *band gap* da literatura com o das amostras deste trabalho, CCTO e suas respectivas substituições de estrôncio, não houve divergência significativa, pois o valor de *band gap* relatado na literatura para o CCTO é de aproximadamente 2,88 eV [5]. Além disso, recentemente, Xiao et

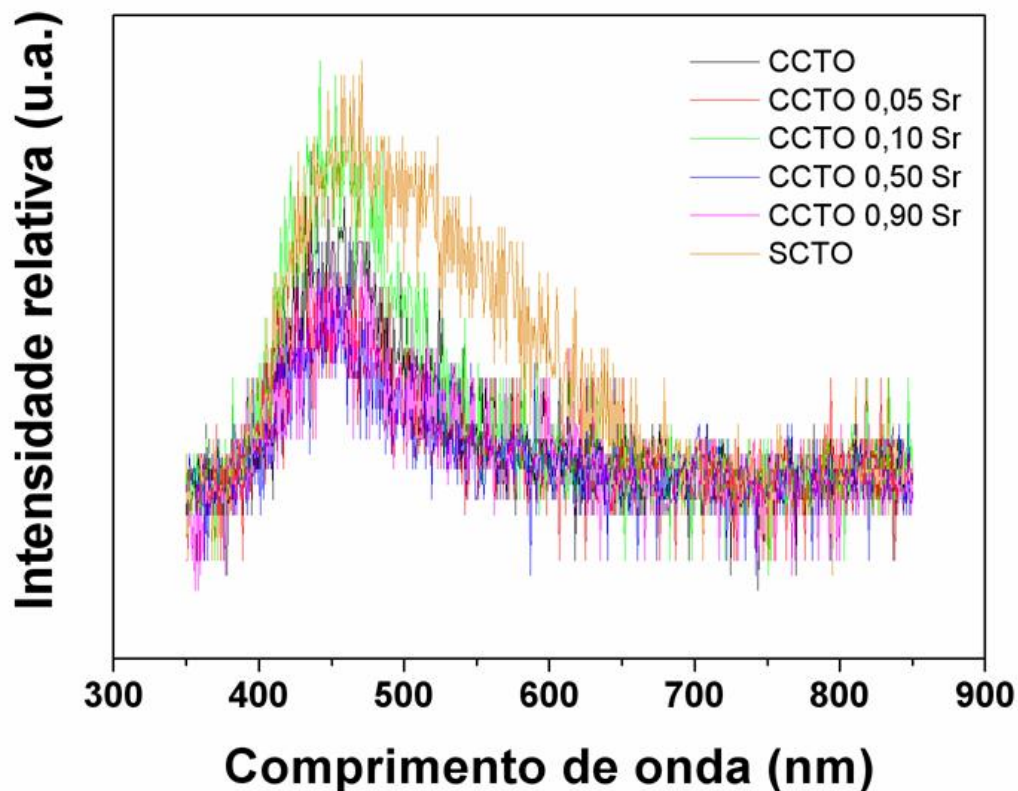
al. propuseram um modelo teórico para o *band gap* do CCTO, sugerindo que a banda de valência e condução do *band gap* está relacionado aos orbitais eletrônicos do cobre e titânio, respectivamente, tendo também uma contribuição proveniente da formação de vacâncias de oxigênio [57]. Dessa forma, os resultados obtidos neste trabalho corroboram o modelo teórico proposto por Xiao *et al.* [57], isto é, os resultados obtidos indicam que as bandas de absorção do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) seguem o modelo proposto para o CCTO, uma vez que não houve uma modificação significativa no *band gap* das amostras devido a modificação no sítio A, sendo a pequena variação observada nos valores de *band gap* diretamente relacionada a variação da concentração de vacâncias de oxigênio em cada amostra, como será discutido na seção 5.6.

5.6 Espectroscopia de fotoluminescência (PL)

O espectro de fotoluminescência foi obtido mediante a determinação da intensidade da radiação eletromagnética (fótons) emitida pelos pós-cerâmicos, após estes terem sido submetidos a uma excitação luminosa. Nota-se, na Figura 19, que todos os espectros apresentam uma banda larga de emissão no intervalo de 400-600 nm. Ao deconvoluir esta banda de emissão, Figura 20, se pode notar que em todos os espectros a primeira emissão, na região azul, neste intervalo de comprimento de onda é associada usualmente ao *band gap* e uma segunda emissão, na região verde, são associados usualmente à formação de vacâncias de oxigênio [6-7]. Pode-se notar ainda que uma pequena diferença na intensidade de emissão entre a amostra de SCTO e as demais, na Figura 19, pois a amostra de SCTO necessita de uma energia de reação superior às demais amostras, levando ao aumento no nível de ordem-

desordem do material [6-7]. Porém esta diferença nas intensidades entre as amostras é pouco significativa, uma vez que esta diferença está dentro do limite de detecção do equipamento.

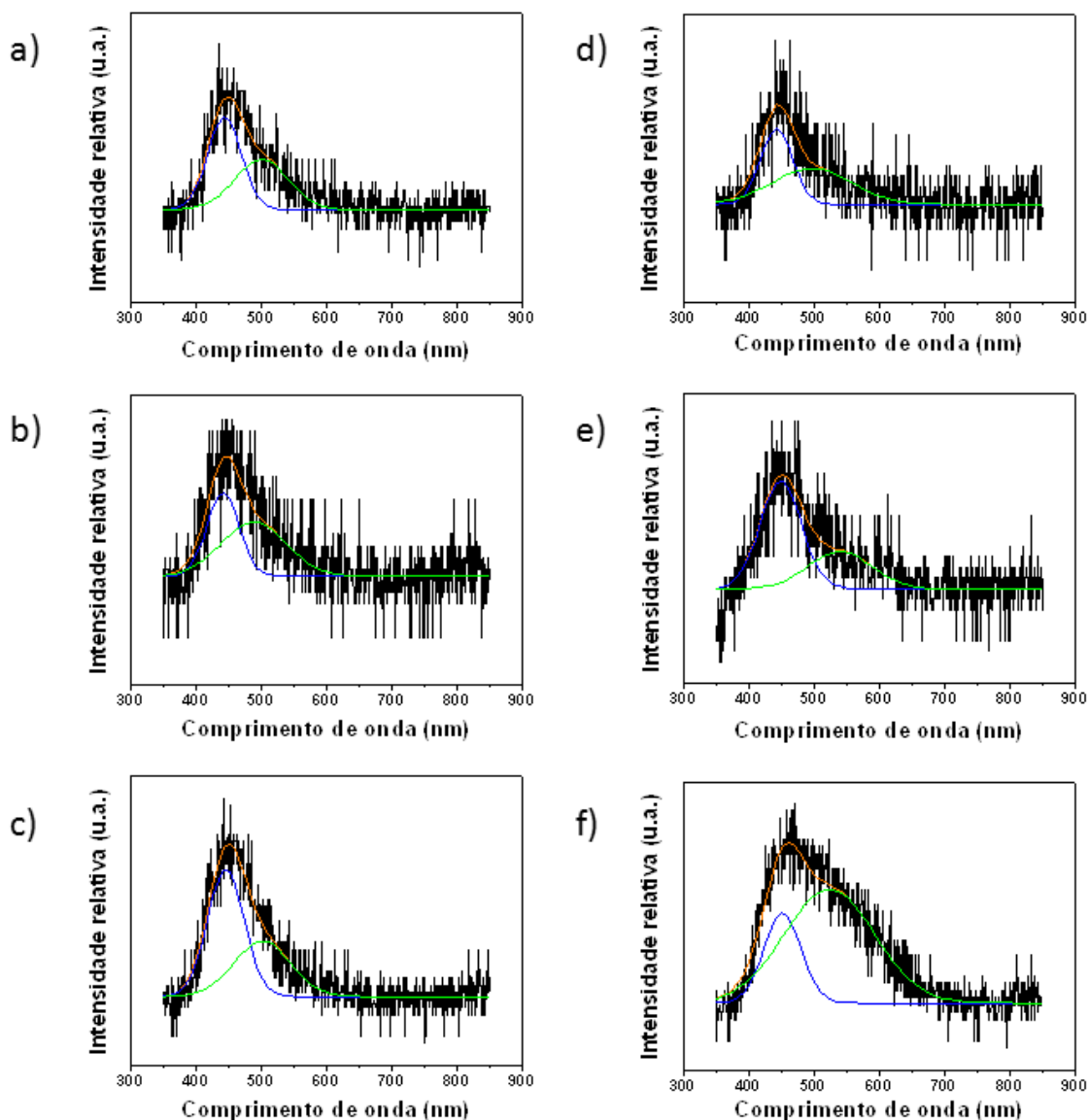
Figura 19. Espectros de fotoluminescência dos pós cerâmicos.



(Figura elaborada pelo autor)

Estes resultados concordam com os resultados de UV-Vis que mostram que todos os compostos produzidos neste trabalho possuem *band gaps* muito semelhantes que não se alteram significativamente com o aumento da substituição de átomos no sítio A, ou seja, era esperado que a propriedade luminescente do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) também não fosse relacionada ao sítio A deste sistema.

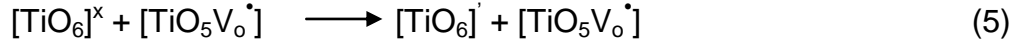
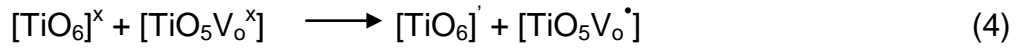
Figura 20. Deconvolução dos espectros de fotoluminescência dos pós cerâmicos a) CCTO, b) CCTO 0,05 Sr, c) CCTO 0,10 Sr, d) CCTO 0,50 Sr, e) CCTO 0,90 Sr e f) SCTO.



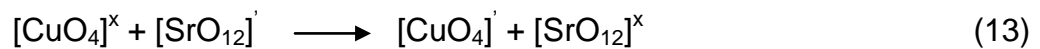
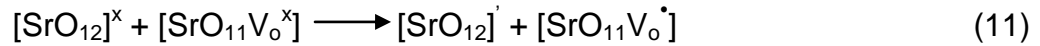
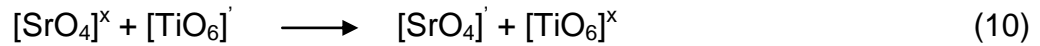
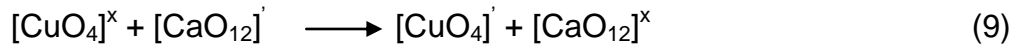
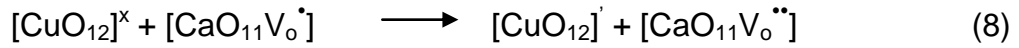
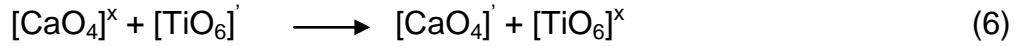
(Figura elaborada pelo autor)

Oliveira *et al.* propuseram um modelo de clusters formadores e modificadores baseado na formação de vacâncias de oxigênio para explicar o fenômeno de luminescência em pós à base de CCTO [35,58]. Este modelo, adaptado para a inclusão dos clusters de estrôncio, pode ajudar a entender a não correlação da propriedade luminescente do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com o sitio A desta perovskita. A notação de Kröger-Vink [59] foi utilizada para descrever a carga eletrônica das espécies catiônicas no sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Para os formadores de rede:



Para os modificadores de rede:



Pelo modelo proposto nota-se que a substituição dos ions Ca^{2+} pelo Sr^{2+} no sito A leva apenas à formação de clusters modificadores de estrôncio associados à formação de vacâncias de oxigênio. Isto explica a não correlação da intensidade luminescente com a substituição catiônica neste sistema de amostras e suportam a hipótese de que a pequena variação observada nos valores de *band gap* das amostras estudadas está diretamente relacionada à variação da concentração de vacâncias de oxigênio, como proposto pelo modelo de Xiao *et al.* [57]. Desta forma, os resultados obtidos neste trabalho

corroboram os resultados da literatura apontando para o fato de que as propriedades ópticas e luminescentes em pós à base de CCTO estão diretamente relacionados à formação de vacâncias de oxigênio e a alteração da concentração de íons cobre na rede cristalina desta fase, sendo que a substituição catiônica do sítio A tem pouca influência sobre estas propriedades ópticas.

6. CONCLUSÃO

Dos resultados obtidos neste trabalho se pode afirmar que o tratamento de calcinação para formação das fases desejadas do sistema sugerido deve ser realizado a temperaturas acima de 950°C. Além disso, os resultados de termogravimetria derivada (DTG) mostram o aparecimento de até três picos para as amostras com adição de Sr²⁺. Estes resultados indicam que a formação das fases cristalinas do sistema Ca_{1-x}Sr_xCu₃Ti₄O₁₂ deve ocorrer por um mecanismo de múltiplas reações ativadas a diferentes temperaturas de cristalização.

Todos os experimentos realizados neste trabalho mostram que a substituição do sitio A do sistema Ca_{1-x}Sr_xCu₃Ti₄O₁₂ (0,0 ≤ x ≤ 1,0) é válida uma vez que a utilização do método de Rietveld nos difratogramas comprovou a formação da fase perovskita seguido de um aumento gradual no parâmetro de rede. Este aumento no parâmetro de rede é suportado pelos dados de espectroscopia de infravermelho que indica três módulos vibracionais das ligações O-Ti-O deslocados para baixa frequência devido ao relaxamento dos octaedros na célula unitária.

Das análises das propriedades ópticas do sistema sugerido neste trabalho, pode-se afirmar que não houve mudança significativa no seu comportamento com o aumento da substituição do Ca²⁺ por Sr²⁺ na estrutura, pois não houve divergência notável nos *band gaps* e emissão fotoluminescente. Desta forma pode-se concluir que o comportamento óptico do sistema Ca_{1-x}Sr_xCu₃Ti₄O₁₂ não é regido pelo sitio A.

TRABALHOS FUTUROS

- Realizar análise de fotoluminescência nas amostras na forma de pó em atmosfera de oxigênio e atmosfera de nitrogênio para verificar possíveis mudanças no comportamento óptico;
- Conformação dos corpos cerâmicos mediante prensagem uniaxial e isostática e sinterização em forno convencional tubular para análise da resposta não - ôhmica e dielétrica.
- Medidas em corrente alternada (espectroscopia de impedância/dielétrica) para estudo do efeito da substituição proposta na resposta não – ôhmica e dielétrica.

REFERÊNCIAS

- 1 – SUBRAMANIAN, M. A.; LI, D.; DUAN, N.; REISNER, B. A.; SLEIGHT, A. W. High dielectric constant in $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ti_3FeO_{12}$ phases. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 151, n. 2, p. 323-325, 2000.
- 2 – CHUNG, S. Y.; KIM, I. D.; KANG, S. J. L. Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate. **Nature Materials**, v. 3, n. 11, p. 774-778, 2004.
- 3 – CALLISTER, W. D. J. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589 p.
- 4 – CLARKE, D. R. Varistor ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 3, p. 485-502, 1999.
- 5 – NING, T., CHEN, C., ZHOU, Y., LU, H., ZHANG, D., MING, H., YANG, G. Large optical nonlinearity in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ thin films. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 94, n. 3, p. 567-570, 2009.
- 6 – MILANEZ, J.; FIGUEIREDO, A. T.; LAZARO, S.; LONGO, V. M.; ERLO, R.; MASTERALO, V. R.; FRANCO, R. W. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A. The role of oxygen vacancy in the photoluminescence property at room temperature of the $CaTiO_3$. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 4, p. 043526/1-043526/7, 2009.

- 7 – FIGUEIREDO, A. T.; MILANEZ, J.; LAZARO, S.; LONGO, V. M.; MASTERALO, V. R.; VICENTE, F. S.; HERNANDES, H. C.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Relation between photoluminescence emission and local order-disorder in the CaTiO_3 lattice modifier. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 11, p. 111904/1-111904/3, 2007.
- 8 – HE, L. X.; NEATON, J. B.; COHEN, M. H.; VANDERBILT, D.; HOMES, C. C. Firstprinciples study of the structure and lattice dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Physical Review B**, v. 65, n. 21, p. 214112/1-214112/11, 2002.
- 9 – DESCHANVRES, A.; RAVEAU, B.; TOLLEMER, F. Substitution of copper for a divalent metal in perovskite-type titanates. **Bulletin de la Societe Chimique de France**, v. 11, p. 4077-4078, 1967.
- 10 – YANG, J.; SHEN, M. R.; FANG, L. The electrode/sample contact effects on the dielectric properties of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic. **Materials Letters**, v. 59, n. 29/30, p. 3990-3993, 2005.
- 11 – FELIX, A. A. **Propriedades multifuncionais do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: estudo dos mecanismos e suas aplicações**. 2013. 104f. Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista. Araraquara.
- 12 – LIU, Y.; WITHERS, R. L.; WEI, X. Y. Structurally frustrated relaxor ferroelectric behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Physical Review B**, v. 72, n. 13, p. 134104/1-134104/4, 2005.
- 13 – SHEPPARD, L. M. Advances in processing of ferroelectric thin films. **Ceramic Bulletin**, v. 71, n. 1, p. 85-95, 1992.

- 14 – RAMIREZ, A. P.; SUBRAMANIAN, M. A.; GARDEL, M.; BLUMBERG, G.; LI, D.; VOGT, T.; SHAPIRO, S. M. Giant dielectric constant response in a copper-titanate. **Solid State Communications**, v. 115, n. 5, p. 217-220, 2000.
- 15 – LIU, J. J., DUAN, C. G., YIN, W. G., MEI, W. N., SMITH, R. W., HARDY, J. R. Dielectric properties and Maxwell-Wagner relaxation of compounds $ACu_3Ti_4O_{12}$ ($A = Ca, Bi_{2/3}, Y_{2/3}, La_{2/3}$). **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 9, p. 093703/1-093703/5, 2005.
- 16 – SUBRAMANIAN, M. A., SLEIGHT, A. W. $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ru_4O_{12}$ perovskites: high dielectric constants and valence degeneracy. **Solid State Sciences**, v. 4, n. 3, p. 347, 2002.
- 17 – HOMES, C. C., VOGT, T., SHAPIRO, S. M., WAKIMOTO, S., SUBRAMANIAN, M. A., RAMIREZ, A. P. Charge transfer in the high dielectric constant materials $CaCu_3Ti_4O_{12}$ and $CdCu_3Ti_4O_{12}$. **Physical Review B**, v. 67, n. 9, p. 092106/1-092106/4, 2003.
- 18 – ZHU, Y., ZHENG, J. C., WU, L., FRENKEL, A. I., HANSON, J., NORTHRUP, P., KU, W. Nanoscale disorder in $CaCu_3Ti_4O_{12}$: A new route to the enhanced dielectric response. **Physical Review Letters**, v. 99, p. 037602/1-037602/4, 2007.
- 19 – RAMÍREZ, M.A., BUENO, P.R., TARARAM, R., CAVALHEIRO, A.A., LONGO, E., VARELA, J. A. Evaluation of the effect of the stoichiometric ratio of Ca/Cu on the electrical and microstructural properties of the $CaCu_3Ti_4O_{12}$ polycrystalline system. **Journal of Physics D-applied Physics**, v. 42, n. 18, p.8, 2009.

- 20 – SHUHUA, J., HAIPING, X., YUEPIN, Z. Effect of La-doping on the properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dielectric ceramics. **Ceramics International**, v. 35, n. 1, p. 309-313, 2009.
- 21 – LIANG, K-C., LIU, H.L., YANG, H.D., MEI, W.N., LING, D.C. Structural and optical studies of high dielectric constant $(\text{Na}_{0.5}\text{A}_{0.5})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (A = La and Bi). **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 27, p. 275238/1-275238/8, 2008.
- 22 – VANGCHANGYIA, S., YAMWONG, T., SWATSITANG, E., THONGBAI, P., MAENSIRI, S. Selectivity of doping ions to effectively improve dielectric and non-ohmic properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Ceramics International**, v. 39, n. 7, p. 8133-8139, 2013.
- 23 – SCHMIDT, R.; SINCLAIR, D. C.; Anomalous Increase of Dielectric Permittivity in Sr-Doped CCTO Ceramics $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.2$). **Chemical of Materials Communication**, v. 22, p. 6–8, 2010.
- 24 – WOODWARD, D. I.; WISE, P. L.; LEE, W. E.; REANEY, I. M. Space group symmetry of $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ determined using electron diffraction. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 18, n. 8, p. 2401-2408, 2006.
- 25 – XUE H., GUAN X., YU R., XIONG Z.. Dielectric properties and current–voltage nonlinear behavior of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 482, n.1-2, p. L14–L17, 2009.
- 26 – MOREIRA M. L. **Titanatos de alcalinos terrosos: a ordem associada à desordem**. 2010. 113f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

27 – LONGO, V.M.; CAVALCANTE, L.S.; ERLO, R.; MASTELARO, V.R.; DE FIGUEIREDO, A.T.; SAMBRANO, J.R.; DE LAZARO, S.; FREITAS, A.Z.; GOMES, L.; VIEIRA, N.D.; VARELA, J.A., LONGO, E. Strong violet-blue light photoluminescence emission at room temperature in SrZrO₃: Joint experimental and theoretical study. **Acta Materialia**, v. 56, n.10, p. 2191-2202, 2008.

28 – LAURETO, E.; DIAS, F. I.; DUARTE, J. L.; et al., A técnica de fotoluminescência aplicada à investigação de imperfeições estruturais em poços quânticos de materiais semicondutores. **Seminário: Ciências exatas e Tecnologia**, v.26, p. 23-38, 2005.

29 – BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. Berlin: Springer, 1994.

30 – KORZHIK, M. V. et al. Spectroscopy and Origin of Radiation Centers and Scintillation in PbWO₄ Single Crystals. **Physica Status Solidi A-Applied Research, Hoboken**, v. 154, p. 779-788, 1996.

31 – PARRA, R.; JOANNI, E.; ESPINOSA, J. W. M.; TARARAM. R.; CILENSE, M.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Photoluminescent CaCu₃Ti₄O₁₂-Based Thin Films Synthesized by a Sol-Gel Method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, p. 4162-4164, 2008.

32 – CAVALCANTE, L. S., GURGEL, M. F. C., PARIS, E. C., SIMÕES, A. Z., JOYA, M. R., VAREAL, J. A., PIZANI, P. S., LONGO, E. Combined experimental and theoretical investigations of the photoluminescent behavior of Ba(Ti,Zr)O₃ thin films. **Acta materialia**, v. 55, p. 6416-6426, 2007.

- 33 – CAVALCANTE, L. S., SIMÕES, A. Z., ESPINOSA, J. W. M., SANTOS, L. P. S., LONGO, E., VARELA, J. A., PIZANI, P. S. Study of structural evolution and photoluminescent properties at room temperature of $\text{Ca}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ powders. **Journal of alloy and compounds**, v. 464, p. 340-346, 2008.
- 34 – MARQUES, V. S., CAVALCANTE, L. S., SCZANCOSKI, J. C., VOLANTI, D. P., ESPINOSA, J. W. M., JOYA, M. R., SANTOS, M. R. M. C., PIZANI, P.S., VARELA, J. A., LONGO, E. Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of CaTiO_3 powders. **Solid State Sciences**, v. 10, n.8, p. 1056-1061, 2008.
- 35 – OLIVEIRA, L. H. **Influência dos íons Cu^{2+} nas propriedades ópticas dos pós de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ preparados por métodos químicos**. 2012. 101f. Tese de Doutorado em Química Inorgânica. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos.
- 36 – ANTONIASSI, J. L. **A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA**. 2010. 111f. Tese de Mestrado em Engenharia Mineral. Universidade de São Paulo. São Paulo.
- 37 – RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v.2 ,n. 2, p. 65–71, 1969.
- 38 – HALL, S.R., ALLEN, F.H, BROWN, I.D. The crystallographic information file (CIF): a new standard archive file for crystallography, **Acta Crystallography**, v. 47 n. 6, p. 655–685, 1991.
- 39 – YOUNG, R.A. **The Rietveld Method**. Oxford University Press, Oxford, England, 1993.

- 40 – CHEARY, R.W., COELHO, A.A., CLINE, J.P. Fundamental parameters line profilefitting in laboratory diffractometers, **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 109, n. 1, p. 1–25, 2004.
- 41 – COELHO, A.A. **Topas Academic V5**. Coelho Software. Brisbane Australia, 2012.
- 42 – YAMANAKA, T., HIRAI, N., KOMATSU, Y. Structure change of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ perovskite with composition and pressure. **American Mineralogist**, v. 87, p. 1183–1189, 2002.
- 43 – BAUR, W.H. Atomabstaende und Bindungswinkel im Rutil. **Naturwissenschaften**, v. 42, n. 10, p. 295–296, 1955.
- 44 – ASBRINK, S., WASKOWSKA, A. CuO: X-ray single-crystal structure determination at 196 K and room temperature. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 3 n. 42, p. 8173–8180, 1991.
- 45 – FOO, M.L., HUANG, Q., LYNN, J.W., LEE, W.-L., KLIMCZUK, T., HAGEMANN, I.S., ONG, N.P., CAVA, R.J. Synthesis, structure and physical properties of Ru ferrites: $\text{BaMRu}_5\text{O}_{11}$ (M = Li and Cu) and $\text{BaM}_2\text{Ru}_4\text{O}_{11}$ (M = Mn, Fe and Co). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, n. 2, p. 563–572, 2006.
- 46 – DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. 1 ed. Rio Grande do Sul: EDIPUCRS, 2007.
- 47 – KUBELKA P., MUNK-AUSSIG F. Ein Beitrag zur optik der farban striche. **Zeitschr Techn Physik**, v. 11, p. 593-601, 1931.

48 – SMITH, R. A. **Semiconductors**. 2 ed. London: Cambridge University Press, 1978.

49 – SHACKELFORD, J. F. **Comportamento óptico. Ciência dos Materiais**. 6 ed. Pearson, 2008. p 372-387.

50 – PADAM R.A., PIKA, J., ASHOK, K.G. Synthesis, characterization and dielectric properties of nanometersized barium strontium titanates prepared by the polymeric citrate precursor method. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, p. 415-423, 2002.

51 – LI, X. G., LV, Y.; MA, B. G.; WANG, W. Q.; JIAN, S. W. Decomposition kinetic characteristics of calcium carbonate containing organic acids by TGA. **Arabian Journal of Chemistry**, Artigo no prelo 2013.

52 – JESUS, L.M., SANTOS, J.C.A., SAMPAIO, D.V., BARBOSA, L.B., SILVA, R.S., M'PEKO, J.-C. Polymeric synthesis and conventional versus laser sintering of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ electroceramics: (micro)structures, phase development and dielectric properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 654, p482-490, 2016.

53 – PTÁČEK P., BARTONÍČKOVÁ E., ŠVEC J., OPRAVIL T., ŠOUKAL F. AND FRAJKOROVÁ F. The kinetics and mechanism of thermal decomposition of SrCO_3 polymorphs. **Cermics International**, v. 41, n. 1, p. 115-126, 2014.

54 – McCUSKER, L. B., VON DREELE, R. B., COX, D. E., LOUER, D., SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 36-50. 1999.

- 55 – MUSIC, S., GOTIC, M., IVANDA, M., POPOVIC, S., TURKOVIC, A., TROJKO, R., SEKULIC, A., FURIC, K. Chemical and microstructural properties of TiO₂ synthesized by sol–gel procedure. **Materials Science and Engineering B**, v. 47, p. 33-40, 1997.
- 56 – MISHRA, P., KUMAR, P. Structural, dielectric and optical properties of [(BZT–BCT)-(epoxy-CCTO)] composites. **Ceramics International**, v. 41, p. 2727–2734, 2015.
- 57 – XIAO, H. B.; YANG, C. P.; HUANG, C.; XU, L. F.; SHI, D. W.; MARCHENKOV, V. V.; MEDVEDEVA, I. V.; BARNER, K. Influence of oxygen vacancy on the electronic structure of CaCu₃Ti₄O₁₂ and its deep-level vacancy trap states by first-principle calculation, **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 6, p. 063713/1-063713/8, 2012.
- 58 – OLIVEIRA, L. H., PARIS, E.C., AVANSI, W., RAMIREZ, M.A., MASTELARO, V.R., LONGO, E., VARELA, J.A. Correlation between photoluminescence and structural defects in Ca_{1+x}Cu_{3-x}Ti₄O₁₂ systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, p. 209-217, 2013.
- 59 – KRÖGER, F. A., VINK, H. J. Relations between the concentrations of imperfections in solids. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 5, n. 3, p. 208–23, 1958.